

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

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

N° d'ordre :48/DS/2020

Série :04/phy/2020

THESE PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE  
DOCTORAT EN SCIENCES EN PHYSIQUE  
SPECIALITE : Sciences des Matériaux

Thème

**Elaboration et étude des propriétés des couches  
minces d'oxydes et de nanocomposites à base de  
 $TiO_2$**

Par :

***FARIDA MEDJALDI***

SOUTENU LE :03/10/2020

**Devant le jury :**

<b>Président</b>	: K. MIROUH	Prof.	Université Frères Mentouri Constantine 1
<b>Rapporteur</b>	: A. BOUABELLOU	Prof.	Université Frères Mentouri Constantine 1
<b>Examineurs</b>	: G. TELLOUCHE	MC(A).	Université Sétif 1
	F. HANINI	MC(A).	Université Tébessa
	S. ABED	MC(A).	Ecole Normale Supérieure Constantine

---

## ***Remerciements***

---

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

Mes remerciements vont en premier lieu à Allah le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant toutes ces longues années.

Je tiens particulièrement à exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur Abderrahmane Bouabellou, Directeur du Laboratoire LCMI de l'Université Frères Mentouri Constantine 1, pour avoir dirigé cette thèse. Je le remercie pour sa gentillesse, sa disponibilité, son dévouement exemplaire, le temps qu'il m'a consacré, ses compétences et pour ses précieux conseils.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur Kamel Mirouh, de l'Université Frères Mentouri Constantine 1, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse de doctorat.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Faouzi Hanini, Maitre de Conférences A à l'Université de Tébessa, à Madame Gamra Tellouche, Maitre de Conférences A à l'Université de Sétif 1, et à Madame Sihem Abed, Maitre de Conférences A à l'Ecole Normale Supérieure de Constantine, pour avoir accepté d'examiner ce travail et participer au jury de ma thèse.

Mes remerciements vont également aux docteurs Adel Taabouche, Laboratoire LCMI, et Yassine Bouachiba, Ecole Nationale Polytechnique Constantine, pour leur aide précieuse, leurs encouragements et implication entière dans la préparation de cette thèse.

J'adresse mes vifs remerciements aux personnels du Laboratoire de Physique Fondamentale et Appliquée de l'Université de Blida pour les observations par microscopie électronique MEB.

Mes remerciements vont également à Monsieur R. Chtourou, Directeur du Laboratoire des Nanomatériaux et des Systèmes d'Energie Renouvelable du Centre de Recherche de Technologie de l'Energie à Borj-Cedria (Tunisie), pour les analyses photoélectrochimiques et de photoluminescence.

Enfin, je ne saurai oublier de remercier tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont aidée durant la réalisation de ce travail.

---

## ***Dédicaces***

---

*Je dédie ce travail à :*

*A mon père et à ma très chère mère pour leurs affections et leur amour*

*Et que dieu les garde et les protège*

*A mon cher mari. Il a été ma source de soutien. La confiance qu'il m'offre m'a donné  
beaucoup de forces.*

*A mes petits enfants sadjed et rinad*

*A Mes sœurs et Mes frères*

*A Mes amies et collègues*

*A tous ceux qui sont dans mon cœur.*

# Table des matières

---

<b>Introduction générale.....</b>	<b>2</b>
-----------------------------------	----------

---

## **Chapitre I : Bibliographique et généralité**

---

<b>I.1 Principales caractéristiques du dioxyde de titane.....</b>	<b>5</b>
I.1.1 Récit et développement du TiO <sub>2</sub> .....	5
I.1.2 Propriétés structurales.....	6
I.1.3 Stabilité thermodynamique des phases cristallines de TiO <sub>2</sub> .....	8
I.1.4 Propriétés électroniques et optiques phases cristallines de TiO <sub>2</sub> .....	9
<b>I.2 Modifications de TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>11</b>
I.2.1 Dopage du dioxyde de titane.....	11
I.2.2 le Couplage des semiconducteurs (Nanocomposites des oxydes).....	12
I.2.2.1 Les nanocomposites TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub> .....	14
I.2.3 Quelques propriétés de dioxyde d'étain SnO <sub>2</sub> .....	15
<b>I.3 Applications de TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>16</b>
I.3.1 La photocatalyse hétérogène du TiO <sub>2</sub> .....	17
I.3.2 Effets des nanocomposites TiO <sub>2</sub> :SnO <sub>2</sub> sur l'activité photocatalytique.....	25
I.3.3 Application dioxyde de titane comme capteur de gaz.....	28
I.3.4 Application de TiO <sub>2</sub> dans l'optique : Guides d'ondes.....	29

---

## **Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces à base de TiO<sub>2</sub>**

---

<b>II.1 Le procédé sol-gel.....</b>	<b>31</b>
II.1.1 Principe général.....	31
II.1.2 Mécanismes réactionnels.....	32
II.1.3 transition sol-gel.....	33

II.1.4 dépôt des couches minces par procédé sol-gel.....	34
II.1.4.1 techniques de dépôt en solution.....	34
a) Certrifugation (spin-coating).....	34
b) Trempage-retrait(dip-coating).....	35
II.1.4.2 Choix des substrats.....	38
II.1.4.3 Densification des couches minces.....	38
a) Le séchage des couches minces.....	38
b) Le recuit thermique.....	39
II.1.5 Potentiels et limitations du procédé.....	40
II.1.6 Protocole expérimental.....	41
II.1.6.1 Préparation des solutions et nettoyage des substrats.....	41
II.1.6.1.1 Synthèse de l'oxyde de titane.....	42
a) Tétraisopropoxyde.....	42
b) n-butoxyde.....	43
II.1.6.1.2 Synthèse de l'oxyde SnO <sub>2</sub> .....	44
II.1.6.1.3 Synthèse des oxydes mixtes.....	45
II.1.6.2 le dépôt du film par le procédé de "dip-coating".....	45
II.1.6.3 Séchage et traitement thermique.....	46
<b>II.2 Caractérisations physiques.....</b>	<b>47</b>
II.2.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	47
II.2.2 La spectroscopie Raman.....	48
II.2.3 Spectroscopie des lignes noires: coupleur à prisme (m-lines).....	53
II.2.4 Microscopie électronique à balayage.....	55
II.2.5 Microscope à force atomique.....	56
II.2.6 La Photoluminescence.....	57
II.2.7. La spectroscopie UV-Visible.....	58

---

## CHAPITRE III : Résultats et Discussions

---

<b>III. 1. L'oxyde simple TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>61</b>
<b>III.1.1. Effet de la nature de précurseur.....</b>	<b>61</b>

III.1.1.1. Propriétés structurales.....	61
a) Diffraction des rayons X.....	61
b) Analyse $\mu$ -Raman.....	62
III.1.1.2. Propriétés optiques.....	63
a) Transmittance.....	63
b) Gap optique.....	64
III.1.1.3. Analyse par spectroscopie des lignes noires (guidage optique).....	65
III.1.1.4. Observation AFM.....	67
<b>III.1.2. Effet du nombre de couches.....</b>	<b>69</b>
III.1. 2.1. Propriétés structurales.....	69
a) Diffraction des Rayons X.....	69
b) Analyse $\mu$ -Raman.....	70
III.1.2.2. Guidage optique.....	72
III.1.1.1. Propriétés optique.....	74
a) Transmittance.....	74
b) gap optique.....	75
<b>III.2. L'oxyde simple SnO<sub>2</sub>.....</b>	<b>77</b>
III.2.1. Propriétés structurales.....	77
a) Diffraction des rayons X.....	77
b) Analyse $\mu$ -Raman.....	78
III.2.2. Propriétés optique.....	80
<b>III.3. Les nanocomposites TiO<sub>2</sub> :SnO<sub>2</sub>.....</b>	<b>81</b>
III.3.1. propriétés structurales.....	81
a) Analyse $\mu$ -Raman.....	81
III.3.2.Observations MEB.....	82
III.3.4. Guidage optique.....	83
III.3.3. Analyse UV-Visible.....	87
III.3.5. Analyse Photoluminescence (PL).....	90
III.3.6. Capteurs optique de gaz de système TiO <sub>2</sub> :SnO <sub>2</sub> .....	92

---

## CHAPITRE IV : Application Photocatalytiques

---

<b>IV.1. Evolution de l'activité photocatalytique.....</b>	<b>96</b>
IV.1.1. Photoréacteur et sources d'irradiation.....	96
IV.1.2. Protocole expérimental.....	96
IV.1.3. Méthode d'analyse/Méthode de quantification.....	98
IV.1.4. Testes photocatalytiques des matériaux étudiés.....	99
<b>IV.2. Propriétés photo-électrochimiques.....</b>	<b>104</b>
IV.2.1. Définition.....	104
IV.2.1. Montage photo-électrochimique.....	105
IV.2.2. Mesures photo-électrochimiques.....	105
IV.2.3. Evolution du photocourant avec le temps.....	107
IV.2.4. Recherche bibliographique sur la densité de photocourant de systèmes à bas d'oxydes TiO <sub>2</sub> : SnO <sub>2</sub> .....	110
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>112</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>116</b>

---

# Introduction générale

## Introduction générale

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est l'un des oxydes conducteurs transparents (TCO) les plus utilisés dans différentes applications technologiques. Cet oxyde suscite durant ces dernières décennies un intérêt avéré pour sa préparation sous forme de couches minces en raison de ses avantages considérables. Le dioxyde de titane est un matériau non toxique, caractérisé par une grande stabilité chimique et mécanique. De plus, le  $\text{TiO}_2$  possède d'excellentes propriétés ce qui lui a valu un grand intérêt de la part de la communauté scientifique. Il possède un indice de réfraction élevé et une grande transmission optique dans le domaine de la lumière visible. De ce fait, il est utilisé dans différents domaines d'applications tels que la photo-catalyse, les capteurs de gaz, les revêtements antireflets, les guides d'ondes optiques.

Parmi les oxydes importants du point de vue applications se trouve aussi l'oxyde d'étain, qui fait partie des matériaux semi-conducteurs ayant à la fois des propriétés optiques, chimiques et électriques intéressantes. Il est ainsi considéré comme un matériau très prometteur dans une large gamme d'applications allant de l'optoélectronique à l'électromécanique en passant par les détecteurs de gaz.

Afin de mieux exploiter les propriétés physiques de ces matériaux, une bonne stratégie est de coupler ces deux oxydes pour former un nanocomposite de  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ . Les recherches ont prouvé que l'utilisation du  $\text{TiO}_2$  nanocristallin couplé avec le  $\text{SnO}_2$  nanométrique pourrait améliorer leur efficacité photocatalytique en raison de l'effet synergique sur les propriétés photocatalytiques. En outre, les nanocomposites  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  ont une forte interaction physique et chimique avec les espèces adsorbées et par conséquent ces nanocomposites ont de nombreuses applications en tant que matériaux de détection de gaz, des films antistatiques, des dispositifs à ondes acoustiques de surface, des catalyseurs et des revêtements anti réfléchissants dans les cellules solaires.

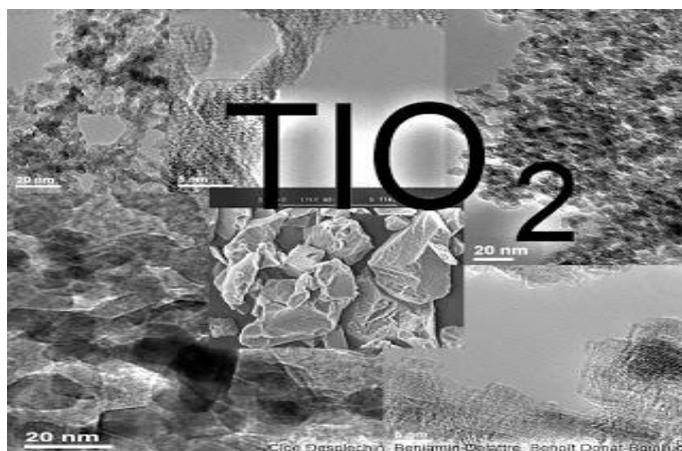
Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat donné. Ces méthodes ont leurs caractéristiques propres et elles sont réparties en méthodes physiques (évaporation sous vide, ablation laser, pulvérisation cathodique) et en méthodes chimiques (spray pyrolyse, CVD, sol-gel). Parmi ces techniques, le procédé sol-gel est l'une des méthodes les plus simples et les plus performantes en termes de qualité des couches et de son

coût de revient. La technique sol-gel a été utilisée pour réaliser des revêtements optiques pour la première fois il y a environ 50 ans et a attiré plus d'attention au cours de la dernière décennie grâce à l'amélioration pratique des procédés.

En plus de l'introduction, de la conclusion et les références, le manuscrit est présenté sous forme de quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique riche est réalisée sur les matériaux étudiés dans le cadre de ce travail de thèse,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  et nanocomposites  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ , et leurs nombreuses applications.

Le deuxième chapitre décrit la technique utilisée pour le dépôt des couches minces de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  et de nanocomposites  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ , ainsi que les différentes étapes expérimentales suivies durant l'élaboration. Les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des films minces soumis à l'étude, en l'occurrence la diffraction des rayons X (DRX), les microscopies d'électron (MEB) et de force atomique (AFM), les spectroscopies Raman et des lignes noires, la spectrophotométrie UV-visible et la photoluminescence y sont succinctement présentées. Les résultats de l'étude structurale, microstructurale et optique associés aux échantillons ainsi que leur interprétation font l'objet du contenu du troisième chapitre. Dans le quatrième et dernier chapitre, nous illustrons l'évolution de l'activité photocatalytique des différents échantillons,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  et nanocomposites  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  en couches minces, à travers l'étude de la photodégradation du bleu de méthylène (BM) sous irradiation UV. Aussi, l'étude des propriétés photoélectrochimiques des échantillons, réalisée en utilisant une cellule simple à trois électrodes, y est présentée.



---

# CHAPITRE I :

# ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET

# GENERALITES

---

## I.1 Principales caractéristiques du dioxyde de titane

### I.1.1 Récit et développement du TiO<sub>2</sub>

Actuellement, le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus utilisé dans de nombreux secteurs de l'industrie tels que l'automobile, l'alimentaire, la cosmétique...etc Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) c'est un composé très inerte qui est extrait à partir des minerais par un procédé utilisant des chlorures ou par des traitements à l'acide sulfurique [1]. A l'état pur, c'est un solide cristallin incolore. Comme d'autres oxydes, il est stable, non volatil, insoluble dans l'eau et les solvants organiques n'est soluble que dans de l'acide sulfurique concentré, et a été rendu réfractaire par calcination à haute température.

Le dioxyde de titane appartient à la famille chimique des oxydes des métaux de transition. Il est produit industriellement depuis le 20<sup>ème</sup> siècle comme pigment pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plomb, très toxiques. Il a un indice de réfraction particulièrement élevé, il présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion très élevé. Par ailleurs, le dioxyde de titane absorbe fortement la lumière UV. Cette propriété motive son utilisation actuelle comme éléments entrant dans la constitution des crèmes solaires à haut indice de protection (particules de rutile) [2,3]. A l'heure actuelle, il sert aussi de catalyseur pour l'industrie chimique [4]. Il est également utilisé pour des revêtements antireflets dans des cellules solaires en silicium ainsi que dans de nombreux films minces développés pour des dispositifs optiques [5]. Le TiO<sub>2</sub> est utilisé avec succès pour des applications à la détection de gaz en raison de la forte dépendance de sa conductivité électrique en fonction de la composition du gaz ambiant, ce qui permet de détecter d'infimes quantités d'éléments gazeux [6].

En 2014, la consommation mondiale de dioxyde de titane atteint 5,5 millions de tonnes, soit plus du double de ce qu'elle était en 1980 (2,1 millions de tonnes environ).

Finalement, de nombreuses recherches sont menées sur ses propriétés photo-induites, visant à des applications dans les domaines de l'écologie (dépollution, autonettoyage, photobiocide). La dépollution ou encore l'autonettoyage reposent sur les propriétés photocatalytiques et photohydrophiles du dioxyde de titane sous rayonnement ultraviolet (*UV*). L'anatase est en particulier considéré comme l'oxyde semiconducteur présentant la plus forte activité photocatalytique et le meilleur rendement quantique (rapport du taux de réaction en mole par seconde sur le flux photonique efficace en photons par seconde) [7,8]. Les propriétés photo-induites du TiO<sub>2</sub> concernent aussi le domaine de l'énergie propre via la production d'hydrogène par

dissociation photocatalytique des molécules d'eau et la production d'électricité dans des cellules photovoltaïques ou dans des piles à combustible [9-11]. Ainsi, des recherches dans de différents domaines sont consacrées à l'oxyde de titane sous ses diverses formes telles que cristaux, céramiques et couches minces.

### I.1.2 Propriétés structurales

Le  $\text{TiO}_2$  est un matériau semi-conducteur qui présente naturellement différentes phases cristallographiques, dont les plus connues sont le rutile, l'anatase et la brookite. Il est également possible, à haute pression, d'obtenir un grand nombre de formes de  $\text{TiO}_2$  qui peuvent présenter une non-stoechiométrie en oxygène de type ( $\text{TiO}_{2-x}$ ).

Le rutile est la structure la plus connue et la plus étudiée, il est aussi la phase la plus stable thermodynamiquement de l'oxyde de titane. La maille élémentaire de la phase est de symétrie tétragonale où chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti-O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å).

L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets. Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue) **figure I.1 (a)** [12]. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions, plutôt c'est la forme la plus dense de  $\text{TiO}_2$  quand la taille des nano particules dépasse 35 nm [13]. Lorsqu'il est stoechiométrique, le  $\text{TiO}_2$  rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3.02 eV. Dans certaines conditions, des défauts ponctuels se présentent soit sous la forme d'ions de titane interstitiels (défauts majoritaires en cas de faible sous-stoechiométrie), soit sous la forme de lacunes d'oxygène qui sont créées, ce qui rend l'oxyde semi-conducteur de type n [14].

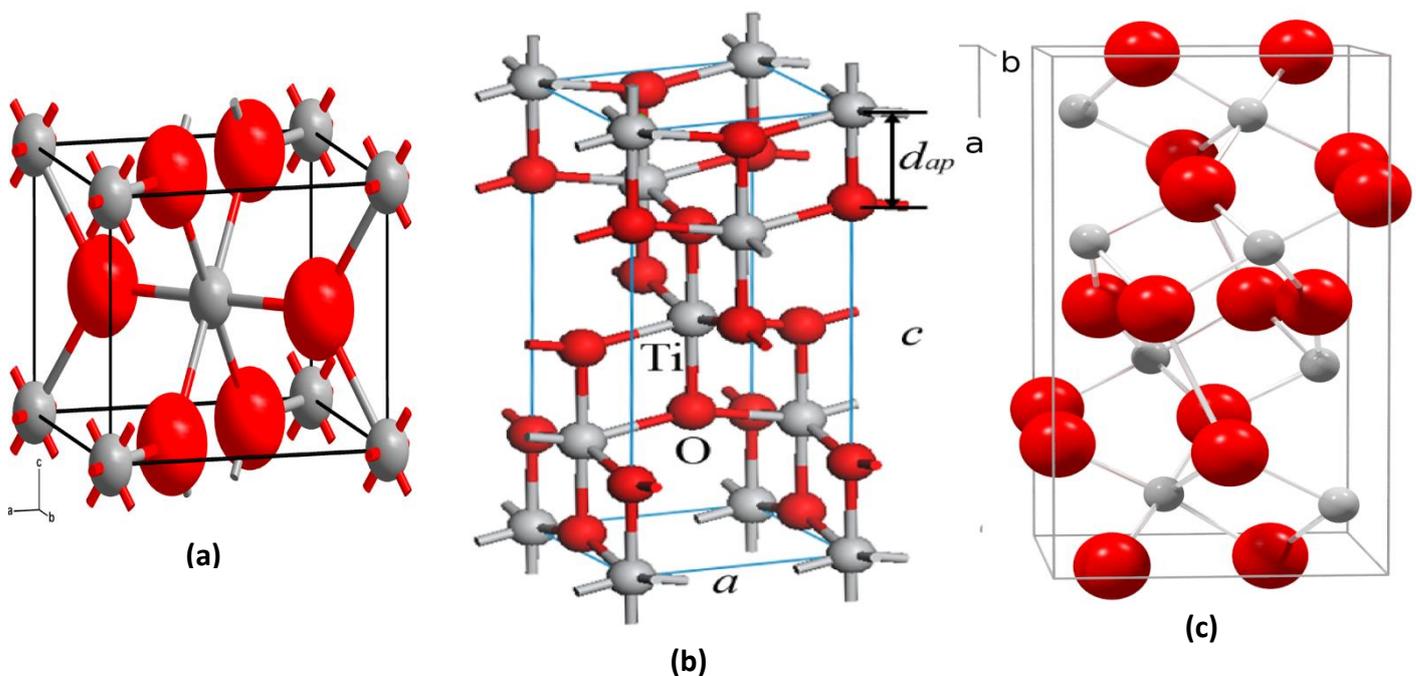
La maille élémentaire de la phase anatase est également tétragonale, mais la structure de cette phase est plus complexe que celle de la phase rutile **figure I.1(b)** [15]. Les distances interatomiques dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport toujours au rutile : quatre liaisons quasi équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue.

L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,23 eV [16,17]. Cette structure est généralement formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore du brookite. En tant que matériau massif, l'anatase se transforme

de façon irréversible en rutile à une température d'environ 820°C [18]. Par contre, dans les films mince la température de transformation est différente, car elle est dépendante de la méthode de synthèse utilisée et même des conditions de l'expérience et des produits qui peuvent y être introduire. Par exemple pour la méthode Sol-Gel, généralement la transformation se produit à partir de 700 °C jusqu'à 1000°C [20]. L'anatase partage presque les mêmes propriétés que le rutile tel que la dureté et la densité. De plus on peut aussi le considérer comme un semi conducteur de type n [19].

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe **figure I.1(c)** [21]. Bien que les distances soient similaires aux autres structures, elle se forme à des températures plus basses que celle du rutile.

Dans la nature le rutile est le plus connu, tandis que le brookite est peu abondant. En effet, parmi les phases de TiO<sub>2</sub> les structures de l'anatase et le rutile ont été obtenues en utilisant différentes méthodes et leurs propriétés ont été largement étudiées, mais les travaux concernant la préparation de brookite pur et d'étudié ses propriétés sont limités [22,23]. Le brookite est une phase métastable, donc il est difficile de préparer le brookite pur sous les conditions de laboratoire, mais il est possible de le retrouver comme une phase secondaire avec l'anatase et le rutile [24].



**Figure I.1** : les structures cristallines du TiO<sub>2</sub> rutile (a), anatase (b) et brookite (c).

On peut trouver quelques propriétés de trois structures de TiO<sub>2</sub> dans le **tableau I.1** :

**Tableau I.1** : Quelques propriétés de différentes structures cristallines de TiO<sub>2</sub> (rutile, anatase, brookite) [16, 25, 26,27].

Phase cristalline	Rutile	Anatase	brookite
Système	Tétraogonal	Tétraogonal	Orthorhombique
Les paramètres de maille (Å°)	a=b=4.587 c=2.954	a=b=3.782 c=9.502	a=5.4558, b=9.1819 ; c=5.1429
La densité (g.cm <sup>-3</sup> )	4.20 à 5.60	3.82 à 3.97	4.17
La masse moléculaire	79.9	79.9	79.9
Dureté (échelle de Mohs)	6.0 à 6.5	5.5 à 6.0	5.5 à 6.0
Coordinance : Z	2	Z 4	8
La liaison Ti-O (en Å°)		1.933 à 1.978	1.9
Température de fusion (°C)	1830 à 1850	1830	1825
Indice de réfraction λ=600 nm.	⊥axe C : 2.60, // axe C : 2.89	⊥ axe C : 2.55, // axe C : 2.48	// axes a ou b : 2.57, // axe C : 2.69

### I.1.3 Stabilité thermodynamique des phases cristallines de TiO<sub>2</sub>

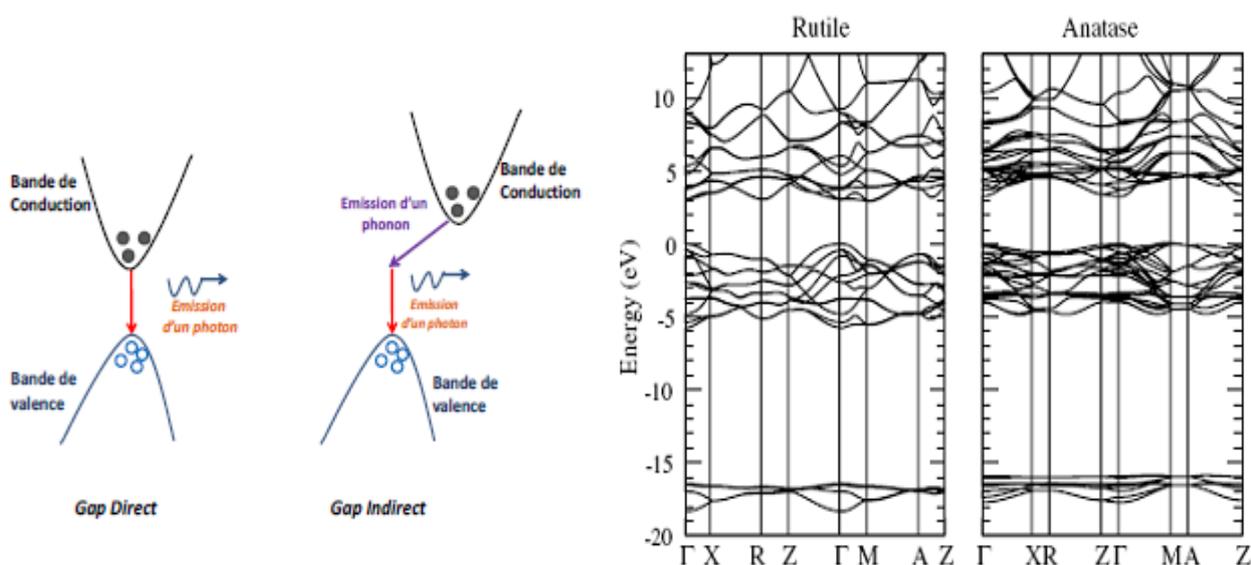
L'anatase et le rutile sont les principales formes cristallographiques du TiO<sub>2</sub>. La transformation de la phase anatase en rutile a été largement étudiée pour explorer les propriétés mécaniques, mais aussi pour examiner les propriétés de ces deux phases dans les domaines de la photocatalyse, la catalyse et l'électronique. L'anatase est une phase stable et sa transformation en rutile à température ambiante est très lente, voire non réalisable [28]. Cette transformation de phase est accélérée quand la température et la pression augmentent ; elle est aussi influencée par plusieurs facteurs, comme le degré de cristallinité, les défauts de surface et la taille des particules, la présence de gaz réactifs ou la méthode de synthèse [29], [30], [31]. Le contrôle de la transition séquentielle entre les phases allotropiques est encore un

sujet d'étude. Il est établi que la transition de phase commence aux joints de grains. La taille des grains de chaque côté de l'interface joue donc un rôle important. Kim et al. [32] ont étudié l'influence de la taille des cristallites sur la température de la transition anatase-rutile : plus la taille est faible, plus la température de transformation est basse. Gibb et al. [33] ont aussi montré que la vitesse de transformation anatase rutile est d'autant plus grande que la taille des cristaux est faible.

Basée sur la différence d'énergie de surface entre anatase et rutile, la nucléation du rutile peut atteindre une limite (barrière) thermodynamique. A basse température, l'anatase se forme lorsque la taille des germes est inférieure à 14 nm car il n'y a pas de force motrice pour les convertir en rutile. L'anatase, bien que métastable, peut subsister même lorsque la taille de grain favorable à la formation du rutile est dépassée, car la température est trop basse pour que la transformation de phase se produise (limite cinétique). Au-delà de 700°C la vitesse de la transformation anatase - rutile est suffisamment grande pour produire des films constitués entièrement de rutile.

#### I.1.4 Propriétés électroniques et optiques

Selon la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur: Diagramme E (Energie) - k (Vecteur d'onde), la structure électronique de bandes diffère d'une phase à une autre pour le dioxyde de titane. En effet, la bande interdite (band gap) peut être « indirect » c'est-à-dire que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes du vecteur k (**figure I.2**) ou « direct » lorsque les deux valeurs sont voisines du vecteur d'onde k sur le diagramme E(k). La bande de valence est constituée des états p de l'oxygène, et la bande de conduction des états d du titane. Ainsi, le dioxyde de titane sous sa forme anatase a une bande interdite de 3,26 eV (380 nm), sous sa forme rutile la bande interdite est de 3,05 eV (407 nm) et enfin sa forme brookite avec une bande interdite de 3,14 eV (395 nm). Le **tableau I.2** présente quelques propriétés physiques des trois variétés cristallines de dioxyde de titane.



**Figure I.2 :** Structure de bandes calculées du rutile et de l'anatase (droite) et illustration des différents types de bandes interdites (gauche) [34].

**Tableau I.2:** Principales caractéristiques optiques des trois variétés cristallines de TiO<sub>2</sub>

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Indice de réfraction	2,61 – 2,89	2,48 – 2,56	2,58 – 2,70
E <sub>g</sub> (eV)	3,02	3,30	3,10
Constante diélectrique	110	55	78

Comme tout cristal, le dioxyde de titane peut être contaminé par des impuretés, principalement le calcium. Ce dernier perturbe la reconstruction des surfaces terminales. Cependant, ce sont les défauts intrinsèques de TiO<sub>2</sub> qui sont les plus intéressants pour comprendre ses propriétés. Ils se retrouvent aussi bien en surface que dans le volume et sont généralement créés lors d'un chauffage à haute température du matériau. On en rencontre plusieurs types : atomes de titane interstitiels, lacunes d'oxygène, défauts linéaires ou bien des plans de cisaillement. Les lacunes d'oxygène perturbent fortement les propriétés électroniques. En diminuant le band gap, elles donnent à TiO<sub>2</sub> une couleur bleutée [35].

- **Atomes d'oxygène** : Lorsqu'un atome est voisin immédiat d'une lacune d'oxygène, il peut diffuser et occuper ce site libre. A son tour, un nouvel atome peut agir de même, et ainsi de suite. La mobilité des atomes d'oxygène peut donc être vue comme une migration des lacunes.

- **Atomes de titane** : dans le cas de la structure cristallographique rutile, il est établi que les atomes de titane migrent préférentiellement selon la direction [001] sous la forme de Ti interstitiels.

## I.2 Modifications de TiO<sub>2</sub>

Le dioxyde de titane employé notamment dans le domaine de l'environnement et de l'énergie, est limité quant à son utilisation dans le domaine visible. En effet, en raison de la valeur élevée de son band gap (3,2 eV), le dioxyde de titane n'absorbe que les longueurs d'onde situées dans le domaine UV. La région 280-380 nm ne représente que 5 % de la quantité totale du rayonnement solaire, alors que la partie visible du spectre représente environ 50% [36]. Un des objectifs majeurs pour l'amélioration des performances des dispositifs à base de TiO<sub>2</sub> est donc de décaler son seuil d'absorption jusqu'à la région du visible. Plusieurs moyens sont envisagés dans la littérature. Premièrement, le dopage du TiO<sub>2</sub> avec des métaux [37] ou des hétéroéléments [38] permet de modifier son gap en insérant de nouveaux états dans la bande interdite. Deuxièmement, en le couplant à des colorants organiques ou inorganiques, on peut améliorer son activité optique dans la région visible [39], [40]. Une troisième possibilité est de modifier la surface du TiO<sub>2</sub> avec d'autres semi-conducteurs [41] pour améliorer les transferts de charges entre le TiO<sub>2</sub> et le dispositif global. Enfin, en utilisant des formes plus réduites du titane [42], il est possible d'améliorer sa sensibilité optique dans la région du visible.

### I.2.1 Dopage du dioxyde de titane

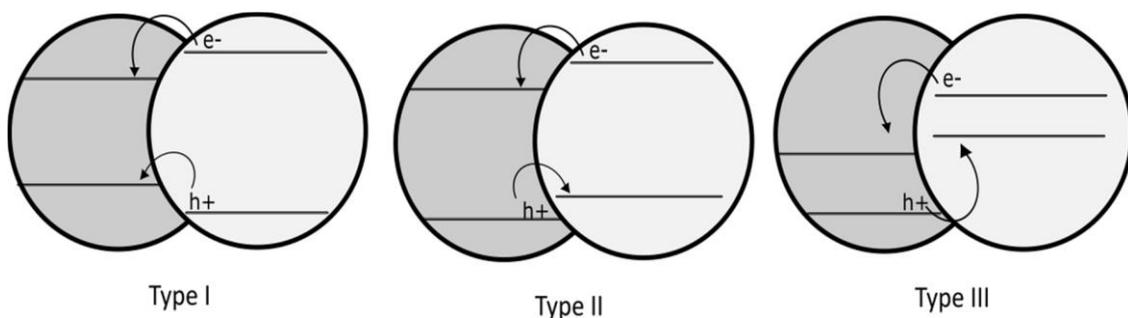
Plusieurs études ont été menées sur le dopage des couches minces de TiO<sub>2</sub>. Le changement des propriétés de TiO<sub>2</sub> suite à son dopage n'est pas seulement dû au type du dopant, mais aussi à sa concentration, à sa distribution dans le réseau de TiO<sub>2</sub>, à la technique et aux conditions de préparation.

- Le dopage cationique du TiO<sub>2</sub> consiste à remplacer l'ion Ti<sup>4+</sup> par un autre atome. D'après la littérature, différents métaux ont été employés pour doper le dioxyde de titane. Ces derniers peuvent être répertoriés en deux familles : les lanthanides (Nd, Gd, Ce, Ho...) [43], [44] et les métaux de transition (Fe, Cu, V, W, Ni, Cr, Mn, Mo, Ru, ...) [45-48]. L'incorporation de ces métaux dans la matrice du dioxyde de titane induit plusieurs modifications de ses propriétés physiques notamment la largeur de la bande interdite, la photoréactivité et le taux de recombinaison des charges, la stabilité thermique, la taille des cristaux, la cristallinité, ou encore la concentration de défauts en surface.

- Lors du dopage anionique, les ions  $O^{2-}$  sont remplacés par des atomes non métalliques. L'insertion des hétéroatomes tels que : B, C, N, O, F, S, Cl, Br a largement été étudiée dans la littérature [49], [50]. Le point commun entre ces différents dopants est leur pouvoir de diminuer la largeur de la bande interdite en introduisant des niveaux localisés proches de la BC ou la BV.

### I.2.2 le Couplage des semiconducteurs (les oxydes mixtes)

Le couplage de deux semi-conducteurs comme son nom l'indique repose sur la formation d'une hétérojonction entre le  $TiO_2$  et un autre semi-conducteur a pour but d'augmenter la séparation de charges, d'augmenter la durée de vie des photocharges créées et d'élargir la gamme de longueurs d'onde d'irradiation. Puisque les électrons cherchent à atteindre un état le moins énergétique possible, ils migrent dans le semi-conducteur pour réduire leur potentiel. Dans un composé binaire, les électrons de conduction cherchent à migrer vers le composé ayant la bande de conduction la plus basse. Les électrons de valence se déplacent vers le composé ayant la bande de valence la plus basse faisant migrer le trou vers le composé avec bande de valence plus élevé. Cet effet permet de séparer la paire électron-trou. On compte trois types d'hétérojonctions (jonction des bandes entre les deux semi-conducteurs)



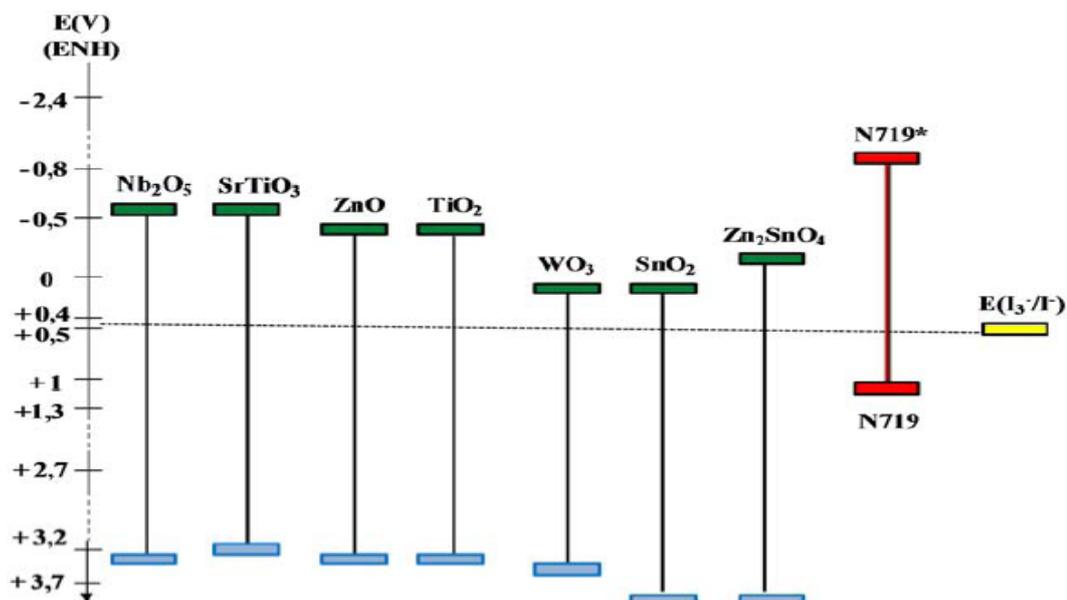
**Figure I.3 :** Types d'hétérojonctions de composés binaires

- Le type I ne donne aucun avantage par rapport à la séparation des porteurs charges car ils migrent tous vers le même semi-conducteur.
- Le type II permet une séparation des charges et une augmentation de l'activité d'un matériau.
- Le type III permet aussi une séparation des porteurs de charges.

Les oxydes mixtes (tels que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,...) sont préparés le plus souvent par des réactions de précipitation en phase aqueuse. Ces procédés sont peu coûteux en terme de réactifs et de techniques utilisées, mais ne permettent pas un contrôle fin des cinétiques réactionnelles et donc du matériau obtenu. D'autres méthodes sont aussi utilisées pour préparer ces oxydes mixtes : technique sol-gel, co-précipitation, imprégnation et synthèse hydrothermale. Les matériaux préparés par les méthodes sol-gel et imprégnation, présentent une meilleure dispersion et une meilleure homogénéité par comparaison avec les matériaux obtenus à partir des autres méthodes. Néanmoins, la problématique reste la même : comment synthétiser ces oxydes de manière reproductible et avec les mêmes caractéristiques voulues (activité, stabilité...).

La préparation des oxydes mixtes peut être contrôlée en agissant sur différents paramètres : nature des réactifs utilisés (le plus souvent de type alcoolates) et du solvant (alcool, eau, ...), ajout de réactifs structurants ("template"), contrôle des paramètres intensifs (pH, température, fractions molaires, ...) et extensifs (en particulier, importance du rapport surface/volume). Une fois le gel mouillé obtenu, le séchage conduit soit à un xérogel (séchage classique à l'étuve en conditions subcritiques) avec le plus souvent une perte importante de la macroporosité, soit à un aérogel (séchage en conditions supercritiques, par exemple avec  $\text{CO}_2$ ) qui conserve la porosité initiale et présente donc une très faible masse volumique apparente. La composition de l'oxyde mixte permettra également de contrôler les propriétés acido-basiques de surface du matériau obtenu, propriétés très importantes pour la sélectivité des réactions catalytiques.

Les semi-conducteurs doivent être judicieusement choisis en fonction de la valeur de la largeur de leur bande interdite mais aussi par rapport à la position énergétique de leurs bandes de conduction et de valence (**Figure I.4**).



**Figure I.4** : Potentiels redox des bandes de conduction et de valence et valeurs des bandes interdites de différents semi-conducteurs à pH 7.

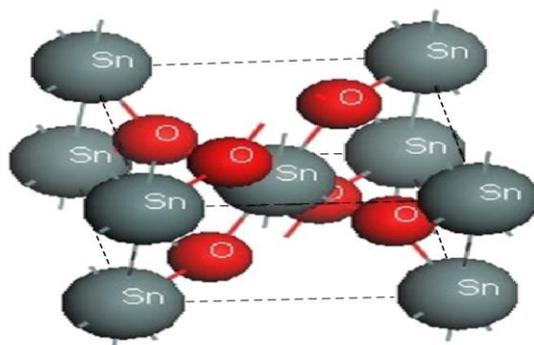
### I.2.2.1 Les nanocomposites TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub>

Les recherches ont montré que la manipulation d'hétéro-structures semi-conductrices être une méthode efficace pour maximiser la performance photocatalytique de l'échantillon. L'accent a été payé sur [Sn<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>] système dans les dernières années en couplant deux oxydes TiO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub>. Il n'est généralement admis que cette nouvelle nano-composite présente une forte réactivité photocatalytique rapport à l'oxyde de titane pur. Il est bien connu que la bande interdite de TiO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub> sont 3,6 et 3,2 eV, respectivement, et la bande de conduction de l'oxyde de titane est généralement existant à énergie plus élevée que celle de l'oxyde de titane. Cet argument suggère que le mélange de ces deux semi-conducteur de conduire à l'accumulation d'électrons dans la bande de conduction de SnO<sub>2</sub> et les trous photogénérés dans la bande de valence de les particules de TiO<sub>2</sub> qui améliore la séparation des charges photogénérées, en déplaçant le photo-excitation de l'échantillon vers visible et d'augmenter le pouvoir oxydant de l'oxyde de titane. La plupart des études antérieures sur les composites TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub> ont plusieurs limites pour les applications photocatalytiques en raison de phases complexes synthétiques, l'agrégation des particules, morphologie irrégulière, et l'accumulation d'électrons photogénérés. Il est généralement admis que la conduction et la position de la bande de valence de SnO<sub>2</sub> est inférieur à celui du TiO<sub>2</sub>. Cette situation permet le transfert d'électrons de bande de conduction de TiO<sub>2</sub> à la bande de conduction de SnO<sub>2</sub> et une direction

opposée transfert de trous positifs simultanés de la bande de valence de  $\text{SnO}_2$  à bande de valence de  $\text{TiO}_2$ .

### I.2.2.2 Quelque propriété de $\text{SnO}_2$

L'oxyde d'étain est un semi conducteur transparent de type n. C'est un matériau chimiquement inerte, dur mécaniquement et très stable qui a une structure tétragonale de type rutile avec un groupe d'espace  $D_{4h}$ .  $\text{SnO}_2$  existe à l'état naturel sous forme cristallisée, sous le nom de cassitérite. La maille élémentaire a pour paramètres  $a = b = 4,75 \text{ \AA}$  et  $c = 3,18 \text{ \AA}$  (**Figure I.5**). Chaque ion étain, sous forme  $\text{Sn}^{4+}$ , est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions  $\text{O}^{2-}$ , alors que chaque O est au centre d'un triangle isocèle constitué d'ions  $\text{Sn}^{4+}$  correspondant à chaque sommet. Les rayons ioniques ions  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{O}^{2-}$  sont respectivement de  $0,71$  et  $1,4 \text{ \AA}$ .



**Figure I.5** : Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).

Le  $\text{SnO}_2$  présente une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge, tandis qu'il a une transmission de l'ordre de 85% dans la gamme du visible. Il devient opaque au-delà de 1200 nm. Cette diminution de la transmission optique est due à la forte augmentation de l'absorption provoquée par la présence des électrons libres. L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une large bande interdite. La connaissance de la structure de bandes électroniques du  $\text{SnO}_2$  est nécessaire pour comprendre ses propriétés électro-optiques. Le gap de l'oxyde d'étain en couches minces varie entre 3,6 et 4,2 eV, ses variations sont liées aux techniques d'élaboration. Il est de type direct, où les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe des vecteurs  $k$  ( $k$  est le vecteur d'onde dans la 1ère zone de Brillouin et les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement).

Le dioxyde d'étain est principalement utilisé comme oxyde transparent conducteur, comme catalyseur et comme capteur de gaz [51].  $\text{SnO}_2$  possède une faible résistance électrique et une large bande interdite. Il peut être utilisé comme électrode dans les cellules solaires ou dans des

dispositifs optoélectroniques.  $\text{SnO}_2$  est transparent dans le visible et possède un indice de réfraction élevé dans l'infrarouge. L'utilisation comme dépôt sur les fenêtres permet de transmettre la lumière mais de garder la chaleur à l'intérieur ou à l'extérieur des bâtiments. Il peut aussi être utilisé dans des dispositifs électrochromes.

$\text{SnO}_2$  est sensible au monoxyde de carbone, aux oxydes d'azote et à l'hydrogène. C'est pourquoi il est devenu l'oxyde le plus utilisé pour les alarmes domestiques ou industrielles [52]. Associé au platine ou au palladium, l'oxyde d'étain est utilisé comme électrode dans les piles à combustibles. La capacité d'oxydation de l'hydrogène par le platine se dégrade rapidement par la présence de monoxyde de carbone. Or l'hydrogène est produit par le reformage des hydrocarbures qui contiennent du monoxyde de carbone. Comme de nombreux semiconducteurs,  $\text{SnO}_2$  peut lui aussi trouver des applications en photocatalyse hétérogène pour la purification de l'air ou de l'eau [53].

### **I.3. Applications de $\text{TiO}_2$**

Les nombreuses propriétés physiques et chimiques des couches minces de  $\text{TiO}_2$  leur confèrent une large gamme d'applications dans divers domaines technologiques.

Les applications de  $\text{TiO}_2$  peuvent être classées en quatre catégories relatives à ses propriétés optiques, photocatalytiques, d'hydrophilie et électrique [54].

La surface du  $\text{TiO}_2$  présente des propriétés de photo catalyse en présence de la lumière U.V qui commence à être étudiées au stade industriel pour applications dans les piles solaires, les miroirs antibuée autonettoyants, la purification de l'air et pour de propriétés antibactériennes.

Pour des raisons évidentes, le type de  $\text{TiO}_2$  qui est utilisé comme pigment est différent de celui utilisé en photo catalyse. La photo activité du dioxyde de titane conduit à la décomposition des molécules organiques qui viennent à sa surface. Ce phénomène peut être un problème, car les peintures contiennent des molécules pouvant être détériorées par l'action photocatalytique. Dans d'autre cas, la photo activité du  $\text{TiO}_2$  joue un rôle positif: par exemple, pour la dégradation de produits chimiques malodorants ou irritants, pour des produits toxiques, des bactéries. Pour ces raisons, la purification de l'eau par photo catalyse promet des développements industriels.

Le  $\text{TiO}_2$  peut être superhydrophile (angle de contact de l'eau inférieur à  $5^\circ$ ) lui procurant ainsi des propriétés antibuée (pour les miroirs par exemple ou les rétroviseurs), autonettoyant pour différentes surfaces (miroirs, vitres,...) [56], ou antitâches [57]. Grâce à un effet de

rugosité de surface il peut également devenir superhydrophobe (angle de contact de l'eau supérieur à 130°) et être commuté de manière réversible en un matériau superhydrophile [55]. Sous forme de couches minces, Le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est, en raison de son indice optique élevé, de sa transparence dans le visible présent dans la plupart des traitements optiques, que ce soit des antireflets pour les verres ophtalmiques ou des filtres interférentiels pour les applications en télécommunication optique. Le  $\text{TiO}_2$  représente le semi-conducteur de prédilection pour la production de films nanostructures. Il est lui-même insensible à la lumière visible en raison de la largeur de sa bande interdite et ne commence à absorber que dans le proche ultraviolet. Il peut être sensibilisé par un grand nombre de colorants dont certains permettent un taux de conversion photon-électron approchant l'unité.

L'indice de réfraction élevée des couches minces de  $\text{TiO}_2$  font d'elles aussi un bon matériau pour l'optique intégrée. En les déposants sur un substrat avec un indice de réfraction plus petit, ils feront de bon guide d'onde, ainsi ils sont utilisés dans le domaine de l'opto-électronique, photovoltaïque et comme amplificateurs optiques [58]. Le guidage d'onde par des couches minces de  $\text{TiO}_2$  est fortement lié à la qualité de cette dernière [59].

Actuellement, le  $\text{TiO}_2$  est utilisé comme catalyseurs pour l'élimination des oxydes d'azote à la sortie des centrales électriques, et a utilisé ses propriétés photo électrochimiques comme:

- Photo électrolyse de l'eau.
- « gas sensors »,
- Systèmes électro chromes et photochromes (affichage d'information, vitrages et filtres à teinte modifiable ou auto-adaptatifs, stockage d'information),
- Anode photovoltaïque dans le craquage de l'eau.
- Photo batterie.

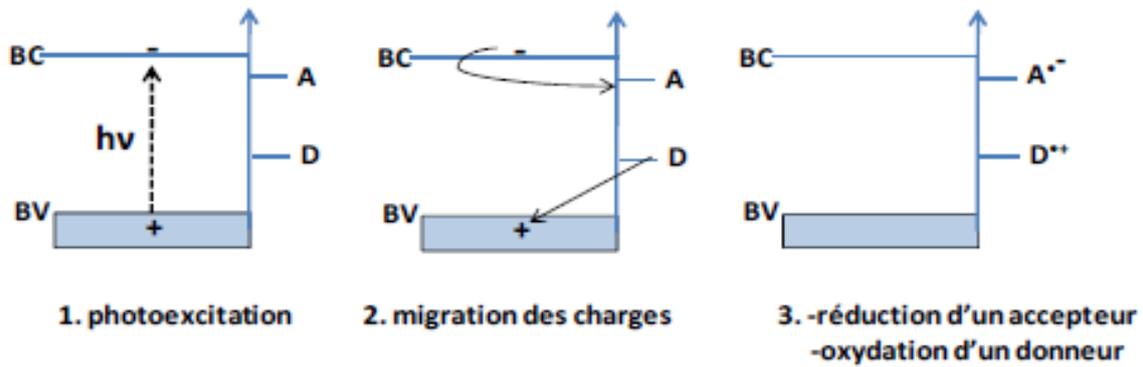
### **I.3.1 la photocatalyse hétérogène du $\text{TiO}_2$**

Histoire de la découverte de la capacité photocatalytique du dioxyde de titane C'est en 1967, que le Professeur Honda-Fujishima, alors encore étudiant au Japon, découvre la capacité photocatalytique du dioxyde de titane. En exposant à une lumière forte une électrode en dioxyde de titane plongée dans une solution aqueuse, il a remarqué la présence sur la surface de l'électrode de bulles qui disparaissaient avec la lumière... Il a constaté que les bulles étaient constituées de dioxygène sur l'électrode en titane et constituées de dihydrogène sur l'électrode en platine. L'eau s'était décomposée en dihydrogène et dioxygène. Ce phénomène a été plus tard appelé photocatalyse ou "effet Honda-Fujishima".

La photocatalyse compte parmi les procédés les plus étudiés ces vingt dernières années. Son application à grand échelle n'a cessé de se développer. L'entité qui absorberait la lumière est un semi conducteur caractérisé par une bande interdite relativement faible. Plusieurs photocatalyseurs ont été testés :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{CdS}$  [60-66]. Les semi-conducteurs  $\text{CdS}$  et  $\text{GaP}$  ont l'avantage d'absorber par rapport au  $\text{TiO}_2$  une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique.  $\text{TiO}_2$ , au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques. Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photocatalytique plus importante en présence de  $\text{TiO}_2$  [63, 64, 66].

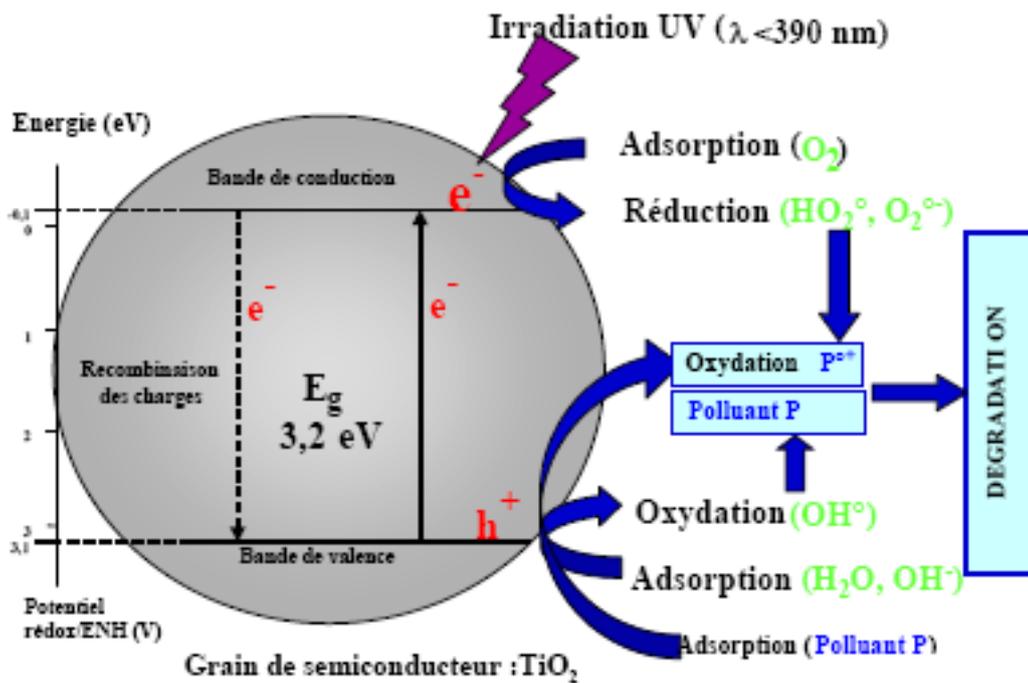
Un système photocatalytique hétérogène est constitué de matériaux semiconducteurs (photocatalyseurs) en contact avec un fluide, i.e. une phase liquide ou gazeuse. Lorsque le photocatalyseur est irradié par un flux de photons d'énergie supérieure ou égale à celle du gap du semiconducteur, les électrons sont excités et permettent d'amorcer des processus tels que des réactions redox et des transformations moléculaires. La photogénération des porteurs de charge ( $e^-/h^+$ ) et les réactions photocatalytiques en découlant, procèdent sous irradiation UV dans le cas de l'anatase. Dans des matériaux électriquement conducteurs, ces porteurs de charge sont immédiatement recombinés. Dans des semiconducteurs, les paires électron-trou photoexcitées diffusent partiellement vers la surface du matériau photocatalytique et réagissent chimiquement avec des molécules donneuses ( $D$ ) ou accepteuses ( $A$ ) d'électrons. Les photoélectrons peuvent réduire les molécules accepteuses (**équation I.1**), tandis que les trous peuvent oxyder les molécules donneuses (**équation I.2**)





**Figure I.6:** Oxydation et réduction de substrats adsorbés à la surface d'un photocatalyseur

Le principe simplifié de la photocatalyse est schématisé dans la **Figure I.7**, sur laquelle les molécules donneuses et accepteuses sont respectivement modélisées par  $O_2$  et  $H_2O$  qui sont les deux principaux éléments adsorbés à la surface d'un photocatalyseur sous atmosphère ambiante ou en milieu aqueux.



**Figure I.7 :** Schéma du processus photocatalytique dans une particule de  $TiO_2$  anatase.

La dégradation photocatalytique des molécules peut se faire selon deux différents mécanismes:

- (i) Réaction directe de la molécule adsorbée avec la paire ( $e^-/h^+$ ) par une réaction d'oxydoréduction (ex. photosensibilisation).

(ii) Réaction de la molécule avec un radical ou une espèce oxygénée formé lors de la réaction de l'eau et de l'oxygène adsorbées avec la paire ( $e^-/h^+$ ).

Les polluants organiques adsorbés sur le catalyseur sont alors dégradés par réactions radicalaires successives en espèces minérales non toxiques. La capacité de dégradation du semi-conducteur est liée à plusieurs paramètres:

- La nature et l'intensité de l'irradiation ou de la source lumineuse soit le nombre de photons incidents permettant l'activation du  $TiO_2$  ;
- La nature du milieu réactionnel (la quantité de  $TiO_2$  (ou sites actifs)), et la teneur en eau permettant la production de radicaux hydroxyles ;
- La nature et les concentrations en polluants.

On peut, de manière succincte, décrire le processus de dégradation des polluants en quatre étapes successives :

#### Première étape : Activation du $TiO_2$

L'étape d'activation de la photocatalyse correspond à la formation de paire trou-électron au sein de l'oxyde métallique. Pour mettre en place une paire trou-électron, il est nécessaire de fournir de l'énergie pour que l'électron puisse surmonter l'espace énergétique ou bande interdite (BI) et passer de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Si l'énergie apportée est suffisante, l'oxyde métallique devient alors actif. L'irradiation est la méthode la plus simple pour activer ce dernier. L'énergie d'excitation ( $E_{ex}$ ) est donnée par la relation suivant :

$$E_{ex} = \frac{h_{ex} c}{\lambda_{ex}}$$

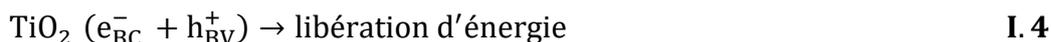
Ainsi, quand l'énergie du photon est plus importante que celle de la bande interdite, il y a formation de couples trou-électron. Dans le cas de l'anatase, l'énergie du photon doit être supérieure ou égale à 3.23 eV, une irradiation de longueur d'onde  $\lambda_{ex}$  inférieure à 384 nm est nécessaire pour une activité photocatalytique. Pour le rutile,  $E_{ex}$  est supérieure ou égale à 3,02 eV, soit une irradiation de longueur d'onde  $\lambda_{ex}$  inférieure à 401 nm pour permettre la mise en place de sites actifs [50]. Il s'établit alors un transfert de charge entre ces paires électron-trou et les espèces adsorbées à la surface du  $TiO_2$ .



( $\lambda_{\text{ex}} \leq 401$  nm dans le cas du rutile)

#### Deuxième étape : Séparation des électrons et des trous

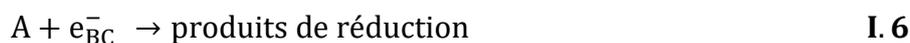
La durée de vie des paires ( $e^-/h^+$ ) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur (voir réaction (I.4))



Dès lors, en absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, une réaction de recombinaison trou/électron très rapide a lieu. Pour que l'oxydation photocatalytique soit efficace, il faut bien entendu éviter cette recombinaison.

#### Troisième étape : 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. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution. D'un côté, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé sur le photocatalyseur pour former des radicaux superoxydes, (voir réaction (I.5)), la réaction de l'oxygène adsorbé avec les électrons générés à la surface, après irradiation, du semi-conducteur est plutôt lente et pourrait devenir l'étape limitante. Il est clair que cette réaction est importante pour réduire significativement la recombinaison entre électrons et trous, améliorant de ce fait l'efficacité du pouvoir oxydant avec la participation de trous. D'autres espèces oxydantes, telles que  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou des espèces 'A' adsorbées à la surface du photocatalyseur peuvent servir d'accepteurs d'électrons (voir réaction (I.6)).



D'autre part, les trous  $h^+$  réagissent avec certaines espèces susceptibles de donner des électrons. Ainsi, ils forment des radicaux hydroxyles et  $\text{R}^\bullet$  en oxydant ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions  $\text{OH}_{\text{ads}}^-$  et les produits organiques  $\text{R}_{\text{ads}}$  adsorbés à la surface du semi-conducteur, (voir les réactions (I.7(a,b,c))).





#### Quatrième étape : Dégradation des molécules organiques

À leur tour, les radicaux générés ( $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{O}_2^\bullet$ ,  $\text{R}^\bullet$ ) sont très oxydants et peuvent décomposer des substances (polluants réfractaires, pesticides, herbicides, colorants,...etc) adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser. Les produits finaux de ce mécanisme sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone, des produits intermédiaires. Dans les conditions courantes d'utilisation, les techniques photocatalytiques ne permettent pas d'obtenir directement une minéralisation totale des molécules traitées (formation exclusivement de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sans présence d'intermédiaires). La quantité de polluant minéralisé dépend de la technique de photocatalyse utilisée (réacteur statique ou dynamique, volume traité, surface de catalyseur, source et puissance UV et concentrations des polluants). Il apparaît donc obligatoirement des produits de dégradation intermédiaires de nature différente selon les composés initiaux. Il est possible d'écrire la réaction de la photocatalyse comme étant, (voir réaction (I.8)) :



Finalement, un polluant contenu dans une phase liquide va, suite à une succession de processus d'adsorption et de désorption, être dégradé par le photocatalyseur activé par UV et les radicaux générés ( $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{O}_2^\bullet$ ,  $\text{R}^\bullet$ ). On peut dire que le mécanisme réactionnel de la photocatalyse est caractérisé par deux processus; l'un chimique et l'autre physique :

- Le processus chimique consiste en une réaction chimique de dégradation proprement dite
- le processus physique comporte le transport jusqu'à l'interface solide où la transformation a lieu.

Malato et al. [61] proposent un schéma réactionnel photocatalytiques décompose en cinq étapes:

- 1- Transfert des molécules de la phase liquide vers la surface à travers la couche limite ;
- 2- Adsorption en surface de  $\text{TiO}_2$  ;
- 3- Réaction de la molécule adsorbée ;
- 4- Désorption des produits de réaction ;

## 5- Transfert de produits de la couche limite vers la solution.

Le **tableau I.3** présente une description des paramètres qui influencent la cinétique de la photocatalyse, ainsi les phénomènes relatifs.

**Tableau I.3** : Paramètres principaux régissant la photocatalyse [66].

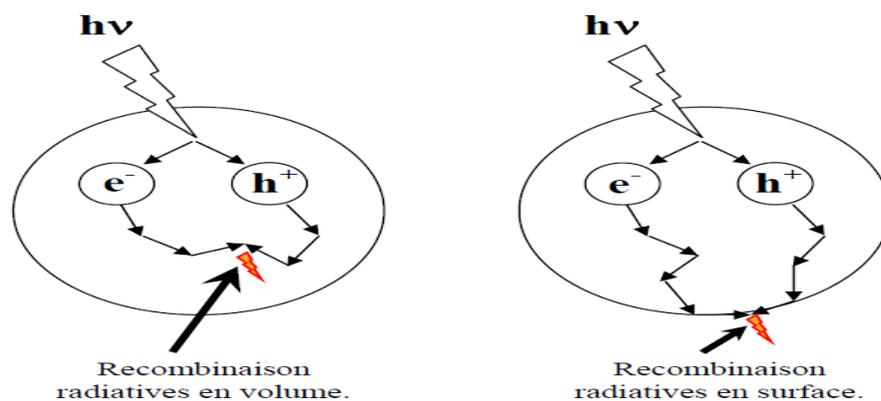
<b>Paramètres</b>	<b>Phénomènes</b>	<b>Remarques</b>
<b>Longueur d'onde incidente</b>	Elle provoque le transfert de l'électron de la bande de valence à celle de conduction	Dans le cas du TiO <sub>2</sub> , une longueur d'onde <400 nm est nécessaire, le gap de TiO <sub>2</sub> est d'environ 3.2 eV pour l'anatase ( $\lambda \leq 388$ nm) et de 3.02 eV pour le rutile ( $\lambda \leq 413$ nm)
<b>Concentration initiale en polluant</b>	Lors d'un phénomène d'adsorption de composé, il y a la mise en place d'un équilibre thermodynamique entre phase liquide et le photocatalyseur solide où la quantité du composé adsorbée sur le photocatalyseur est fonction de la concentration de l'effluent en composé	L'occupation complète de sites actifs du catalyseur permet une vitesse maximale de dégradation
<b>Nature et quantité du photo-catalyseur</b>	L'efficacité d'un photocatalyseur est liée à sa capacité d'adsorption, c'est-à-dire à sa surface spécifique.	La vitesse de dégradation croît avec la masse du photocatalyseur utilisée.
<b>Température</b>	La température intervient sur l'équilibre d'adsorption	Entre 20-80 °C, la température n'a aucun effet perceptible.
<b>rayonnement</b>	Le photon permet l'activation du photocatalyseur et donc les réactions de photocatalyse	La vitesse de dégradation augmente avec l'énergie de rayonnement. Plus l'énergie incidente au support est importante, plus le support est activé.

En pratique, d'autres facteurs dépendent des conditions expérimentales ont aussi un effet sur les cinétiques de dégradation photocatalytique : la surface spécifique, le pH de la solution, la présence d'espèces dissoutes (ions, métaux,...), et l'ajout d'espèces oxydantes ou réductrices.

### Recombinaison et piégeage des charges photo-induites

Le principal facteur limitant l'activité photocatalytique est la recombinaison de la paire ( $e^-$ ,  $h^+$ ), laquelle se traduit par une perte d'énergie photoélectrique sous forme de chaleur (recombinaisons radiatives). En fonction des caractéristiques physico-structurales du photocatalyseur, la recombinaison peut avoir lieu à l'intérieur du volume du semiconducteur ou à sa surface des particules de  $TiO_2$ , comme l'illustre la **figure I.8**.

Le piégeage des électrons et/ou les trous rend la photo-catalyse plus efficace. Parce que la recombinaison est un phénomène très rapide (quelques nanosecondes), la vitesse du piégeage doit être élevée [69] (une nanoseconde pour les électrons et 250 ns pour les trous). La vitesse requise étant plus rapide que celle de la diffusion, les pièges doivent être pré-associés à la surface du catalyseur avant la photo-excitation.



**Figure I.8** : Voies de recombinaisons des paires électron-trou.

Au vu de ce qui précède, les mécanismes fondamentaux de la photocatalyse sont en grande partie élucidés. Les recherches actuellement menées sur ce thème visent principalement à explorer de nouvelles voies permettant de maximiser l'activité du  $TiO_2$ . Ainsi, le gap du  $TiO_2$  correspondant à une énergie de photons UV, une des voies extrêmement prospectée au cours des dernières années vise à étendre l'activité du  $TiO_2$  à une exposition sous lumière visible de façon à mieux tirer profit du rayonnement solaire, ou étendre l'activité photocatalytique à des applications en intérieur.

La recombinaison des paires électron-trou reste l'inconvénient majeur limitant l'efficacité photocatalytique et entravant ainsi l'application pratique de cette méthode à l'échelle

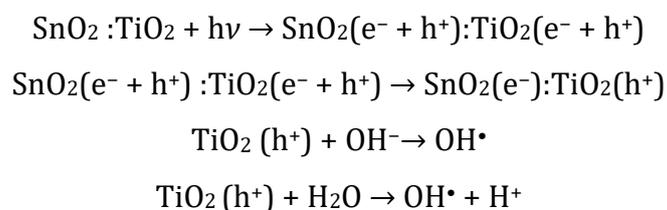
industrielle dans le domaine environnemental. Par conséquent, dans le but d'améliorer l'adsorption des polluants, de diminuer l'effet de recombinaison des paires électrons trous photo générés et d'étendre le domaine d'absorption de TiO<sub>2</sub> dans le visible, des modifications de ce matériau ont été suggérées ce qui permettrait d'améliorer son activité photocatalytique [70,71]. Plusieurs solutions ont été proposées, parmi lesquelles : la modification de la structure de TiO<sub>2</sub> (permet surtout l'augmentation de la surface spécifique), la photoélectrocatalyse (permet la diminution de la recombinaison des paires (e<sup>-</sup>, h<sup>+</sup>), l'électrodéposition et le dopage de TiO<sub>2</sub> (permet la diminution de la recombinaison et d'étendre l'absorption du catalyseur vers le visible) par des métaux de transition et par des terres rares.

### I.3.2 Effets du nanocomposites TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub> sur l'activité photocatalytique

La catalyse par les oxydes mixtes est un domaine important pour le développement de catalyseurs hétérogène utilisé dans diverses applications. Les oxydes mixtes sont largement utilisés dans les réactions photocatalytiques. La **figure II.9** montre le mécanisme de dégradation par le photo-catalyseur SnO<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub>. Comme on peut le voir, avec les positions des bandes de conduction et des bandes de valence de TiO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub>, les électrons et les trous photo-générés pourraient être efficacement séparés. Lorsque les deux oxydes sont couplés, la plupart des électrons excités sont injectés avec succès de la bande de conduction TiO<sub>2</sub> à celle de SnO<sub>2</sub>. Cela minimise la recombinaison des porteurs photogénérés dans TiO<sub>2</sub> et facilite sa migration à la surface du nano-composite où les charges participent à la photo-décomposition du polluant adsorbé à la surface du photo-catalyseur. Le mécanisme photo-catalytique se déroule en trois étapes [72,74]:

#### Oxydation

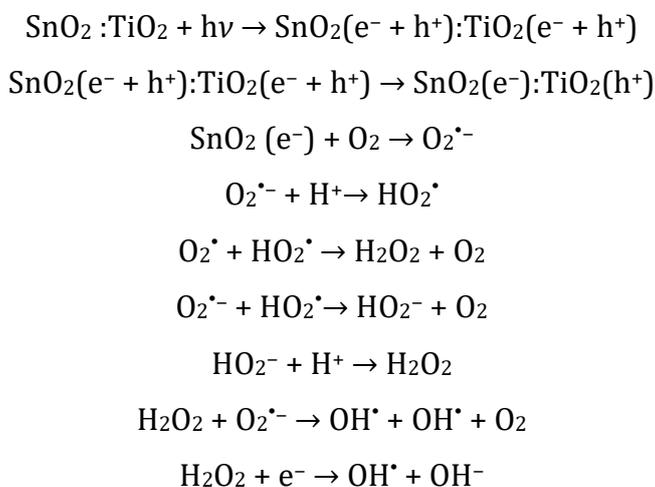
Les trous (h<sup>+</sup>) réagissent avec H<sub>2</sub>O ou avec des groupes hydroxyles (OH<sup>-</sup>) à la surface du photocatalyseur pour produit les radicaux hydroxyles (OH<sup>•</sup>) et l'hydrion (H<sup>+</sup>) selon les équations suivantes:



#### Réduction

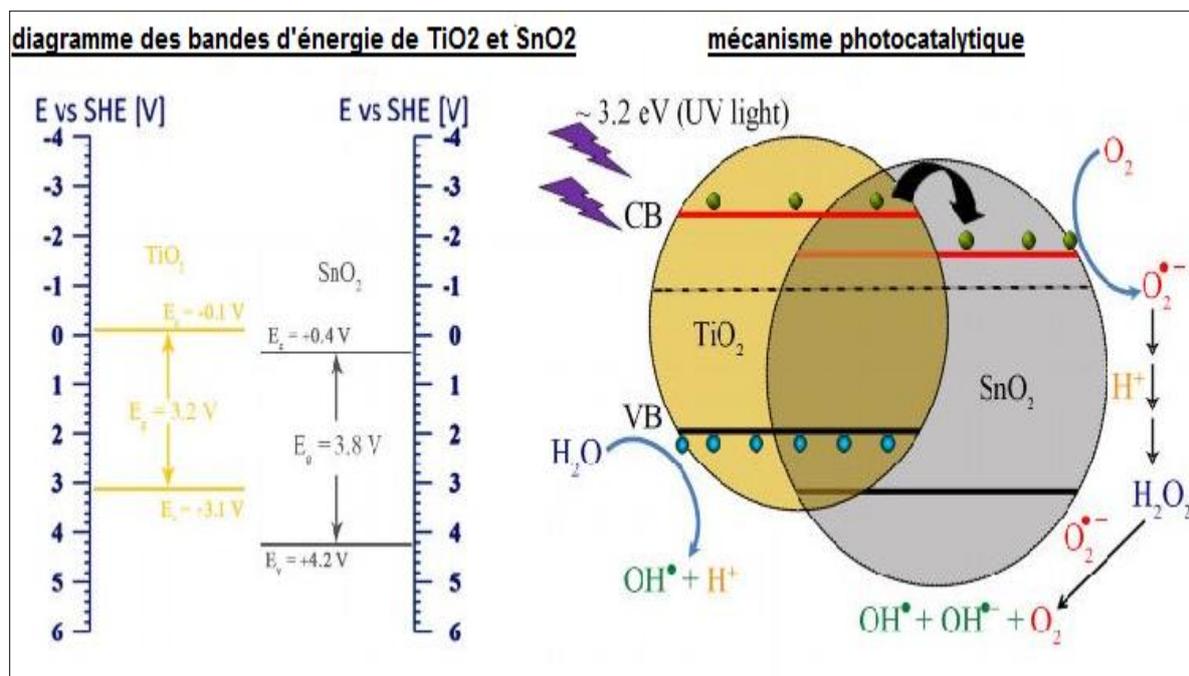
L'oxygène adsorbé à la surface du photocatalyseur peut être réduit par les électrons pour

générer des anions superoxyde ( $O_2^{\bullet-}$ ), puis les anions  $O_2^{\bullet-}$  formés réagissent avec l'hydron ( $H^+$ ) libéré dans la première étape pour générer plus de radicaux hydroxyles ( $OH^{\bullet}$ ) selon les équations suivantes:



### Dégradation des polluants

Les radicaux hydroxyles ( $OH^{\bullet}$ ) avaient une forte capacité oxydante [74], qui dégradait le colorant organique selon l'équation:



**Figure II.9** : Diagramme des bandes d'énergie et mécanisme de dégradation photocatalytique de  $TiO_2 :SnO_2$

**Tableau I.4:** Quelques résultats de molécules dégradées par TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub> nanocomposites.

catalyseur	Type de synthèse	Quantité optimale SnO <sub>2</sub> (wt%)	Composé oxydé	Type de lumière	Résultats
TiO <sub>2</sub> :SnO <sub>2</sub> [75]	pulvérisation RF	Sn/(Sn+Ti) = 0.08	Bleu de Bromothymol (BTB)	UV	La dégradation de bleu est efficace sur l'intervalle de longueurs d'onde de 400 à 500 nm
TiO <sub>2</sub> :SnO <sub>2</sub> [76]	Sol-gel	0-25.mol%	Rhodamine B	lampe UV	L'existence d'oxyde d'étain est associée à une augmentation remarquable de l'efficacité de la séparation des porteurs de charges
TiO <sub>2</sub> :SnO <sub>2</sub> [77]	Dépot Electrochimique (EPD)		Rhodamine B	15W 365 nm	Dégradation de Rhodamine-B des films SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> présentent une meilleure activité que TiO <sub>2</sub> pur
TiO <sub>2</sub> :SnO <sub>2</sub> [78]	Sol-gel	0-30.mol%	Bleu de Méthylène (MB)	Visible	La meilleure activité photocatalytique des films minces de TiO <sub>2</sub> dopé au Sn a été mesurée sur l'échantillon de TiO <sub>2</sub> -15mol% SnO <sub>2</sub>
TiO <sub>2</sub> :SnO <sub>2</sub> [79]	Hydrothermale	Ti :Sn 60 :1	Bleu de Méthylène (MB)	UV	Décomposition complète du BM après 20 min sous irradiation UV
TiO <sub>2</sub> :SnO <sub>2</sub> [80]	Sol-gel	10 mol%	Vert Brillant (BG)	UV-Visible	Dégradation de SnO <sub>2</sub> :TiO <sub>2</sub> est beaucoup plus élevée que TiO <sub>2</sub> pur
TiO <sub>2</sub> -Ag : SnO <sub>2</sub> [81]	Hydrothermale	-	Rhodamine B	Visible	Dégradation du Rhodamine-B de 99,14% après 60 min tandis que le TiO <sub>2</sub> pur ne dégrade que 45,7% pendant le même temps
TiO <sub>2</sub> :SnO <sub>2</sub> [82]	Sol-gel		Méthylène Orange (MO)	UV	l'activité photocatalytique du composite TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> est améliorée
TiO <sub>2</sub> :SnO <sub>2</sub> [83]	Sol-gel	50 :1 (Ti :Sn) 3 :1	Bleu de méthylène (MB)	UV-Visible	Les films Ti :Sn de 50: 1 et 3: 1 dégradent MB plus rapidement que TiO <sub>2</sub> pur
TiO <sub>2</sub> :SnO <sub>2</sub> [84]	Détonation gazeuse	Sn :Ti 1 :4	Méthylène orange (MO)	UV	La solution méthylène orange est complètement dégradée après 25 min à une vitesse de 0,146 min <sup>-1</sup> .
TiO <sub>2</sub> :SnO <sub>2</sub> [85]	sol-gel	/	Méthylène Blue (MB), Rhodamine B (RhB)	lamp (400 W)	Les nanoparticules de SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> recuit à 500°C présentent des activités photocatalytiques plus élevées.

#### **I.4. Application dioxyde de titane comme capteur de gaz**

La détection de gaz est basée sur l'effet de l'interaction gaz-solide et plus particulièrement sur l'adsorption des molécules de gaz (adsorbat) par la surface de la couche (adsorbant), suite à cette interaction des réactions d'oxydoréduction se produisent à la surface du matériau et font varier une ou de plusieurs propriétés physicochimiques (masse, conductivité électrique, propriété optique,...) du détecteur.

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des capteurs peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité.

Les matériaux les plus utilisés comme détecteur sont les oxydes semi-conducteurs et principalement  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  [86-88], l'oxyde de titane jouent un grand rôle dans cette filière étant donné leur réponse favorable aux gaz et également leur stabilité.

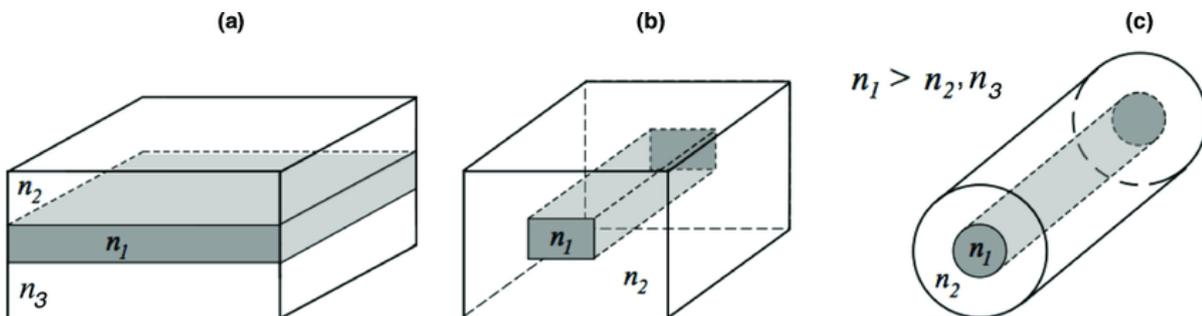
D'une manière générale, un capteur est composé d'un élément sensible qui constitue le cœur du capteur, sur lequel se passe la réaction avec l'espèce gazeuse et d'un dispositif permettant la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal électrique ou optique facilement mesurable.

Il a déjà été prouvé que les oxydes semi-conducteurs, auxquels on a ajouté des métaux tels que Pd, Pt, Au, Ru, Rh, et Ti, sont plus sensibles et sélectifs, et montrent un temps de réponse plus rapide à certains gaz [89].

Le développement de nanostructures d'oxyde mixte est une autre approche pour étudier la performance d'un capteur à base de  $\text{TiO}_2$ . Plusieurs auteurs ont montré que les hétérostructures entre deux oxydes métalliques peuvent entraîner l'augmentation de la sensibilité, de la sélectivité, du temps de réponse, et de la vitesse de régénération.

### I.5. Application de TiO<sub>2</sub> dans l'optique : Guides d'ondes

L'optique intégrée, plus particulièrement la fabrication de guides d'ondes actifs, constitue l'un des plus grands champs d'application des couches minces. Le fort confinement de la lumière dans les guides permet d'atteindre de fortes intensités lumineuses et d'accroître ainsi l'efficacité d'interaction entre les ions actifs et les photons. Le principe du guidage optique est de contraindre un champ électromagnétique à se propager dans une direction bien précise tout en gardant ce champ confiné dans un espace restreint. Pour cela, on utilise le fait qu'il peut y avoir réflexion totale du champ électromagnétique à l'interface entre deux milieux d'indices différents. Par exemple, dans une fibre optique la lumière se propage dans le cœur de la fibre d'indice  $n_c$ . Ce milieu de cœur est entouré d'un autre milieu que l'on appelle gaine d'indice  $n_g < n_c$  de telle sorte que la lumière soit en condition de réflexion totale à l'interface entre les deux milieux (**Figure I.10 a**). Ce concept a été transposé à l'optique intégrée : on obtient un confinement du champ dans une direction avec un guide plan (**Figure I.10 b**) et dans deux directions avec un guide confiné (**Figure I.10c**).



**Figure I.10** : Représentation d'un mode guidé suivant la direction y d'un guide d'onde plan (a), d'une fibre optique(b), et d'un guide confiné (c).

## **CHAPITRE II**

---

# **TECHNIQUES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES A BASE DE TiO<sub>2</sub>**

---

La technique mise en œuvre au cours de cette étude pour l'élaboration des films minces nanométriques de  $\text{TiO}_2$  et du composite  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  est le procédé sol-gel. Après un bref rappel relatif à cette méthode sol-gel, ce chapitre décrit aussi les dispositifs expérimentaux utilisés dans le cadre de ce travail, ainsi que les différentes techniques de caractérisation structurale, morphologique et optique ; à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie des lignes noires (m-lines, coupleur à prisme) et la spectrophotométrie UV-Visible.

### II.1. Procédé sol-gel.

Le processus sol-gel est connu depuis plus de 150 ans grâce aux travaux du chimiste Français J.J. Ebelmen qui a été le premier à décrire la synthèse de la silice à partir d'un alkoxyde de silicium [90]. Ce procédé qui s'est développé d'une façon importante au cours des quatre dernières décennies, permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette technique de synthèse par voie liquide est dite de chimie douce car elle présente l'avantage d'obtenir des matériaux des matériaux très purs et stœchiométriques [95] à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des composés organiques et minéraux pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites. Toute cette grande diversité donne à cette technique une grande importance dans des différents domaines technologiques comme l'optique [91, 92], l'électronique [93], les biomatériaux [94].

#### II.1.1. Principe général

La solution de départ est constituée, en général, par un précurseur, un solvant (en général un alcool) parfois un catalyseur (acide, basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent fortement. La nature du matériau souhaité impose le type de précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier est le composé central de la solution. Il doit être d'une grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques.

L'utilisation de solutions aptes à subir une transition sol-gel permet l'élaboration des couches minces dont les épaisseurs peuvent être comprises entre 1nm et 1 $\mu\text{m}$ . Cette caractéristique géométrique est possible grâce à la souplesse du procédé. L'élaboration des films minces par la

voie sol-gel permet la fabrication des couches protectrices (contre la corrosion), conductrices (oxydes transparent conducteur) ou de films antireflets.

### II.1.2 Mécanismes réactionnels

Les deux principales étapes de procédé sol-gel sont l'hydrolyse (action de l'eau) et la condensation (formation d'un réseau covalent).

#### - L'hydrolyse

Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements -OR doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles -OH :



L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand -OH à un ligand -OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la polycondensation

#### - La condensation

Les groupements -OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont, au cours de la condensation, entraîner la création des ponts M-O-M :



Où M représente un cation métallique; et R est un groupe organique alkyl. Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinance.

La méthode sol-gel permet d'obtenir des matériaux mono-dispersés de grande pureté et homogénéité à compositions variées. Les conditions expérimentales (concentration des réactifs (précurseur et eau), température, pH, complexant, fonctionnalité, et de mélange (macro et micro)) gouvernent la qualité des matériaux ainsi synthétisés. Elles influent sur la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation, la prédominance d'une réaction sur l'autre menant à des produits très variés (**Tableau II.1**) [95].

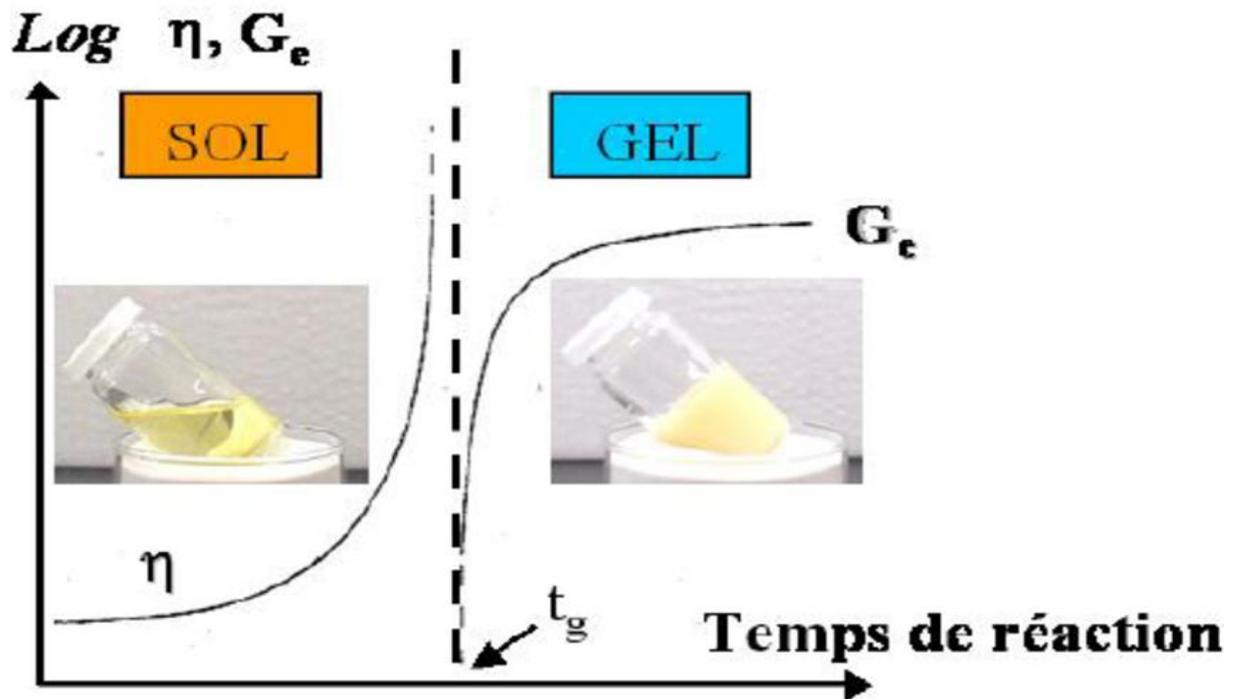
**Tableau II.1.** Produits obtenus en fonction de la vitesse relative d'hydrolyse et de condensation.

Vitesse d'hydrolyse	Vitesse de condensation	Résultats
Lente	Lente	Colloïdes/sols
Rapide	Lente	Gels, polymères
Rapide	Rapide	Gel colloïdal ou précipité gélatineux
Lente	Rapide	Précipitation contrôlée

### II.1.3. Transition Sol-Gel.

Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est-à-dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie: c'est le point de transition Sol-Gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé « fraction gel » continue à grossir en incorporant des groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons sont utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, on voit une transition mécanique du sol, c'est-à-dire de l'état liquide à l'état gel par augmentation de la viscosité, et donc une croissance des modules élastiques [96]. L'évolution en fonction du temps de la viscosité d'un sol et celle du module d'élasticité de la phase gel sont ainsi présentées schématiquement sur la **figure II.1**.

À la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées Leur élimination se fait par évaporation.



**Figure II.1 :** Évolution avec le temps de la viscosité  $\eta$  de la solution et de la constante élastique du gel ;  $t_g$  correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte.

#### II.1.4. Dépôt de couches minces par procédé sol-gel

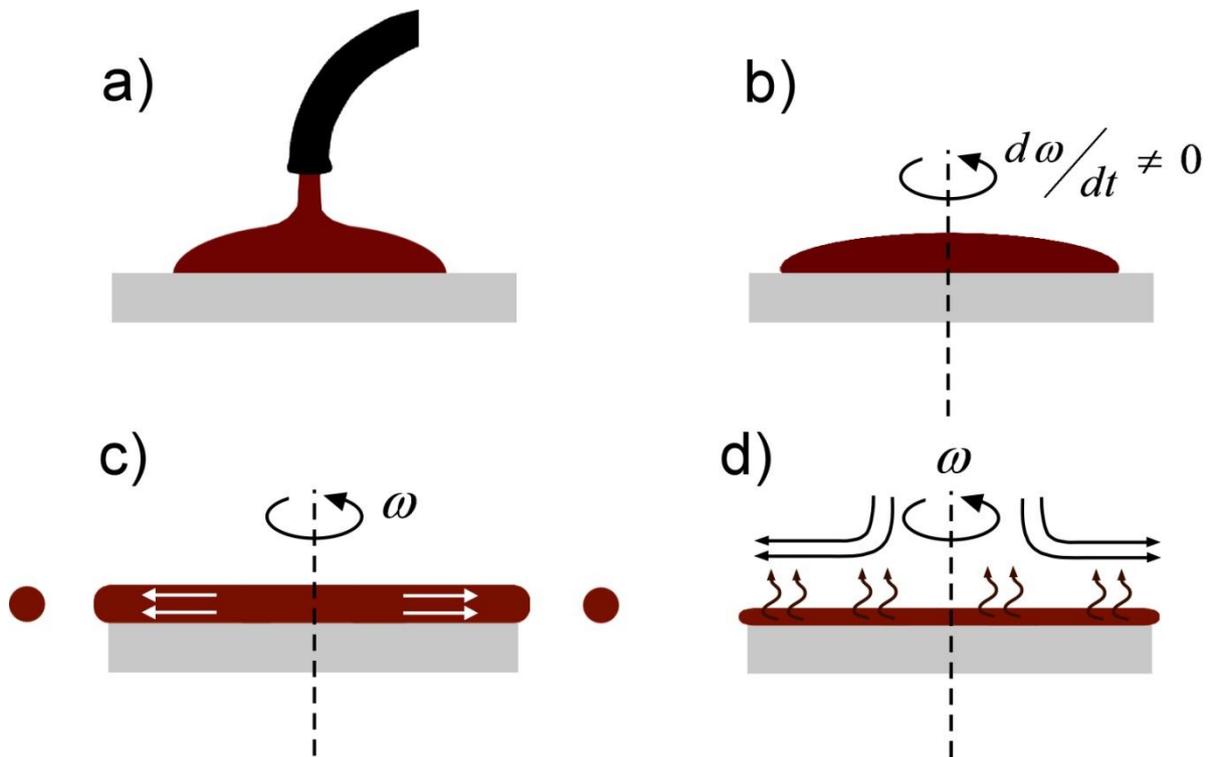
##### II.1.4.1 Technique de dépôt en solution.

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat donné. Ayant chacun ses caractéristiques propres, deux procédés sont plus connus : la méthode « dip-coating » (trempage – retrait), et la méthode « spin-coating » (enduction centrifuge). Ces procédés sont utilisés à température ambiante et à pression ordinaire.

##### a- La centrifugation (spin-coating)

Cette technique consiste à déposer une petite quantité de la solution au centre d'un substrat. Elle sera alors répartie sur la totalité du support par mise en rotation de ce dernier jusqu'à l'obtention d'un film uniforme (**Figure II.2**). Cette méthode de dépôt peut être effectuée en quatre phases :

1. Le dépôt de la solution ;
2. La phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du support ;
3. La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme ;
4. L'évaporation du solvant qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.



**Figure II.2** : Dépôt de couches minces par centrifugation : les quatre étapes du dépôt [97].

L'épaisseur du film est inversement proportionnelle à la vitesse de rotation mais dépend aussi de la viscosité de la solution et de la durée de rotation. Meyerhofer [98] décrit la dépendance entre l'épaisseur finale du revêtement ( $e$ ) avec la vitesse angulaire de rotation ( $\omega$ ), la viscosité ( $\eta$ ) et la vitesse d'évaporation du solvant ( $m$ ) :

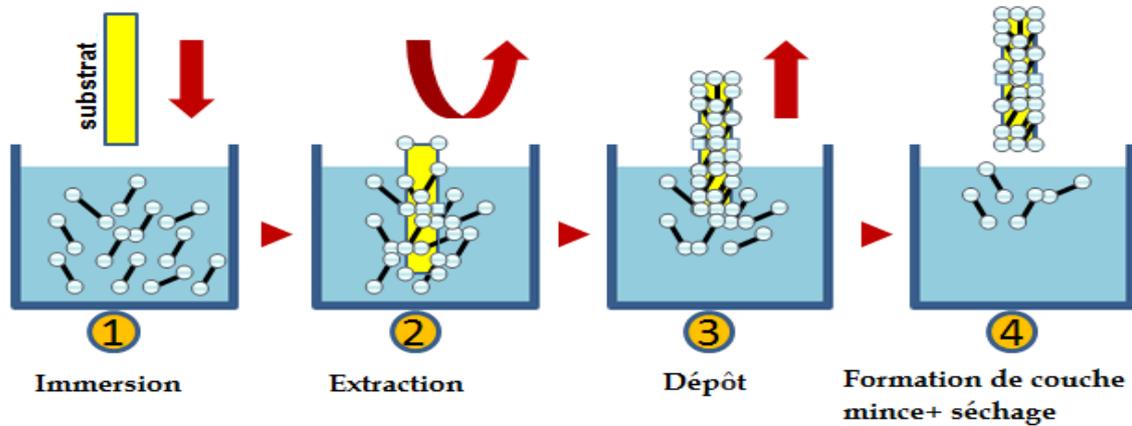
$$e = \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_{A0}}\right) \cdot \left(\frac{3\eta \cdot m}{2\rho_{A0} \cdot \omega^2}\right)^{1/3} \quad \text{II.1}$$

Avec  $\rho_A$ , la masse du solvant évaporé par unité de volume et  $\rho_{A0}$ , la masse initiale de solvant. Le spin-coating est réservé pour des échantillons plans, ayant une symétrie de rotation et de taille relativement petite.

### b. Trempage-retrait « Dip-coating » :

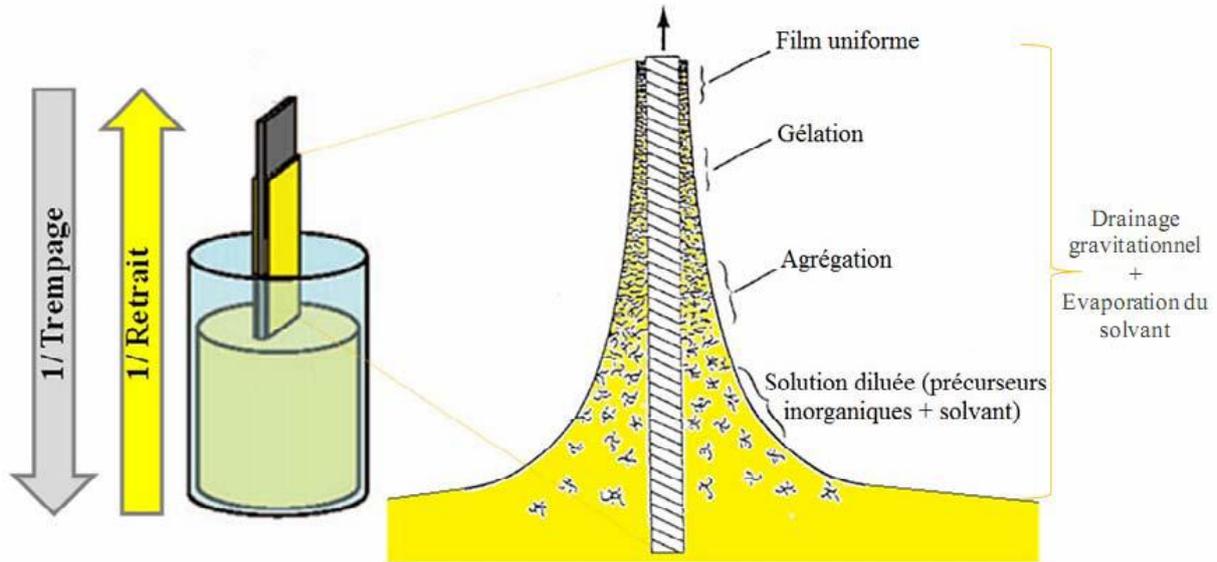
C'est la technique employée dans la préparation des échantillons étudiés dans le cadre de cette thèse. La méthode est facile à mettre en œuvre et elle a la possibilité de permettre des dépôts en couches sous champ magnétique, ce qui permet d'orienter les nanoparticules magnétiques au sein de la matrice ainsi formée. Son principe est illustré sur la **figure II.3**. Il consiste à immerger le substrat dans le sol et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables, pour obtenir une couche d'épaisseur régulière. En effet, lors du retrait le liquide va

s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme [96].



**Figure. II.3.** Différentes étapes pour l'obtention d'un dépôt par trempage-tirage (dip-coating).

La **figure II.4** montre tous les phénomènes physico-chimiques qui se produisent simultanément lors de la remontée. Il s'agit de changements structuraux de la couche déposée par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. L'évaporation des solvants provoque un rapprochement des monomères facilitant ainsi la polycondensation et le passage à l'état gel. La phase de gélification est beaucoup plus rapide que dans le cas de la formation de gels massifs : on exprime les temps en secondes plutôt qu'en jours ou même en mois. La physique utilisée lors d'un dépôt par dip-coating a été étudiée par Brinker et Scherer [99].



**Figure II. 4.** Schéma de la formation de la couche par la méthode trempage- tirage.

Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément.

Il faut noter que plusieurs facteurs sont à prendre en compte pour contrôler l'épaisseur des dépôts ; particulièrement la vitesse de retrait, la densité de la solution (concentration), la viscosité, la gravité et la tension d'interface.

Dans le cas où la viscosité  $\eta$  du liquide et la vitesse de tirage  $U_0$  sont suffisamment élevées (afin de minimiser la courbure du ménisque), l'épaisseur déposée  $h$  est celle qui équilibre la force de tirage et la force de pesanteur  $g$  [100].

$$h = c \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}} \quad \text{II.2}$$

Où  $c$  est une constante égale à 0,8 pour les liquides Newtoniens,  $\rho$  est la masse volumique du milieu. En effet, dans la plupart des systèmes sol-gel, les vitesses de tirage sont lentes et l'équilibre est alors défini par le rapport entre la force de tirage et la tension superficielle selon la relation II.3 de Landau-Lifchitz suivante [100] :

$$h = 0.94 \frac{(\eta v_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} \sqrt{\rho g}} \quad \text{II.3}$$

Avec :  $\eta$  viscosité de la solution,  $U_0$  la vitesse de retrait ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $\gamma_{LV}$  la tension superficielle liquide/vapeur,  $\rho$  la masse volumique du milieu ( $\text{kg.m}^{-3}$ ), et  $g$  la gravité ( $\text{m.s}^{-2}$ ). Le drainage se

fait lors de l'étape du retrait dû au fait que le liquide s'écoule le long du substrat, et à la fin de cet écoulement le substrat sera recouvert d'un film uniforme et poreux.

Ce procédé est scindé en cinq étapes : l'immersion, le début du tirage, le dépôt, l'écoulement par gravitation (drainage) et l'évaporation.

L'élaboration des films optiques comprend trois étapes : la préparation du sol, le tirage des films et le traitement thermique.

#### **II.1.4.2 Choix des substrats**

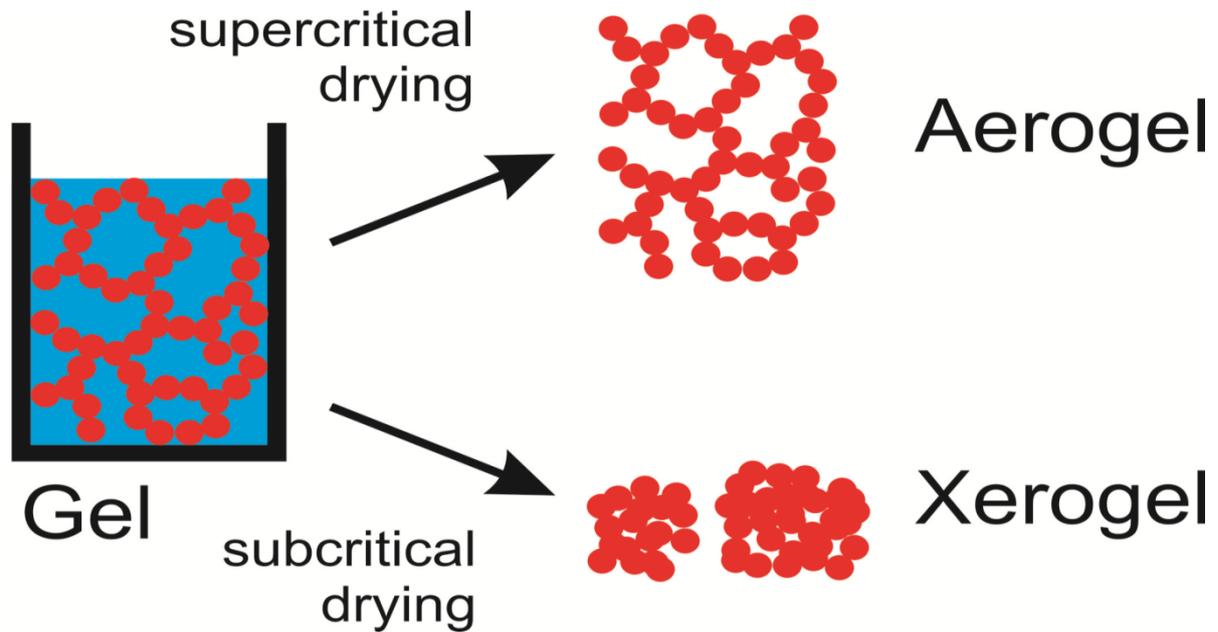
Le choix du substrat est dicté par les propriétés physico-chimiques des systèmes substrat/film. Il faut, bien évidemment, que la mouillabilité du sol liquide sur le substrat soit parfaite et que la composition chimique du substrat n'entraîne pas la contamination du film mince déposé par diffusion d'espèces chimiques au cours des traitements thermiques ultérieures. De plus, les caractéristiques propres au substrat, sur les plans microscopique et macroscopique, ont aussi leur importance suivant l'objectif recherché. Par exemple les applications en guidage optique imposent que l'indice du substrat soit plus faible que celui de la couche mince élaborée.

#### **II.1.4.3 Densification des couches minces**

Cette étape de dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Le séchage s'effectue à des températures entre 20°C et 200°C, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité des solvants. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit qui est destiné à le transformer en un film dense.

##### **a) Le séchage des couches minces**

Le séchage du film constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du film xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison de l'apparition d'une interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores et qui génère des tensions capillaires s'exerçant sur le réseau solide (**figure II.5**).



**Figure II.5.** Séchage sol-gel.

### b) Le recuit des couches minces

Le procédé de traitement thermique (recuit) est différent de celui de séchage. Le recuit est aussi une étape primordiale dans la formation du matériau en couche mince, du fait de son rôle effectif dans trois fonctions principales : l'élimination du reste des matières organiques présentes dans la solution de départ, la cristallisation et la densification du matériau. C'est après le recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit permet de les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300°C et 700°C. Pour des températures supérieures, ces recuits sont appelés calcinations à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur. L'autre source de contrainte provenant des recuits est la possible différence des coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation

à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat. Des fissurations ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts doivent être évités car ils peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications.

### II.1.5. Potentiels et limitations du procédé.

Les principaux avantages du procédé sol-gel sont répertoriés selon deux critères, l'ingénierie des matériaux et la facilité de mise en forme qui sont influencés par les paramètres internes et externes énumérés ci-dessous.

1. Le procédé sol-gel rend possible la réaction de précurseurs métalliques entre eux pour générer des matériaux nouveaux multi-composants inaccessibles par d'autres voies. L'utilisation de précurseurs liquides volatils permet d'atteindre des matériaux de grande pureté. Ainsi, ces composites permettent d'accéder à des propriétés optiques (indice de réfraction) et mécaniques modulables.
2. Les nombreux paramètres de synthèses sur lesquels il est possible d'agir pour contrôler la structure permettent par exemple d'obtenir des matériaux très poreux (jusqu'à 90% de porosité).
3. L'élaboration de matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication.
4. Le procédé sol-gel permet d'élaborer des matériaux sous diverses formes (massif, fibre, poudre ou films.). La mise en forme se faisant à partir d'une solution, des films minces pourront être déposés sur une grande variété de substrats.

L'énumération des avantages du procédé sol-gel conduit également à ~~lister~~ citer ses inconvénients :

1. Le mode opératoire est difficilement reproductible tant le nombre de paramètres à contrôler est important : humidité et température ambiantes, vieillissement des précurseurs, pureté des précurseurs, etc. Les alkoxydes de métaux de transition réagissent violemment à l'humidité et ont tendance à précipiter en surface des flacons au bout de plusieurs utilisations. En conséquence, ils doivent être manipulés avec précaution (en boîte à gants par exemple). L'utilisation de verrerie « jetable » et le travail en environnement contrôlé (éventuellement en salle blanche) permettent de stabiliser certains paramètres mais influent sur le coût du procédé.
2. La densification du matériau est une étape délicate qui peut entraîner la formation de fissures [101]. L'épaisseur des films [102,103], la nature du séchage (thermique ou UV) [104],

la densité de puissance dans le cas de l'UV ou la rampe de température choisie pour la voie thermique, etc. sont des paramètres à étudier pour optimiser le procédé. Le retrait du matériau lors du séchage est également un paramètre compliqué à prendre en compte pour certaines applications.

3. Le procédé peut être relativement long si l'on prend en compte le vieillissement du sol et certains modes de séchage thermiques (cas des matériaux massifs ou des couches épaisses). La durée de vie de certaines solutions élaborées par voie sol-gel est parfois très courte (certains sols de  $\text{TiO}_2$  ne conservent une forme liquide que 1 ou 2 jours avant gélification).

4. Le coût des précurseurs alkoxydes reste relativement élevé. Ainsi, à l'heure actuelle, [90], les procédés sol-gel ne sont pas compétitifs pour la production de forts tonnages de verre (1 kg de verre « sol-gel » revient cent fois plus cher que le verre réalisé par « fusion-coulée »). Par contre, ils peuvent trouver des applications intéressantes pour la fabrication de produits à forte valeur ajoutée.

### **II.1.6. Protocole expérimental.**

Dans le présent travail, nous nous sommes fixés comme objectif essentiel l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , d'oxyde étain  $\text{SnO}_2$  et de leurs composites. Les couches sont déposées sur des substrats en verre par la méthode chimique sol-gel de trempage-tirage (dip-coating). La déposition des couches s'effectue en trois étapes successives :

1. la préparation des solutions et le nettoyage des substrats,
2. le dépôt du film par le procédé de "dip-coating",
3. le séchage et le traitement thermique.

#### **II.1.6.1. Préparation des solutions et nettoyage des substrats.**

Les substrats que nous avons utilisés dans notre travail de thèse sont des lames de verres ; leur indice de réfraction, est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632,8nm.

Le mode opératoire du nettoyage des substrats est le suivant :

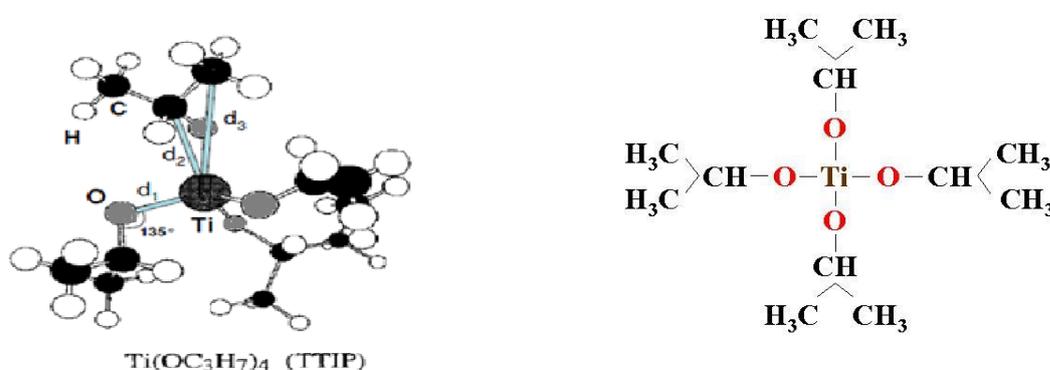
- Nettoyage dans un bain d'acétone sous ultra-son pendant 5 min à la température ambiante.
- Nettoyage avec le méthanol sous ultra-son pendant 5 min.
- Séchage.

### II.1.6.1.1. Synthèse de l'oxyde TiO<sub>2</sub> simple.

#### Choix du précurseur

##### a) Tétraisopropoxyde de Titane (TTIP)

Le précurseur utilisé pour la synthèse des couches minces d'oxydes de titane est le Tétraisopropoxyde de Titane (TTIP) de formule brute Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> (**figure II.6**) et dont quelques propriétés sont présentées dans le **tableau II.2**. Ce précurseur a été retenu car il est stable et peu onéreux (application industrielle). Il ne nécessite pas de source supplémentaire d'oxygène pour la formation de l'oxyde de titane et ses sous-produits de décomposition ne sont pas nocifs.



**Figure II.6:** Molécule de TTIP

Le diamètre de la molécule de TTIP est de l'ordre de 10 Å environ. Pour le calculer la molécule de TTIP est considérée comme une sphère dont le centre se situe sur l'atome de Ti. Son rayon tient donc compte de la distance entre l'atome de Ti le carbone d'un groupe méthyle non lié à l'atome d'oxygène et du rayon de van der Waals de ce groupe méthyle (1,7Å). Donc  $r_{\text{TTIP}} = 3,3 + 1,7 = 5,0 \text{ \AA}$  ;  $d_{\text{TTIP}} = 10,0 \text{ \AA}$

Dans les conditions normales, cet alkoxyde de titane est un liquide incolore. Sensible à l'hydrolyse, il a une forte tendance à réagir avec l'humidité de l'air et doit donc être manipulé sous atmosphère contrôlée et inerte. Il est soluble dans l'éthanol anhydre, l'éther, le benzène et le chloroforme. Le **tableau II.2** regroupe quelques propriétés physiques du précurseur.

**Tableau II.2.** Propriétés physiques du précurseur TTIP.

<b>Masse molaire</b>	284,2 g/mol
<b>Température de fusion (°C)</b>	(20 °C)
<b>Température d'ébullition /pression</b>	91,3/5mmHg ; 50/ 1mmHg
<b>Densité à 25°C</b>	0,995
<b>Viscosité à 15°C (cp)</b>	2,11-2,29

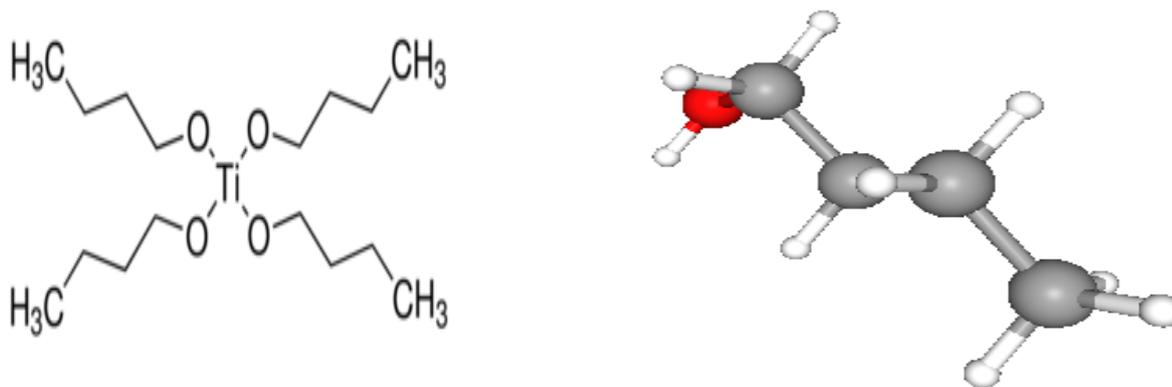
La solution conduisant au dépôt de couches minces de TiO<sub>2</sub> a été préparée à partir du précurseur d'isopropoxyde de titane (97%, ALDRICH), de l'isopropanol afin de diluer le composé précédent, de l'acide acétique: CH<sub>3</sub>COOH pour stabiliser l'isopropoxyde de titane en le complexant. Ensuite, on verse du méthanol dans la solution pour obtenir un sol moins visqueux. Cette solution est transparente, de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse.

Lorsqu'une lame de verre soigneusement lavée et séchée est trempée dans cette solution claire et ensuite retirée de celle-ci à une vitesse de 9.5 cm/ mn, elle se recouvre d'une couche mince de couleur blanchâtre.

Une procédure multicouche a été adoptée afin d'obtenir un dépôt final. Après le dépôt de chaque monocouche, l'échantillon a été séché à 100°C pendant 10 min. Le dépôt multicouche final préparé sur des lames de verre a été traité thermiquement à l'air pendant 2 heures à une température de 500°C.

### **b) n-butoxyde de titane.**

Le deuxième précurseur utilisé pour la synthèse des couches minces d'oxyde de titane est le butoxyde de titane qui est un composé chimique métal-organique de formule Ti(OBu)<sub>4</sub> (Bu = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) (**figure II.7**). C'est un liquide incolore et inodore, bien que les échantillons vieillis soient jaunâtres avec une faible odeur alcoolique. Il est soluble dans de nombreux solvants organiques. [105] Il s'hydrolyse pour donner du dioxyde de titane, ce qui permet le dépôt de revêtements de TiO<sub>2</sub> de différentes formes et tailles à l'échelle nanométrique [106]. Quelques propriétés de Ti(OBu)<sub>4</sub> sont données dans le **tableau II.3**.



**Figure II.7.** Structure de butoxyde de titane  $Ti(OBu)_4$ .

**Tableau II.3.** Propriétés physiques du précurseur n-butoxyde ( $Ti(OBu)_4$ ).

	Propriétés
<b>Masse molaire</b>	340.32164 g/mol
<b>Odeur</b>	faible alcool
<b>Densité</b>	0.998 g/cm <sup>3</sup>
<b>Point de fusion</b>	-55 °C
<b>Point d'ébullition</b>	312 °C
<b>Solubilité dans l'eau</b>	décompose
<b>Solubilité</b>	la plupart des solvants organiques sauf les cétones
<b>Indice de réfraction (<math>n_D</math>)</b>	1.486

La deuxième solution de n-butoxyde ( $Ti(OBu)_4$ ) a été préparée comme suit :

On part d'un mélange du n-butoxyde avec du butanol-1 et de l'acide acétique ; le mélange obtenu est agité pendant 30 minutes. Ensuite, de l'eau est ajoutée au mélange et le tout est agité pendant 2 heures. La solution obtenue est d'une couleur jaunâtre.

#### II.1.6.1.2. Synthèse de l'oxyde $SnO_2$ simple.

- **Chlorure d'étain**

Le chlorure d'étain (II) hydraté de formule chimique  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  et de masse molaire  $M=225,63$  g/mol est un solide ionique cristallin blanc, inodore. Il peut être préparé en dissolvant de l'étain blanc dans l'acide chlorhydrique et il résulte le chlorure d'étain dihydrate  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ . La réaction est lente et elle se présente comme suit :



Ses propriétés principales sont récapitulées dans le **tableau II.4**.

**Tableau II.4.** Propriétés physiques et chimiques du précurseur  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Masse molaire	225.63 g/mol
Solubilité dans l'eau	1187 g/l (20 °C)
Point de fusion	246 °C (substance anhydre)
Densité	2.71 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)
Masse volumique apparente	1250 kg/m <sup>3</sup>
Valeur pH	1 - 2 (100 g/l, H <sub>2</sub> O, 20 °C)
Point d'ébullition	623 °C (1013 hPa) (substance anhydre)

La solution de  $\text{SnO}_2$  est réalisée à partir du sel d'étain ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). En général, les solvants sont des alcools ou des esters. Dans notre cas, nous avons choisi l'éthanol. Compte tenu du procédé d'élaboration, le solvant joue plusieurs rôles : solubilisation, obtention d'un alcoxyde, stabilité chimique, mouillage de la surface du substrat, influence sur la viscosité du film et sur la porosité en raison de sa forte volatilité lors du séchage et du recuit.

#### II.1.6.1.3. Synthèse des oxydes mixtes.

Les solutions des composites  $\text{TiO}_2 : \text{SnO}_2$  sont préparés à partir du mélange des deux solutions de  $\text{TiO}_2$  (TTIP) et de  $\text{SnO}_2$  avec différents rapports molaires (% molaire) de  $\text{SnO}_2$  à  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2 : \text{SnO}_2$  (9: 1),  $\text{TiO}_2 : \text{SnO}_2$  (8: 2) et  $\text{TiO}_2 : \text{SnO}_2$  (6: 4)). Le mélange est soumis à une agitation à température ambiante pendant 1 h.

#### II.1.6.2. Dépôt du film par le procédé de "dip-coating".

Le dépôt des couches minces de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  et  $\text{TiO}_2 : \text{SnO}_2$  par la voie sol-gel est réalisé grâce à un dispositif de trempage-tirage de type HOLMARC « Dip-coating » modèle HO-TH-02B montré dans la **figure II.8**. Les substrats sont d'abord trempés dans la solution lentement à vitesse constante et y sont maintenus pendant un court instant. En suite, ils sont retirés avec la même vitesse de trempage. Notons que le dépôt se fait sur les deux faces du substrat.



**Figure II.8.** Dispositif expérimental de trempage-tirage “dip-coating”.

### II.1.6.3. Séchage et traitement thermique.

Après chaque trempage, les films subissent immédiatement un séchage à 100°C pendant 10mn, permettant l'évaporation du solvant. Cette procédure est répétée plusieurs fois selon le nombre de couches désiré.

Le traitement thermique est seulement utilisé pour transformer les couches minces de l'état amorphe à l'état poly-cristallin. La température du four et la durée du recuit sont des paramètres important qui influent sur les propriétés des couches minces obtenues, Dans notre travail la température de recuit utilisée est 500°C et la durée du recuit est 2 heures.

## II. 2. Caractérisations physiques.

### II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est mise en œuvre pour la détermination de la structure cristalline et la taille des grains des couches déposées.

#### Principe:

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau solide, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristallites. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être détectées par le détecteur.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg (**Figure II.9**) :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad \text{II.4}$$

avec :

$\theta_{hkl}$  : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indices de Miller ( $hkl$ ).

$d_{hkl}$  : la distance interréticulaire entre les plans diffractant.

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau incident.

$n$  : l'ordre de la diffraction.

Le diffractomètre utilisé dans le cadre de ce travail est de type Philips X'Pert du centre de recherche (CRNA).

Dans le cas de l'incidence rasante le faisceau incident reste fixe en formant un angle très faible (de quelques dixièmes de degrés à quelques degrés) avec la surface de l'échantillon. Seul le détecteur se déplace pour balayer angulairement les cônes de diffraction. Cette configuration est utilisée pour des films peu épais, car elle permet au faisceau incident de parcourir un chemin important dans le film et minimise sa pénétration dans le substrat.

Dans le cadre de notre travail, la source des rayons X est une anticathode de cuivre ( $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ ) alimentée par un générateur tension-courant de 45 kV – 40 mA. Les mesures ont été effectuées sous un angle d'attaque de  $0.54^\circ$ , un pas angulaire de  $0.017^\circ$  avec un temps d'acquisition 0.05s. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans l'intervalle angulaire  $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ .

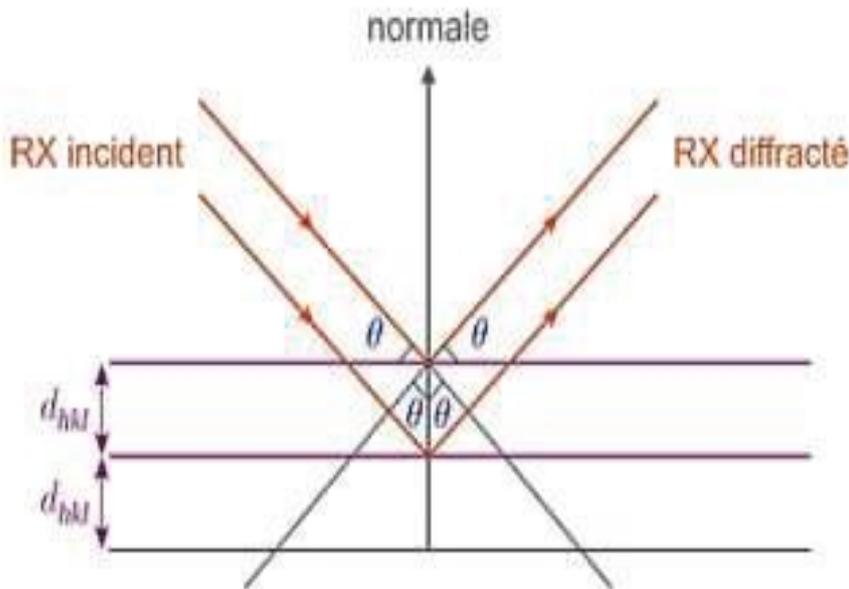
La nature des phases présentes dans les échantillons est déterminée par la comparaison des spectres DRX expérimentaux avec ceux de références dans les bases de données (fiches ASTM).

La taille moyenne des cristallites a été estimée d'après les acquisitions en  $\theta$ - $2\theta$  en employant la formule de Scherrer :

$$D = \frac{(0,9 \cdot \lambda)}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{II.5}$$

Où :

D est la taille des grains ([D] = nm),  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau des rayons X incidents,  $\theta$  est l'angle de diffraction et  $\beta$  est la largeur du pic de diffraction à mi-hauteur exprimée en radian.



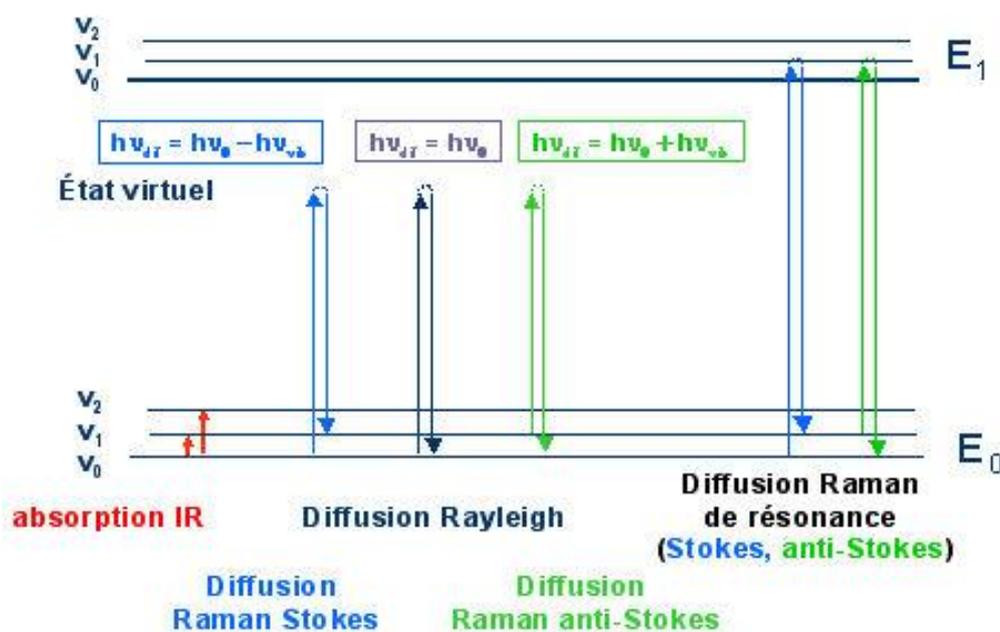
**Figure II.9.** Démonstration graphique de la loi de Bragg.

### II.2.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est devenue un outil important d'analyse non destructive et de recherche. Elle peut être utilisée pour des applications aussi variées que l'analyse des polymères, des films minces, des semi-conducteurs, et même pour l'analyse des nanomatériaux de carbone. Le principe de la spectroscopie Raman est lié à la diffusion de la lumière. C'est un processus où un photon de lumière interagit avec un échantillon pour produire un rayonnement diffusé de différentes longueurs d'onde. La spectroscopie Raman est extrêmement riche en informations, (utile pour l'identification chimique, la caractérisation de structures moléculaires).

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman qui est un phénomène de diffusion inélastique de la lumière : lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence  $\nu_0$  une partie de la lumière est absorbée et une partie est diffusée soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou Rayleigh, soit avec une fréquence différente et c'est la diffusion Raman. Si  $\nu_{\text{diff.}} < \nu_0$  on a la diffusion Raman Stokes, si  $\nu_{\text{diff.}} > \nu_0$  on a la diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible.

La **figure II.10** illustre de manière schématique les transitions d'énergie à la base des spectroscopies infrarouges et Raman. Un relevé de l'intensité de la lumière dispersée par rapport à la différence d'énergie (ou décalage) fournit un spectre Raman. Chaque pic correspond à un décalage Raman de l'énergie de lumière incidente  $h\nu_0$ .



**Figure II.10.** Diagramme des niveaux d'énergie pour différentes transitions en spectroscopie vibrationnelle.

Comme la spectroscopie IR, la spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergies vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés : nature et environnement des atomes, distances interatomiques, symétrie, constantes de force, structures cristallines.... 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 variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule (ou le solide) et dont l'observation est

permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire (différentes de celles de la spectroscopie IR).

La spectroscopie Raman est utilisée pour la caractérisation des matériaux cristallisés ou amorphes (verres, catalyseurs, semi-conducteurs, matériaux carbonés, composés inorganiques et organométalliques, minéraux, polymères...). Etant un faible diffuseur Raman, l'eau est particulièrement bien adaptée aux études en milieu aqueux et donc souvent utilisée en bio-inorganique, en pharmacologie, en électrochimie et pour l'étude des milieux sol-gel. Grâce à ses récents développements techniques cette spectroscopie est de plus en plus utilisée pour les études in situ des milieux réactionnels en cours d'évolution.

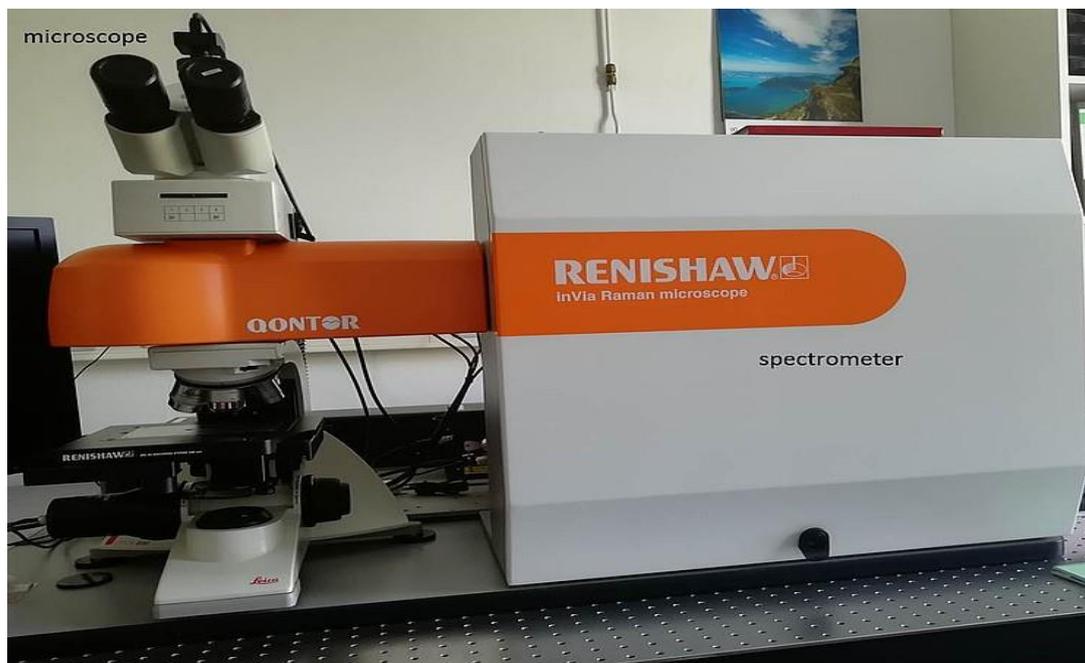
Parmi les nombreux avantages de cette technique on peut citer entre autres :

- Utilisable quel que soit l'état physique du matériau : solide amorphe ou cristallisé, liquide ou gazeux.
- Facile à mettre en œuvre : pas de mise en forme particulière de l'échantillon dans la plupart des cas et possibilité de cellules ou fenêtres en verre car domaine UV-VIS-NIR.
- Non destructive : garantie de l'intégrité de l'échantillon (sous réserve de puissance laser).
- Nécessite peu de matière et présente une grande résolution spatiale.
- Sensible aux petites structures : étude par microscopie Raman.
- Particulièrement bien adaptée aux études en milieu aqueux.
- Observable entre 50 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  sans changement de l'instrumentation (analyse aisée des fréquences  $< 400 \text{ cm}^{-1}$ ).
- Facilement combinable avec d'autres méthodes de caractérisation analytiques.
- Se prête bien aux mesures in situ en milieux hostiles et/ou sous contraintes (température élevée, hautes pressions, atmosphère contrôlée, radioactivité, etc.).
- Utilisable pour l'étude des milieux orientés : mesures de polarisation.
- Exaltation possible du signal par Résonance Raman ou SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy).

Les inconvénients de cette technique sont par exemple :

- Faiblesse du signal Raman : l'augmentation du signal Raman est possible par augmentation de la puissance laser mais elle entraîne souvent une dégradation de l'échantillon par échauffement ou photo décomposition. Faibles teneurs ou faibles concentrations impossibles à déceler.
- Fluorescence : elle peut être beaucoup plus intense que l'effet Raman au point de l'occulter totalement.

Le spectromètre Raman utilisé (**Figure II.11**) au niveau du Laboratoire Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Université des Frères Mentouri Constantine 1 est de type RENISHAW inVia Raman Microscope équipé d'une camera CCD PELTIER COOLED, d'un microscope de type LEICA et d'un laser (He-Ne) de longueur d'onde d'excitation 633nm, et utilisant un temps d'accumulation de 1s.



**Figure II.11.** Dispositif expérimental de spectroscopie Raman ( $\mu$ -Raman).

La **figure II.12** représente les spectres Raman de deux formes cristallines de  $\text{TiO}_2$  : la forme anatase et la forme rutile.

La bande située à  $250 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de rutile est due à une transition à 2 phonons [108]. La théorie des groupes donne la représentation irréductible suivante pour les vibrations optique de l'anatase :

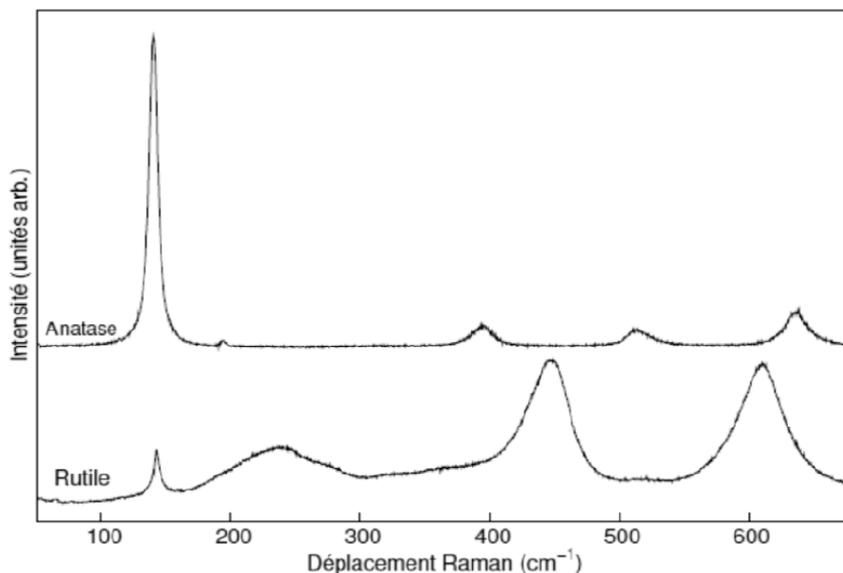
$$1A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u$$

Les modes  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  et  $E_g$  sont actifs en spectroscopie Raman et les modes  $A_{2u}$  et  $E_u$  sont actifs en spectroscopie infrarouge. Le mode  $B_{2u}$  est inactif en spectroscopie Raman et en spectroscopie infrarouge. Il ya donc 6 modes de vibration permis en spectroscopie Raman [109].

Les modes optiques de la phase rutile ont la représentation irréductible suivante :

$$1A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 2B_{1u} + 1E_g + 3E_u$$

Les modes actifs en spectroscopie Raman sont les quatre modes  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $E_g$ , les autres sont actifs en spectroscopie infrarouge et le mode  $A_{2g}$  est silencieux [107].



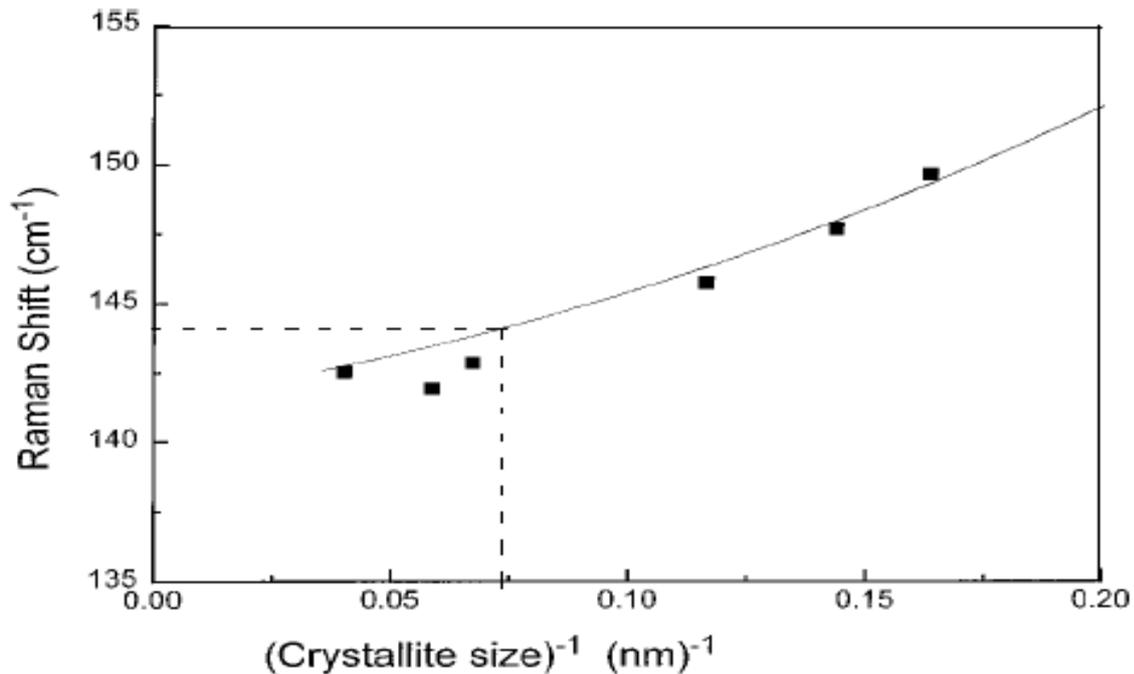
**Figure II.12.** Spectres Raman de  $TiO_2$  rutile et  $TiO_2$  anatase.

Le **tableau II.5** résume la position des bandes caractéristiques de ces deux structures, obtenue par l'analyse de la théorie des groupes [107,108].

**Tableau II.5.** Fréquences des différentes bandes Raman de  $TiO_2$  anatase et rutile.

<b>Anatase</b>		<b>Rutile</b>	
<i>Mode</i>	<i>Fréquence (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Mode</i>	<i>Fréquence (cm<sup>-1</sup>)</i>
$E_g$	144	$B_{1g}$	143
$E_g$	197	$E_g$	447
$B_{1g}$	399	$A_{1g}$	612
$A_{1g}$	514	$B_{2g}$	826
$B_{1g}$	514	/	/
$E_g$	639	/	/

La position de la première bande correspondant au mode de vibration  $E_g(1)$  peut être utilisée pour estimer la taille des cristallites [109-112] selon une corrélation montrée sur la **Figure II.13**. Le mode de vibration  $E_g(1)$  de l'anatase « bulk », utilisé comme référence apparaît à  $143 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure II.13:** Corrélation entre la position de la bande  $E_{1g}$  et la taille des cristallites d'anatase  $\text{TiO}_2$  [109]

### II.2.3. Spectroscopie des lignes noires: coupleur à prisme (m-lines).

La technique de couplage par prisme présentée dans les travaux de Tien et Ulrich [113,114] est celle retenue pour notre étude. La spectroscopie de lignes noires permet de caractériser tout film transparent d'indice supérieur à celui du substrat dont l'épaisseur et la qualité optique sont suffisantes pour favoriser le guidage optique. La spectroscopie m-lines est une méthode d'analyse optique qui permet de mettre en évidence les différents modes guidés et, par conséquent, de déterminer les différents paramètres opto-géométriques, à savoir l'indice de réfraction (par l'intermédiaire des indices effectifs) et l'épaisseur du guide (cas d'un guide d'onde multimodes). Ces derniers paramètres pourraient être déterminés par d'autres techniques telles que l'ellipsométrie pour l'indice, la spectroscopie de rétrodiffusion des ions Rutherford (RBS), la profilométrie ou la microscopie électronique à balayage pour la détermination de l'épaisseur. Cependant, par rapport à ces techniques, la spectroscopie des

lignes noires présente l'avantage d'être simple, efficace, précise, non destructive et relativement facile à mettre en œuvre [113].

Le principe de l'expérience m-lines consiste à coupler un faisceau laser (He-Ne à 632 nm) d'intensité  $I_0$  dans un guide au moyen d'un prisme d'indice de réfraction  $n_p$  (l'indice  $n_p$  du prisme est supérieur à l'indice du guide pour qu'il y ait réflexion totale). Le couplage est obtenu par pression avec une vis micrométrique, et en principe devant limiter l'épaisseur d'air entre le prisme et le guide. Le faisceau incident est focalisé sur la base du prisme où il est réfléchi avec un angle  $j$  directement lié par la loi de Descartes à l'angle d'incidence  $i$ . Cette réflexion est accompagnée, au point de couplage, d'une onde évanescente qui est couplée dans le guide moins réfringent que le prisme. Ainsi, pour certaines valeurs discrètes de l'angle  $j$  telles que  $N_m = n_p \sin j$ , on aura un couplage par onde évanescente correspondant à un mode d'indice effectif  $N_m$  dans le guide. Ceci entraîne l'apparition d'une ligne noire sur l'image réfléchie du faisceau incident. Chaque ligne noire correspond à un mode excité (guidé) dans le guide d'onde.

La propagation de la lumière dans le guide est fonction de l'orientation du prisme par rapport au faisceau incident et c'est à partir de ces différentes orientations que l'on peut déterminer l'indice effectif du mode, en utilisant la relation :

$$N_m = n_p \sin \left[ A_p + \arcsin \left( \frac{\sin i_m}{n_p} \right) \right] \quad \text{II.6}$$

avec  $n_p$ : l'indice de prisme,

$A_p$ : l'angle en degré du prisme (par rapport à la face en contact avec le film).

A partir des différentes valeurs de  $N_m$ , les paramètres opto-géométriques du film (épaisseur  $d$  et indice de réfraction  $n$ ) sont déduits des équations de dispersion qui relient l'indice effectif des modes guidés  $N_m$  à l'indice  $n$  et l'épaisseur  $d$  du film :

- Pour les modes en polarisation électrique TE :

$$2kd\sqrt{(n^2 - N_m^2)} = 2 \arctan \left( \sqrt{\frac{N_m^2 - n_a^2}{n^2 - N_m^2}} \right) + 2 \arctan \left( \sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n^2 - N_m^2}} \right) + 2m\pi \quad \text{II.7}$$

Avec  $n_a$  : l'indice de réfraction de la gaine supérieure (dans notre cas c'est l'air  $n_a = 1$ ),

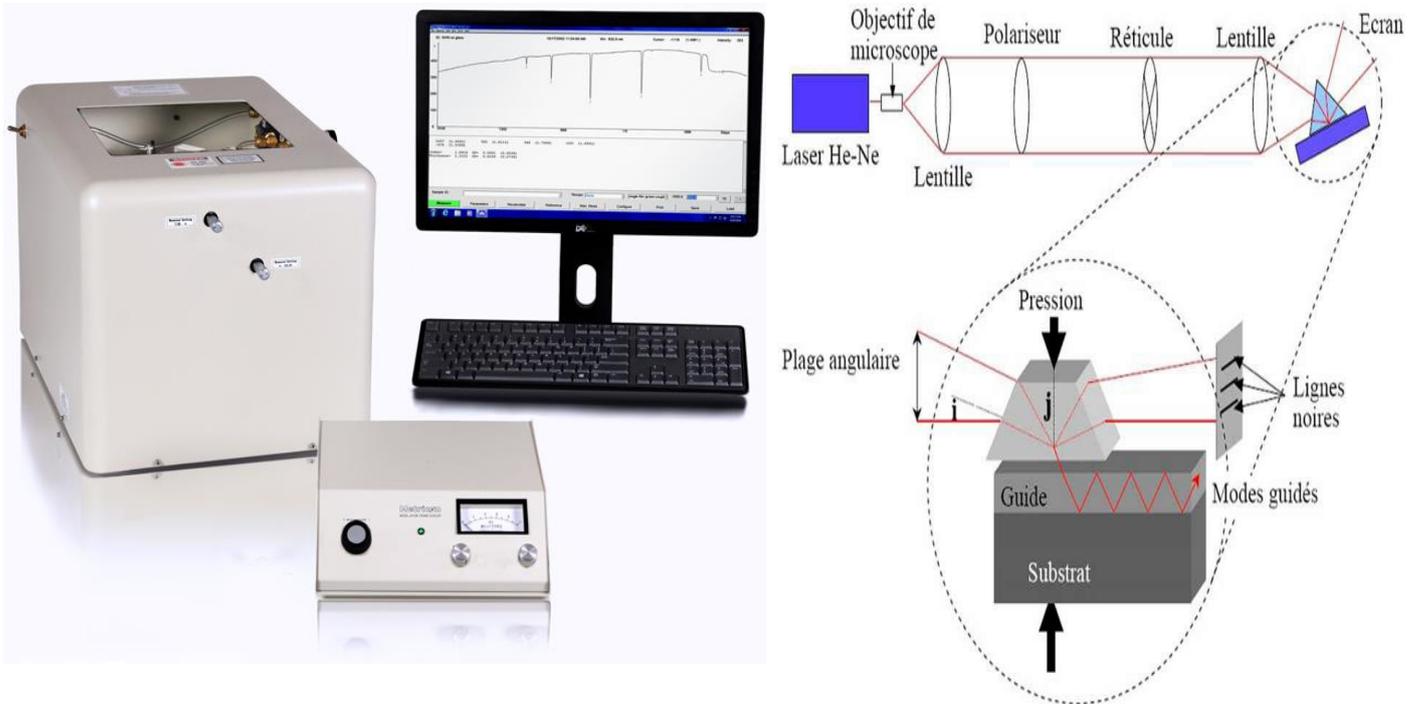
$n_s$  : l'indice de réfraction de la gaine inférieure (le substrat),

$k$ : le vecteur d'onde du faisceau laser utilisé.

- Pour les modes en polarisation magnétique TM :

$$2kd\sqrt{(n^2 - N_m^2)} = 2 \arctan \left[ \left( \frac{n^2}{n_a^2} \right) \sqrt{\frac{N_m^2 - n_a^2}{n^2 - N_m^2}} \right] + 2 \arctan \left[ \left( \frac{n^2}{n_s^2} \right) \sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n^2 - N_m^2}} \right] + 2m\pi \quad \text{II.8}$$

Le dispositif expérimental de la spectroscopie des lignes noires (m-lines) utilisé dans ce travail est un coupleur à prisme de marque Metricon 2010/M du Laboratoire LCMI (**Figure II.14**).



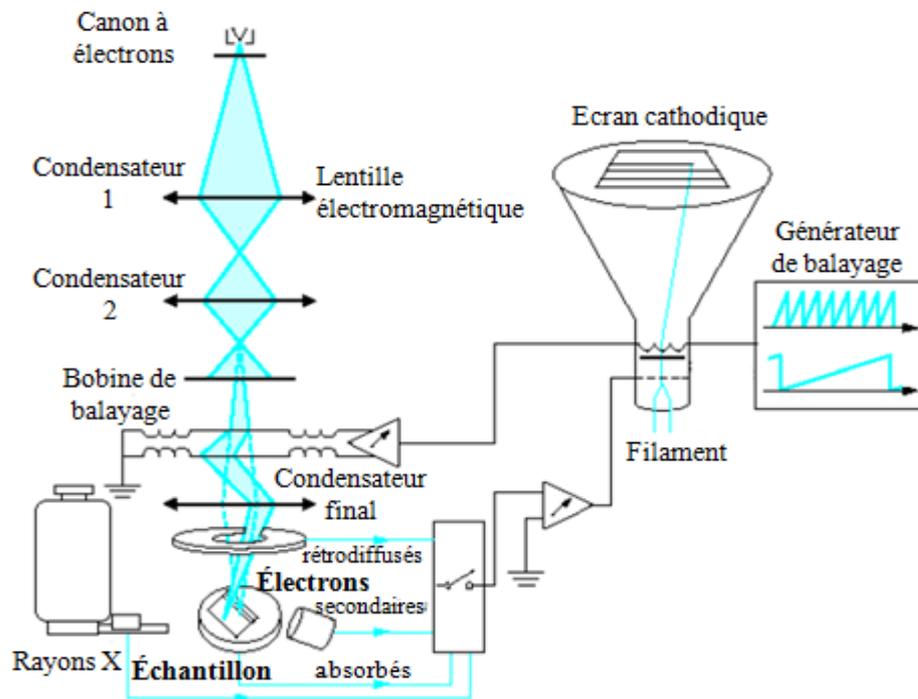
**Figure II.14.** (a) Coupleur à prisme modèle Metricon 2010/M, (b) Principe du dispositif expérimental de la technique m-lines.

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 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.2.4. Microscopie électronique à balayage

La morphologie de la surface des films étudiés a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). Cette technique permet de visualiser des images de la surface des couches à fort grossissement. A partir du moment où le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface du matériau, deux types d'électrons sont émis : secondaires et rétrodiffusés. Les électrons secondaires proviennent des électrons peu liés de la bande de conduction de l'atome.

Comme ces électrons proviennent de la couche superficielle, la quantité collectée dépend fortement de la surface, celle-ci doit être orientée parallèlement au faisceau incident. Ce type d'électrons renseigne donc sur la topologie de l'échantillon analysé. Quant aux électrons rétrodiffusés, ils résultent d'une interaction quasi élastique entre les électrons du faisceau incident et les noyaux d'atomes du matériau ce qui permet une analyse qualitative. Enfin, pour former une image, le faisceau doit balayer une zone de l'échantillon pour que les différents points d'impacts forment un point précis de l'image (**Figure II.15**).



**Figure II.15.** Le principe de MEB

Les observations par microscopie électronique à balayage présentées dans ce manuscrit ont été réalisées sur un microscope FEI Quanta 950 model du Laboratoire de Physique Fondamentale et Appliquée de l'Université de Blida. La profondeur d'émission électronique est de l'ordre de dizaines de nanomètres. Le rendement en électrons secondaires dépend de la composition et de la topographie de la surface.

### II.2.5. Microscopie à force atomique (AFM).

La microscopie à force atomique doit son invention en 1985 à G. Binnig et H. Rohrer (Prix Nobel de Physique en 1986). Cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles et d'étudier d'autres phénomènes à l'échelle nanométrique indépendamment de la nature des échantillons (biologiques, organiques, minérales, oxydes). Le principe du

microscope AFM repose sur la mesure des forces atomiques qui s'exercent entre une pointe d'un levier et la surface de l'échantillon. Ces forces sont très faibles, de  $10^{-12}$  à  $10^{-6}$  Newton selon les cas, et elles sont de différentes natures: Van der Waals, coulombiennes et autres. Quand le système détecte un changement dans la force entre la pointe et la surface, une tension est appliquée sur une céramique piézoélectrique, située sous l'échantillon, pour conserver une force constante et mesurer ainsi la topographie de la surface. La force qui apparaît entre la pointe et la surface de l'échantillon détermine la déflexion du levier. La lecture de cette déflexion s'effectue par la mesure de la déviation d'un faisceau laser réfléchi par l'extrémité. Alors, cela permet ainsi d'imager la morphologie de la surface balayée et d'en déterminer sa rugosité Rms (Root mean square) avec une résolution en hauteur Z de l'ordre de l'angström. La morphologie de surface des échantillons élaborés a été analysée à l'aide d'un microscope à force atomique modèle Bruker Icone du Centre de Recherche en Technologie Industrielle CRTI de Cheraga-Alger.

### **II.2.6. Spectroscopie de Photoluminescence (PL).**

La photoluminescence est une méthode spectroscopique utilisée dans l'étude des matériaux semi-conducteurs ou isolants. Elle fournit des renseignements sur les propriétés électroniques (nature du gap optique, recombinaison des paires (e-/h+), présence de défauts et des impuretés). La photoluminescence a été utilisée en particulier pour la compréhension des transferts et/ou de la séparation des charges photogénérées. Cette méthode repose sur la photo-excitation du matériau. Dans le cas d'un semi-conducteur, le principe est d'exciter des électrons de la bande de valence avec un photon d'une énergie supérieure à l'énergie de gap du composé, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. L'excitation fait donc passer les électrons vers un état d'énergie supérieure avant qu'ils ne reviennent vers un niveau énergétique plus bas avec émission d'un photon. Après un délai, l'électron se recombine et retourne dans la bande de valence avec émission d'un phonon (lorsque le matériau est à gap indirect). Le but des expériences de photoluminescence est de déterminer la présence de défauts dans la couche et essayer de déterminer leur nature, ceux-ci pouvant influencer de manière importante les propriétés électriques et optiques du système.

Les spectres d'émission ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de photoluminescence Perkin-Elmer LS55 du Laboratoire des nanomatériaux et des systèmes d'énergie renouvelable, Centre de recherche en technologie de l'énergie de Borj-Cedria, Tunisie. Le choix de la longueur d'onde utilisée en photoluminescence est très important et dépend du gap du matériau étudié.

Dans notre étude de la photoluminescence de TiO<sub>2</sub> nous avons utilisé une lampe Xe émettant à une longueur d'onde de 300 nm (UV) à température ambiante ; cette énergie est légèrement supérieure à l'énergie du band-gap de TiO<sub>2</sub> (357 nm).

### II.2.7. Spectroscopie UV-Visible.

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse optique non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le principe du spectrophotomètre (**Figure II.16**) consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire 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. A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) et les indices optiques. Les courbes expérimentales de transmission et d'absorption sont enregistrées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible SHUMAZU (UV 3101PC) à double faisceau sur la gamme de longueur d'onde allant de 290 jusqu'à 900 nm. Les cellules utilisées sont en quartz. Le spectrophotomètre est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel UVPC.

La détermination du gap optique  $E_g$  est basée sur le modèle proposé par Tauc [115], où  $E_g$  est relié au coefficient d'absorption  $\alpha$ .

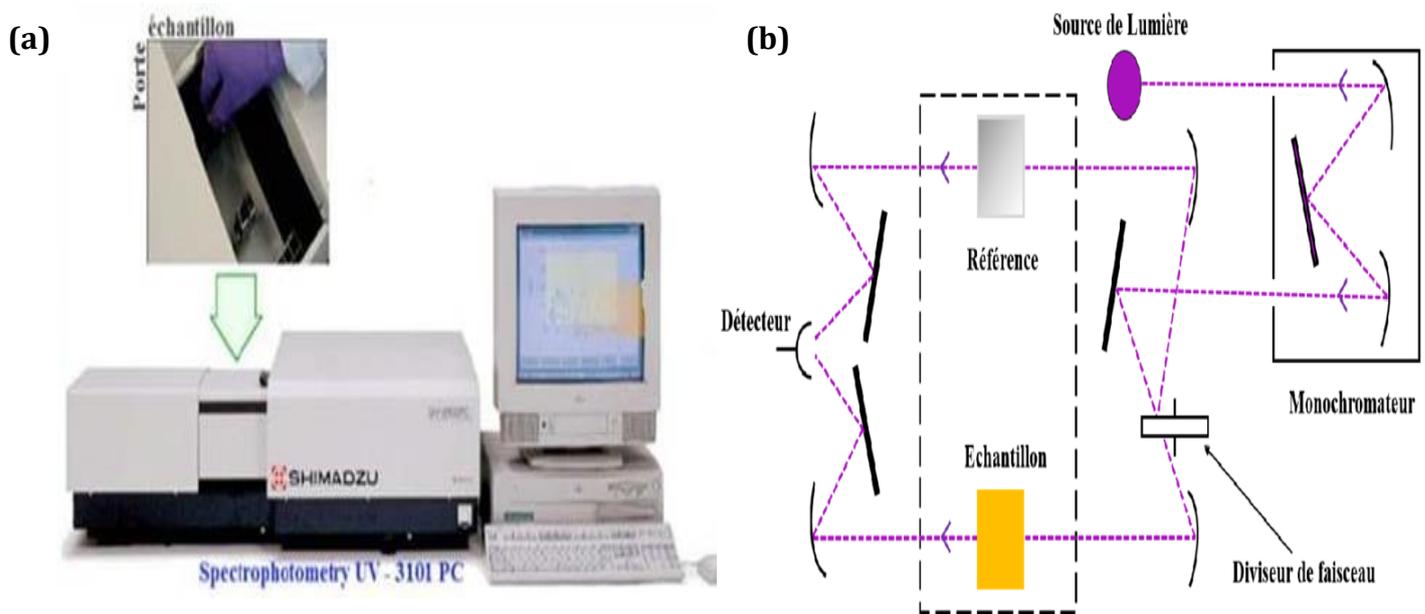
Afin d'obtenir une estimation de l'évolution de la bande interdite, les seuils d'absorption sont présentés sous formes de tracés de Tauc. Généralement, la bande interdite  $E_g$  peut être estimée en traçant  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $(h\nu)$ , obtenue par l'équation :

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^m \quad \text{II.9}$$

où  $A$  est le coefficient de Tauc qui dépend de la probabilité de transition,  $h\nu$  est l'énergie des photons incidents et  $\alpha$  représente le coefficient d'absorption de la couche. L'estimation de la bande interdite peut être obtenue en extrapolant la partie linéaire de la courbe jusqu'à la droite  $(\alpha h\nu) = 0$ . Il faut pour cela déterminer le coefficient d'absorption  $\alpha$ , déductible des mesures de transmission par la formule :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{T_0}{T} \quad \text{II.10}$$

avec  $d$  l'épaisseur du dépôt,  $T_0$  la transmission du substrat et  $T$  celle de l'échantillon.



**Figure II.16.** (a) Spectrophotomètre UV-Visible SHUMAZU (UV 3101PC), (b) Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

---

**CHAPITRE III :**

**Caractérisation physico-chimiques de**

**matériaux étudiés**

---

### III. 1. L'oxyde simple TiO<sub>2</sub>.

#### III.1.1. Effet de la nature de précurseur

Dans le présent travail, nous nous sommes fixés comme objectif essentiel l'élaboration et la caractérisation de couches minces à base d'oxyde de titane TiO<sub>2</sub>. Les différentes propriétés de ces films dépendent fortement des précurseurs utilisés. Nous avons préparé deux solutions de dioxyde de titane à partir de deux différents précurseurs ; le premier précurseur (**T1**) : l'isopropoxyde de titane, et le deuxième précurseur (**T2**) : n-butoxyde de titane.

##### III.1.1.1. Propriétés structurales.

Pour caractériser la structure cristalline de différents films déposés, nous avons utilisé deux méthodes d'analyse non destructives : la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman. La technique de DRX permet de fournir des informations sur la qualité cristalline, la taille des grains et l'état de contrainte des couches. La spectroscopie Raman permet d'analyser la composition moléculaire et la structure des couches minces par la détermination des différents niveaux d'énergie vibrationnels et rotationnels de molécules.

##### a) Diffraction des rayons X.

Les résultats d'analyse par DRX des couches minces de TiO<sub>2</sub> préparées à partir des deux solutions T1 et T2, l'échantillon T1 formé 4 couches et T2 formé 3 couches, déposées par la méthode sol-gel sur des substrats de verre et recuites à 500°C pendant 2 heures sont présentés sur la **figure III.1**. Les diffractogrammes de rayons X sont similaires pour les deux précurseurs. On remarque que les films présentent trois pics caractéristiques du dioxyde de titane qui apparaissent à  $2\theta = 25.39^\circ$ ,  $37.85^\circ$ ,  $48.06^\circ$  et qui sont associés aux plans (101), (004), (200) de la phase polycristalline anatase de TiO<sub>2</sub> (JCPDS No 01-078-2486). On note également un décalage angulaire de la raie (101) pour l'échantillon T2. La taille moyenne des nanocristallites, estimée à partir de la relation de Scherrer, est 22 nm pour le film T1 et 19 nm le film T2, ce qui montre que la cristallisation de T1 est meilleure que celle de T2. On voit donc l'existence de différences entre les films déposés en utilisant des solutions préparées à l'aide de sources TTIP et n-butoxide. Ce résultat montre donc l'effet de la nature de la solution de départ sur les propriétés cristallographiques des films. Le **tableau III.1** regroupe les paramètres déduits de l'analyse DRX pour T1 et T2.

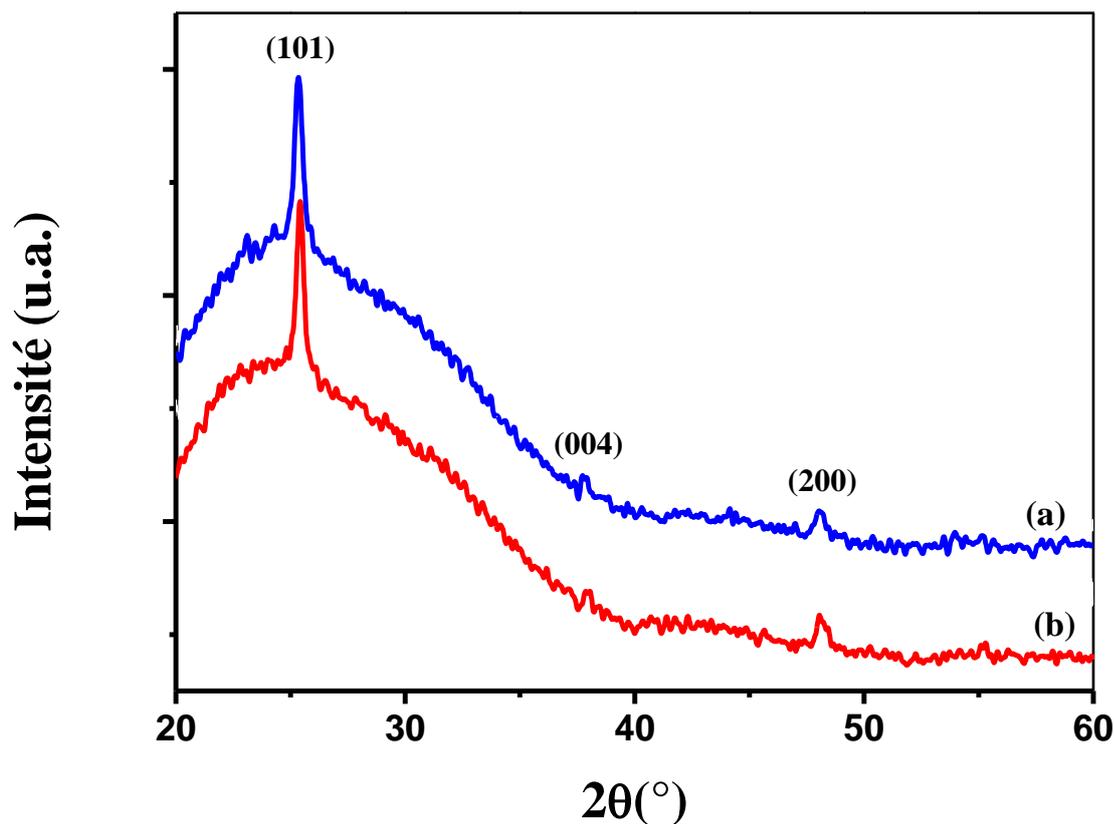


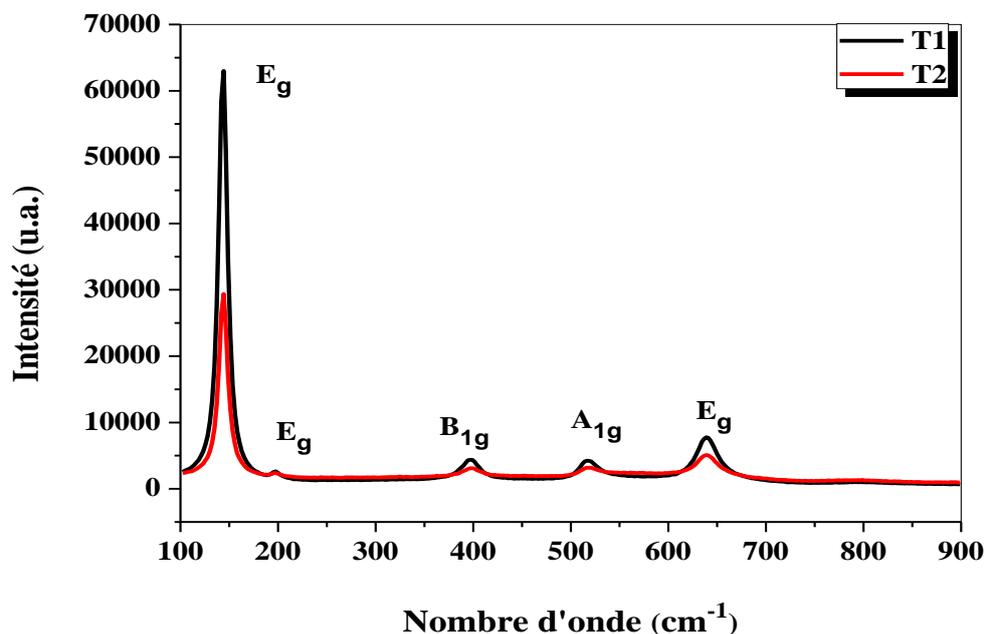
Figure III.1. Diagrammes de diffraction des rayons X des deux films T1 (a) et T2 (b).

Tableau III.1. Variation des paramètres de la structure des films minces T1 et T2.

Précurseur	Pos pic [ $^{\circ}2\theta$ ]	FWHM [ $^{\circ}2\theta$ ]	Taille des particules [ $\text{\AA}$ ]	Contraintes [%]
T1 (TTIP)	25,396	0,4038	216	0,781
T2 (n-Butoxide)	25,329	0,4499	192	0,872

#### b) Analyse $\mu$ -Raman.

Les spectres Raman des échantillons T1 et T2 enregistrés dans la gamme spectrale 100-900  $\text{cm}^{-1}$  sont présentés sur la **figure III.2**. Les courbes Raman obtenus sont caractérisés par les bandes relatives aux modes de vibration de la phase anatase de  $\text{TiO}_2$  localisées à 144 ( $E_g$ ), 197 ( $E_g$ ), 399 ( $B_{1g}$ ), 514 ( $B_{1g}$ ) et 639 ( $E_g$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Il convient de noter aussi que les pics de ces signaux sont plus intenses pour T1 que pour T2. Ceci révèle les différences de cristallinité entre les deux films et, par conséquent, le bon accord avec les résultats de l'étude par DRX.



**Figure III.2.** Spectres micro-Raman des films minces de dioxyde de titane d'échantillons T1 et T2.

### III.1.1.2. Propriétés optiques.

#### - Transmittance.

La **figure III.3** représente la superposition des spectres de la transmittance des deux échantillons T1 et T2 en fonction de la longueur d'onde. Ces spectres, constitués de deux régions, montrent que les deux couches T1 et T2 possèdent une forte transparence dans la région du visible dans la gamme de longueur d'onde allant de 380 à 900 nm. Cette transparence élevée constitue une des propriétés optiques qui explique l'intérêt porté aux couches minces TiO<sub>2</sub>. La région caractérisée par une forte absorption se situe dans le domaine UV ( $\lambda < 380$  nm). Cette absorption est due à la transition électronique inter-bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique du dioxyde de titane.

Le seuil d'absorption des films (T2) se déplace vers l'énergie supérieure (blue shift), indiquant que l'intervalle optique dans l'échantillon T2 est plus large que dans les films T1. Les oscillations du spectre sont dues à des interférences dans le film provenant de deux interfaces différentes.

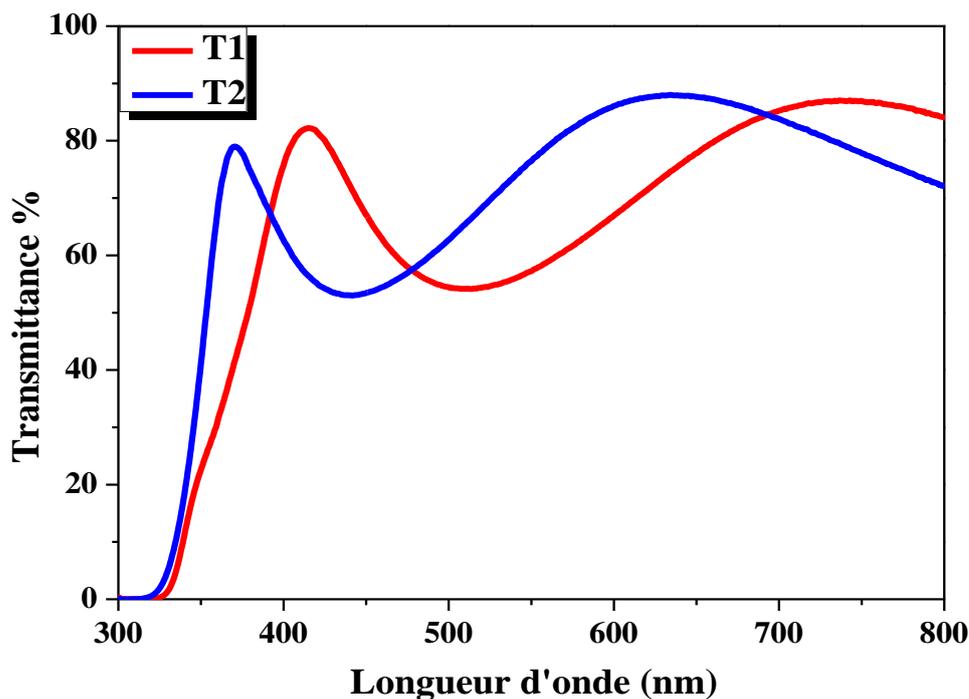
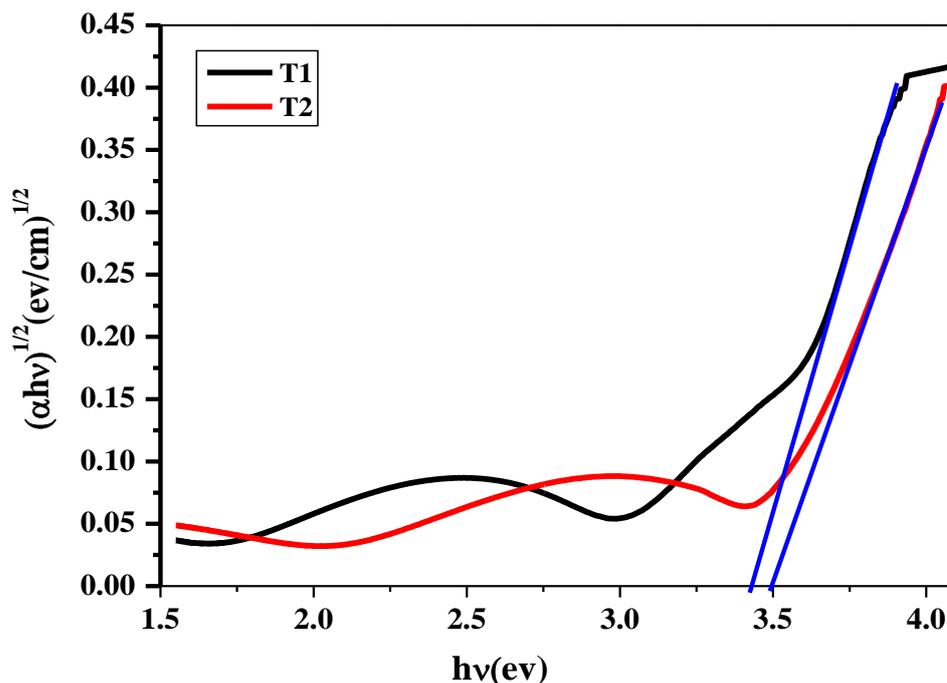


Figure.III.3. Spectres de transmission optique des échantillons T1 et T2.

- **Gap optique.**

Le dioxyde de titane est un semi conducteur à gap indirect. La courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  permet par extrapolation d'obtenir la valeur du gap optique ( $E_g$ ), comme il a été détaillé dans le chapitre précédent. D'après la **figure III.4**, on peut observer que la bande interdite de T1 (3.42 eV) est inférieure à celle de T2 (3.48 eV). Cette situation est liée principalement à deux facteurs: a) la délocalisation des orbitales moléculaires qui, à son tour, crée des pièges énergétiques et des états de surface sur le seuil de la bande, et b) l'effet de quantification de la taille [116]. Lorsque la taille des particules diminue, les énergies de bande interdite augmentent, car la quantification de la taille entraîne un déplacement du seuil d'absorption vers des énergies plus élevées [117].



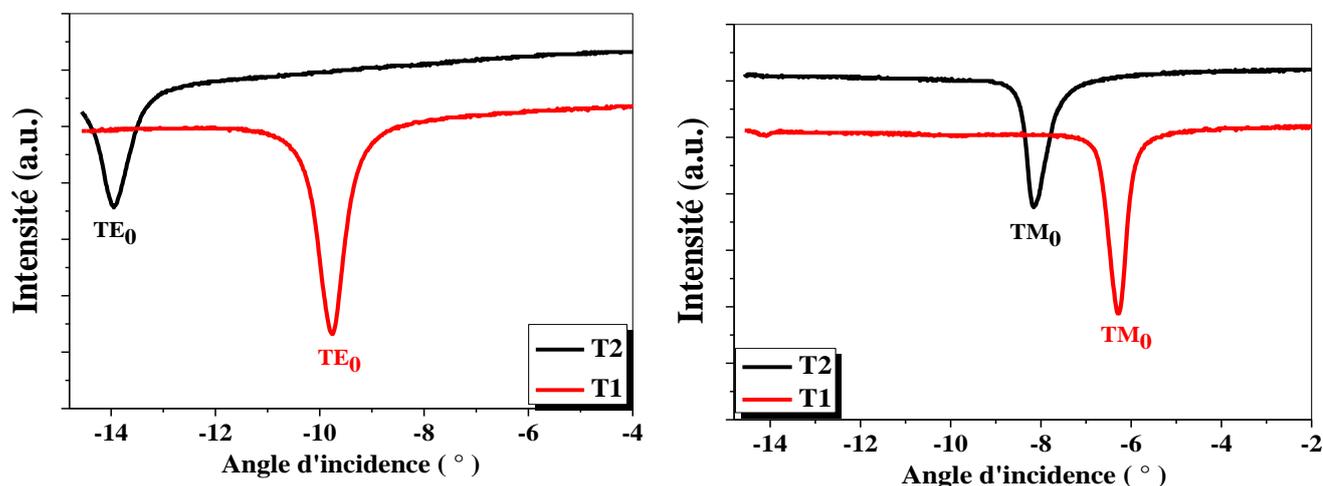
**Figure III.4.** Tracés de Tauc correspondant aux films minces d'échantillons T1 et T2.

### III.1.1.3. Analyse par spectroscopie des lignes noires (guidage optique).

Le guidage d'onde optique dans les films  $\text{TiO}_2$  est étudié grâce à la technique du couplage optique par prisme. L'intensité du faisceau laser He-Ne (632,8 nm) enregistrée en fonction de l'angle de l'incidence  $i$  sur la surface de l'échantillon parallèle à la base (face) du prisme permet d'obtenir les profils des modes optiques guidés dans les deux polarisations électrique TE et magnétique TM. La détermination des paramètres opto-géométriques, en l'occurrence l'indice de réfraction et l'épaisseur du film, nécessite un très bon alignement du banc optique pour chaque guide à analyser. On vérifie d'abord l'horizontalité du faisceau laser. Les deux lentilles de l'appareil sont munies d'un système de translation permettant de garder le faisceau dans sa position initiale. Lorsque la face du prisme est perpendiculaire au faisceau incident, alors le faisceau réfléchi par le prisme se superpose avec le faisceau incident. C'est la position de référence correspondant à  $i=0^\circ$ . Cette position peut être ajustée à l'aide de mouvements micrométriques du système optique, ce qui permet d'arriver à une erreur absolue inférieure à  $0.001^\circ$  pour la position de référence. Pour déterminer l'épaisseur et l'indice du guide d'onde, il suffit alors de tourner l'ensemble échantillon - prisme - détecteur, c'est-à-dire effectuer un balayage angulaire, jusqu'à l'apparition des lignes noires qui représentent les modes guidés excités dans le film. A partir de la position angulaire de ces modes guidés, on détermine les indices effectifs  $N_m$  de la structure guidante en utilisant l'équation II.5 donnée

dans le deuxième chapitre. Ces indices effectifs vont être ensuite utilisés dans les équations de dispersion (équations. II.6 et II.7) pour extraire les valeurs des indices et de l'épaisseur.

La **figure III.5** présente les courbes expérimentales de guidage optique en polarisations TE et TM enregistrées pour deux échantillons T1 et T2 de TiO<sub>2</sub>.



**Figure III.5.** Modes optiques guidés TE<sub>0</sub> et TM<sub>0</sub> des films minces de T1 et T2.

Les deux films sont caractérisés par un seul mode guidé pour les deux polarisations (TE<sub>0</sub> et TM<sub>0</sub>) avec un creux de réflectivité bien fin, ce qui indique un bon confinement de la lumière dans le guide et, par conséquent, on peut s'attendre à avoir des pertes optiques faibles. Pour déterminer les deux paramètres opto-géométriques (l'épaisseur et l'indice de réfraction) des échantillons, il est impératif d'adapter la supposition isotopique des indices de réfraction ( $n_{TE} = n_{TM}$ ). Ces paramètres opto-géométriques déduits sont listés dans le tableau III.2. L'indice de réfraction  $n$  d'un film varie fortement avec ses caractéristique microstructurales. D'après le tableau III.2, on constate que la valeur de l'indice de réfraction du film mince de TiO<sub>2</sub> élaboré par le Sol T2 (2,05) est faible par rapport à celle du film préparé par le Sol T1 (2,14). Probablement, cela peut être expliqué par l'effet de la polarisabilité électronique. Autrement dit, la polarisabilité électronique des films élaborés par le Sol T1 est supérieure à celle des films élaborés par le Sol T2. Dans ce contexte, l'augmentation de la polarisabilité électronique induit une augmentation dans la constante diélectrique, et cette dernière va induire à son tour l'augmentation de l'indice de réfraction. La diminution de l'indice est liée à l'augmentation de la porosité. La dépendance de l'indice de réfraction avec la densité (ou la porosité) du matériau est linéaire quelle que soit la technique d'élaboration utilisée [118]. La variation de l'indice de

réfraction est confirmée par le calcul de la densité  $d$  de remplissage par la relation de Clausius–Mossotti [119] :

$$d = \left( \frac{nf^2 - 1}{nf^2 + 2} \right) \left( \frac{nb^2 + 2}{nb^2 - 1} \right)$$

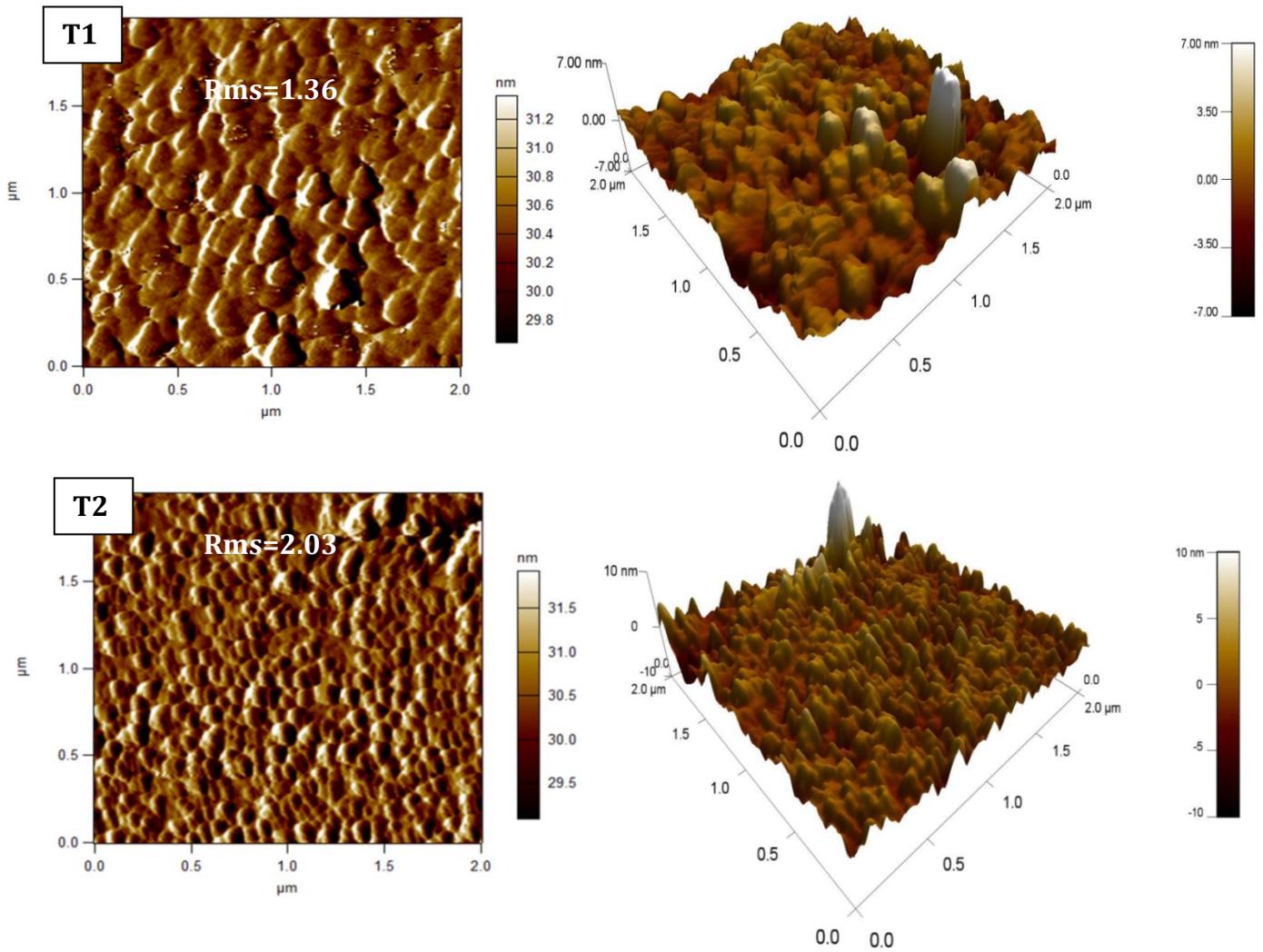
où  $n_f$  et  $n_b$  sont les indices de réfraction de  $\text{TiO}_2$  en couche mince et massif respectivement. Dans la présente étude,  $n_b$  est pris égal à 2.57 [120]. Il est bien connu que dans le procédé sol–gel, les produits organiques des précurseurs et solvants influent également sur la cristallinité ainsi que sur les propriétés optiques (Tableau III.2).

**Tableau III.2.** Valeurs de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des films d'oxyde de titane T1 et T2.

Sol	Epaisseur $d$ (nm)	Indice effectif $N(\text{TE}_0)$ ( $\pm 10^{-4}$ )	Indice effectif $N(\text{TM}_0)$ ( $\pm 10^{-4}$ )	Indice de réfraction $n$ ( $\pm 10^{-4}$ )	Densité de remplissage
T1	189	1,8902	1,7355	2,1376	0.8352
T2	144	1,8344	1,7113	2,0533	0.7926

#### III.1.1.4. Observation AFM.

Le principe de fonctionnement du microscope à force atomique repose sur les mesures des différentes forces d'interaction (forces de répulsion ionique, forces de Van–der–Waals, forces électrostatiques, etc...) entre les atomes de la surface à étudier et les atomes constituant la pointe nanométrique de la sonde fixée au micro–levier. Les images AFM donnent une idée plus claire sur la rugosité des surfaces ainsi que la dispersion des cristallites. La **figure III.6** montre les images AFM bidimensionnelles et tridimensionnelles de deux échantillons T1 et T2. On remarque que la surface des films est rugueuse, et les grains possèdent des formes uniformes (forme pyramidale) avec différentes tailles et des distributions égales sur la surface. La rugosité des deux échantillons est calculée à partir des images AFM. Elle est estimée égale à 1.363 nm pour l'échantillon T1 et à 2.027 nm pour T2. La différence des rugosités peut être expliquée par la différence entre la taille des grains des deux échantillons T1 et T2 comme révélée par les mesures DRX. Les propriétés du précurseur influent sur le mécanisme de croissance des films et induisent donc des différences dans les caractéristiques optiques.



**Figure III.6.** Image AFM des films de TiO<sub>2</sub> élaborés à partir des solutions T1 (a), T2 (b).

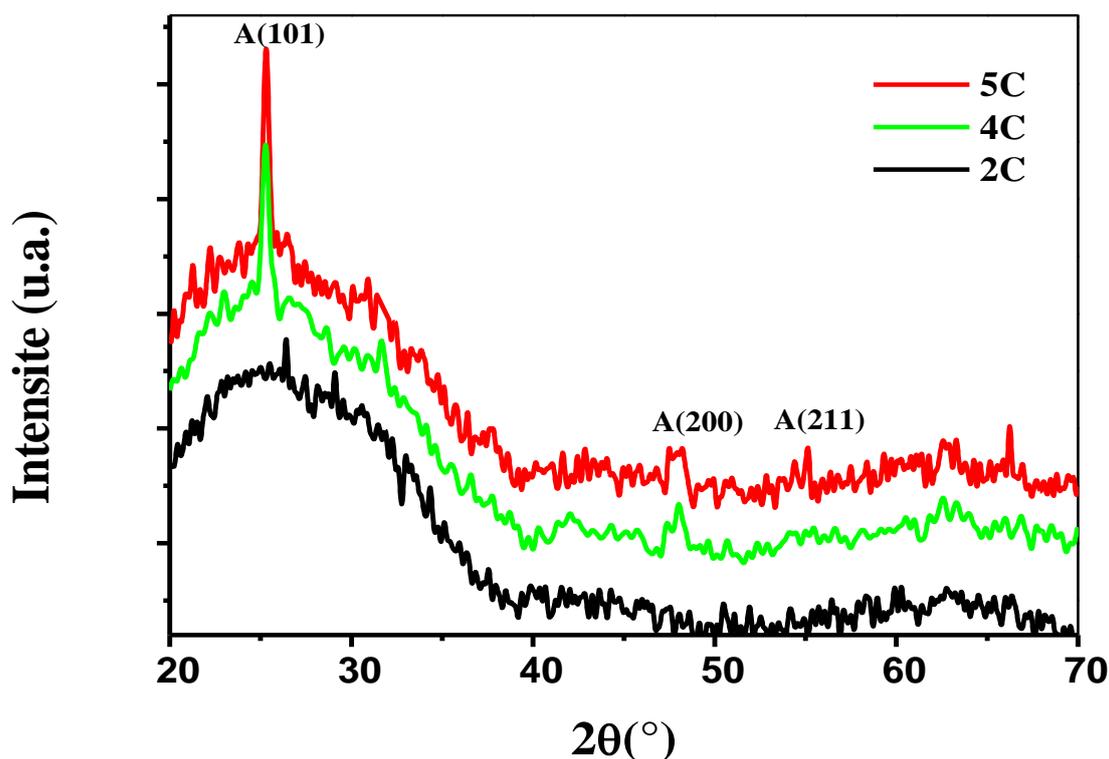
### III.1.2. Effet du nombre de couches.

L'épaisseur du film est un facteur important qui peut influencer sur les propriétés des couches minces. Ainsi, dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés des films de TiO<sub>2</sub> multicouches déposés par dip-coating et recuits à 500°C pendant 2 heures. Notre objectif est d'obtenir des couches minces de TiO<sub>2</sub> de hautes qualités optiques les rendant prometteuses quant à la réalisation de dispositifs en photonique et photocatalytique.

#### III.1. 2.1. Propriétés structurales.

##### - Diffraction des rayons X.

La **figure III.7** représente les spectres de diffraction des rayons X des échantillons TiO<sub>2</sub> de différentes épaisseurs déposés sur une lame de verre et recuits à 500°C pendant deux heures sous air. L'analyse de ces spectres montre l'absence de la phase cristalline de l'oxyde de titane pour l'échantillon constitué de deux couches. L'aspect amorphe de la phase TiO<sub>2</sub> peut être lié à la faible épaisseur de la couche mince et à l'insuffisance du temps de cristallisation. Pour les échantillons formés de 4 et 5 couches nous observons l'apparition d'un pic intense à  $2\theta = 25,27^\circ$  qui correspond à la raie de diffraction (101) de la phase polycristalline anatase de l'oxyde de titane. D'autres pics moins intenses sont enregistrés à  $2\theta = 48,04^\circ$  et  $55,06^\circ$  et qui sont attribués aux plans (200), (211) de l'oxyde respectivement. La structure cristalline de cette phase est tétragonale de paramètres de maille :  $a = 3,7852 \text{ \AA}$  et  $c = 9,5139 \text{ \AA}$ . Nous avons constaté que la cristallisation des films augmente avec l'épaisseur des couches. En effet, une augmentation de l'intensité des pics accompagnée d'une diminution de la largeur à mi-hauteur est observée quand le nombre de couches augmente, ce qui est lié à une augmentation de la taille des grains.



**Figure III.7.** Diagrammes de diffraction des rayons X des films de TiO<sub>2</sub> déposés sur du verre et recuits à 500°C en fonction du nombre de couches.

La taille des grains est calculée en utilisant l'équation de Scherrer et le pic de diffraction le plus intense (101) de la phase anatase. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **tableau III.3**. On remarque clairement que les valeurs de la taille des grains augmentent lorsque l'épaisseur du film augmente. Ces valeurs sont en bon accord avec celles rapportées par Bakri et al [121], Yi Wu et al [122].

**Tableau III.3.** Taille des grains des films de TiO<sub>2</sub> pour différentes couches.

Echantillon	Taille des grains (nm)	(hkl)
2 couches	/	(101)
4 couches	17	(101)
5 couches	21.6	(101)

#### - Analyse $\mu$ -Raman.

Les films TiO<sub>2</sub> préparés avec différentes épaisseurs ont été caractérisés aussi par spectroscopie Raman (**Figure.III.8**). Les spectres Raman sont enregistrés à température ambiante dans

l'intervalle de nombres d'ondes variant de 100 à 800  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre Raman du film, correspondant à deux couches (2C), présente un seul pic ( $E_g$ ) localisé à 144  $\text{cm}^{-1}$  et il est associé à l'anatase. En ce qui concerne l'échantillon formé de quatre couches, on remarque clairement l'apparition de cinq modes de vibrations localisés à 144 ( $E_g$ ), 197 ( $E_g$ ), 396 ( $B_{1g}$ ), 517 ( $A_{1g}$ ), et 637 ( $E_g$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Ces signaux sont caractéristiques de la phase anatase de l'oxyde  $\text{TiO}_2$ . Les positions de l'ensemble de ces pics sont globalement en accord avec celles relevées dans la littérature pour le  $\text{TiO}_2$  anatase [123-126]. Pour le film le plus épais (5 couches) les modes de vibrations sont identiques à ceux relatifs à l'échantillon formé de 4 couches mais avec des intensités plus fortes. De plus, la forme des pics Raman fins et bien résolus nous permet de conclure que la couche déposée possède une bonne qualité cristalline. Ceci prouve que la cristallinité des films s'améliore avec la croissance de leur épaisseur. En effet, il est à noter que le profil et la position des pics Raman dépendent de la cristallisation et du désordre structural dans l'échantillon.

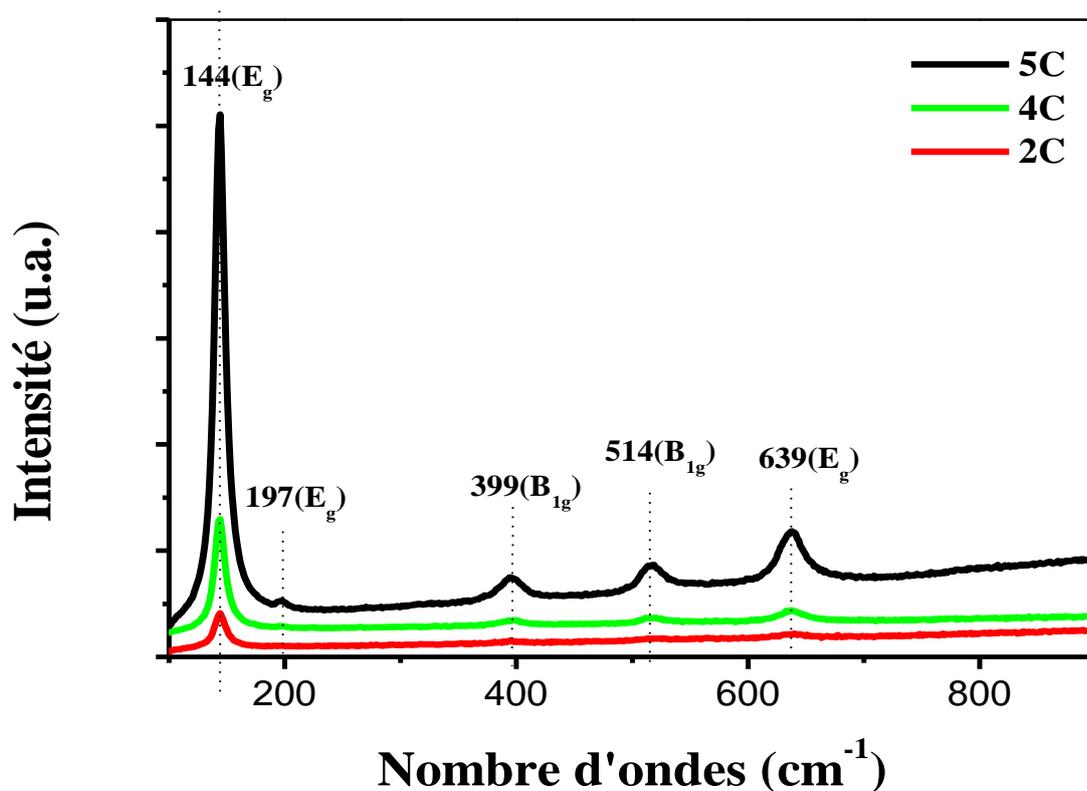


Figure III.8. Spectres Raman des couches minces de  $\text{TiO}_2$  de différentes épaisseurs.

La position de la première bande des spectres Raman correspondant au mode de vibration  $E_{1g}$  peut être utilisée pour estimer la taille des cristallites. Les travaux réalisés par Kelly *et al.*, ont montré que le déplacement de la bande Raman  $E_{1g}$  vers les plus grands nombres d'ondes est corrélé avec une diminution de la taille des cristaux d'anatase [109]. Et des travaux de Swamy *et al.* ont rapporté que la taille des cristallites diminue lorsque la largeur à mi hauteur de cette bande augmente [127]. Ce mode apparaît à  $143 \text{ cm}^{-1}$  pour l'anatase massif « bulk ». Dans le cas des films  $\text{TiO}_2$  préparés dans le cadre de cette thèse, la taille des cristallites est estimée selon une corrélation avec le déplacement des raies comme présenté sur la **figure II.13** (chapitre II). Les valeurs déduites de l'expérience sont regroupées dans le **tableau III.4**.

**Tableau III.4.** Taille des grains des films de  $\text{TiO}_2$  estimée à partir du déplacement des raies Raman.

Echantillon	Taille des grains (nm)	Position des raies Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )
2 couches	13.33	144
4 couches	16.66	143.79
5 couches	20	143.46

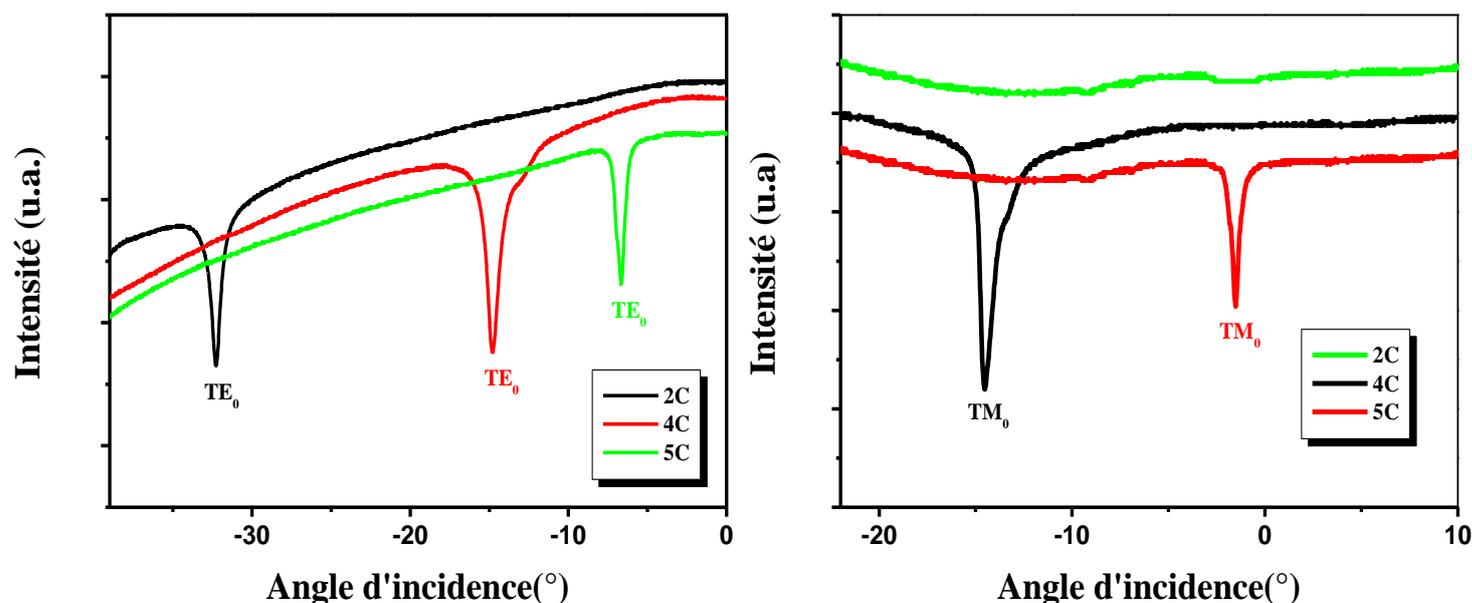
D'après les deux **tableaux III.3** et **III.4**, nous remarquons que les valeurs de la taille des grains estimées par les deux méthodes DRX et Raman sont très proches.

### III.1.2.2. Guidage optique.

Les courbes de la **figure III.9 (a,b)** représentent les spectres expérimentaux de guidage optique dans les films  $\text{TiO}_2$ . On voit qu'un seul mode est excité dans chacune des deux polarisations TE et TM. On déduit donc que les films  $\text{TiO}_2$  préparés par voie sol-gel et ayant des épaisseurs variant de 154 à 212 nm sont des guides d'onde monomodes  $\text{TE}_0$  et  $\text{TM}_0$  pour les deux polarisations. Cependant, la mesure du couplage optique montre à l'évidence que le mode  $\text{TM}_0$  n'est pas excité dans le film  $\text{TiO}_2$  ayant la plus faible épaisseur (2C). Il convient de noter que, en général, l'excitation des modes TM est très difficile surtout dans le cas des films non biréfringents. Nos résultats sont en parfait accord avec ceux avancés par Mugnier *et al.* [128], qui indiquent l'existence d'un seul mode de propagation dans les spectres de guidage des monocouches de  $\text{TiO}_2$  d'épaisseur environ 80 nm et déposées par voie sol-gel. Boudiombo *et al.*

[129] ont aussi mentionné l'absence du mode TM pour leurs couches. Ils ont attribué l'absence du mode optique

transverse magnétique à la configuration cristallographique des couches. Autrement dit, l'indice de réfraction est isotopique ( $n_{TE}=n_{TM}$ ), et par conséquent, il est alors possible de déterminer les paramètres opto-géométriques simultanément ( $n, d$ ).



**Figure III.9.** Modes guidés dans les couches minces de  $TiO_2$  préparées avec différents épaisseurs.

Les valeurs expérimentales déduites sont regroupées dans le **tableau III.5**.

**Tableau III.5.** Paramètres opto-géométriques des films de  $TiO_2$  avec différentes épaisseurs.

Echantillon de $TiO_2$	Épaisseur du film $d$ ( $\pm 0.1$ nm)	Indice effectif $N(TE_0)$ ( $\pm 10^{-4}$ )	Indice effectif $N(TM_0)$ ( $\pm 10^{-4}$ )	Indice de réfraction $n$ ( $\pm 10^{-4}$ )
2 couches	/	1.5962	/	/
4 couches	189	1.8902	1.7355	2.1376
5 couches	210	1.8770	1.7399	2.1062

D'après le **tableau III.5**, on constate que les valeurs de  $n$  diminuent quand le nombre de couches (épaisseur) du film augmente. Ces valeurs sont comprises dans l'intervalle  $\sim 2.13-$

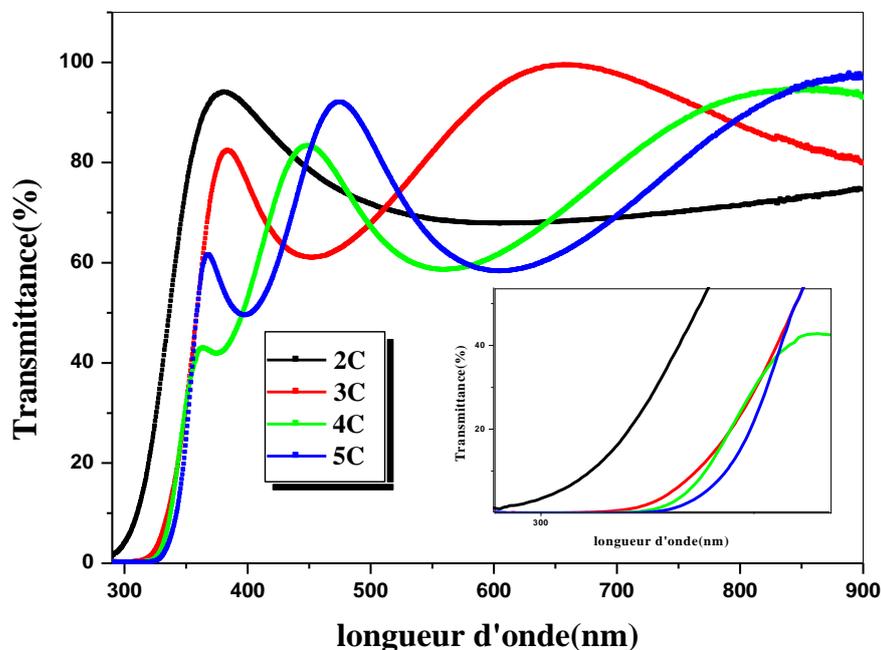
2.10 pour les films de TiO<sub>2</sub> dont l'épaisseur varie de 189 à 210 nm respectivement. La diminution de l'indice de réfraction peut s'expliquer en partie par l'augmentation de la densité, c'est-à-dire la diminution de la porosité. Nous remarquons aussi que les valeurs obtenus se rapprochent énormément de celles rapportées par les autres travaux relatifs à des films TiO<sub>2</sub> fabriqués par la méthode sol-gel [130, 131]. Selon Hu et al. [130], les indices de réfraction des films de TiO<sub>2</sub> préparés par cette méthode et recuits à 500°C varient de 2.08 à 2.17. Selon Sreemany et al. [131], n peut prendre des valeurs comprises entre 2.03 et 2.13. La valeur de l'indice de réfraction des films de TiO<sub>2</sub> est trouvée légèrement supérieure à 2.06 par des mesures de la spectroscopie des lignes noires réalisées par Mechiakh et al. [132]. Les différents auteurs ont établi que la valeur de l'indice de réfraction peut être liée à la rigidité des films et à la compétition entre les phénomènes de cristallisation et de densification. Ils ont conclu également que la cristallisation favorise la densification du film, fait augmenter son indice de réfraction et réduit son épaisseur.

### III.1.2.3. Propriétés optiques.

#### - Transmittance.

La **figure III.10** regroupe les spectres de transmission des couches minces de TiO<sub>2</sub> de différentes épaisseurs (2 à 5 trempages) et ayant subi le même recuit thermique à 500°C à l'air. D'après les courbes de cette figure, on voit que la transmission diminue progressivement avec l'augmentation de l'épaisseur. Cette dernière a pour effets l'accroissement de la diffusion, la réflexion et de l'absorption optique sur la surface de la couche. Nous remarquons aussi que l'augmentation de l'épaisseur (le nombre de trempages) conduit à l'apparition d'ondulations. Ces dernières sont dues à l'interférence de couleurs, qui a lieu dans l'intervalle des longueurs d'onde 350-800 nm. Nous constatons que l'amplitude des oscillations d'interférence augmente avec le nombre des couches déposées. La présence de telles franges traduit le fait que les films TiO<sub>2</sub> sont suffisamment épais d'une part et, d'autre part, ils présentent un aspect plus lisse à la surface libre. Si la surface des films est rugueuse, le rayonnement subit à l'interface film/air une diffusion dans plusieurs directions au lieu d'une réflexion. Dans la gamme des faibles longueurs d'onde, on constate un décalage du front d'absorption vers les plus grandes longueurs d'ondes (énergies plus faibles, blue shift) quand le nombre de couches augmente. Nous avons établi que la variation de l'épaisseur des couches minces TiO<sub>2</sub> influent sur la structure et la porosité de ces couches, ce qui justifie donc les changements dans les

caractéristiques optiques (indice de réfraction, absorption, transmission). Plus la couche est cristallisée et dense, plus elle est réfractaire et, par suite, son indice de réfraction est plus élevé.



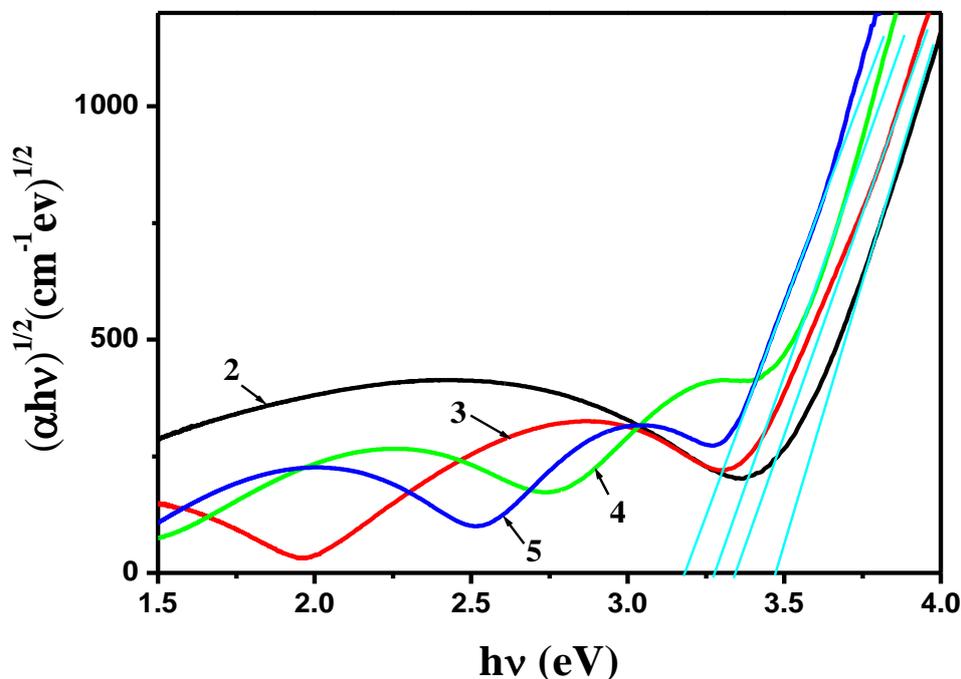
**Figure III.10.** Spectres de transmission optique des couches minces d'oxyde de titane de différentes épaisseurs après recuit à 500°C à l'air.

Sur la base des résultats de l'étude structurale, nous pensons que la densification des films et l'amélioration de leur cristallinité sont à l'origine de ces comportements optiques.

#### - **Gap optique.**

La variation du gap optique en fonction de l'épaisseur des couches minces d'oxyde de titane est présentée dans la **figure III.11**. Le tracé de  $T_{auc}$  montre graphiquement le déplacement de la limite de l'absorption vers les faibles énergies lorsque l'épaisseur augmente (**Tableau III.6**). Dans leur étude, Yildirim et al. [133] ont aussi noté une diminution dans la valeur du gap avec l'augmentation de l'épaisseur. Cette diminution pourrait être due aux défauts de la structure (les sites vacants d'oxygène et /ou les atomes interstitiels de Ti...etc). Ces défauts de structure peuvent donner lieu à des états quantiques permis à proximité de la bande de conduction dans la bande interdite, ce qui conduira à la réduction de la largeur de la bande interdite, suggérant

que ces défauts ponctuels augmentent avec l'épaisseur. Ces résultats sont en bon accord avec nos résultats expérimentaux.



**Figure III.11.** Estimation de la bande interdite à l'aide de la formule de Tauc des couches minces de  $\text{TiO}_2$  constituées de 2, 3, 4 et 5 couches et traitées à  $500^\circ\text{C}$ .

**Tableau III.6.** Valeurs expérimentales du gap optique, de l'indice de réfraction, la porosité et la densité des échantillons de  $\text{TiO}_2$  de différentes épaisseurs après recuit à  $500^\circ\text{C}$  à l'air.

Nombre de couches	2C	3C	4C	5C
<b>Eg(eV)</b>	<b>3.49</b>	<b>3.46</b>	<b>3.44</b>	<b>3.42</b>
<b>n</b>	/	<b>2.08</b>	<b>2.10</b>	<b>2.13</b>
<b>P (%)</b>	/	<b>38</b>	<b>36</b>	<b>34</b>
<b>p</b>	/	<b>0.807</b>	<b>0.816</b>	<b>0.830</b>

La réduction de la bande interdite avec l'augmentation de l'épaisseur du film peut être attribuée aussi à l'amélioration des cristaux, aux changements morphologiques des films, aux variations des distances atomiques et de la taille des grains et des défauts de structure dans les films [134]. Selon A. Omran Alkhayatt et al. [135], la largeur de la bande interdite diminue de

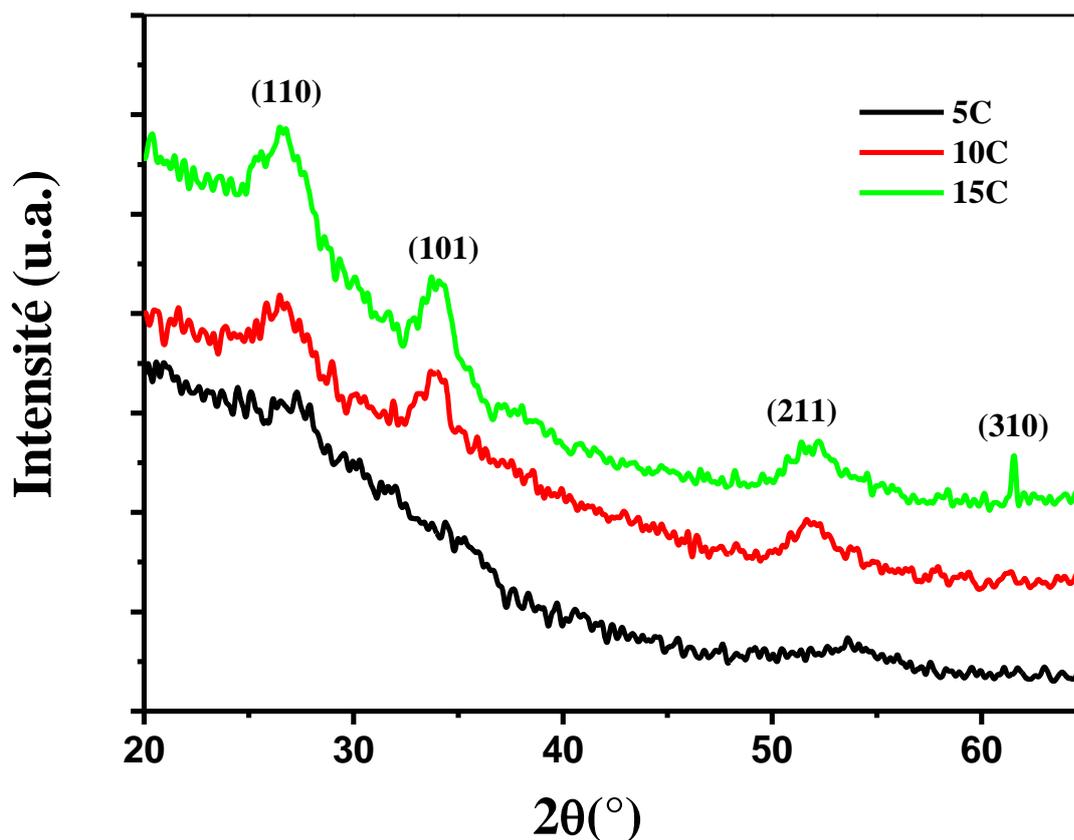
3.378 à 3.067 quand l'épaisseur croît de 105.7 à 156.6 nm. Ils attribuent la diminution de la bande interdite optique à la formation d'une phase non stœchiométrique avec des lacunes d'oxygène dont la concentration augmente avec l'épaisseur du film.

### **III.2. L'oxyde simple SnO<sub>2</sub>.**

#### **III.2.1. Propriétés structurales.**

##### **- Diffraction des rayons X.**

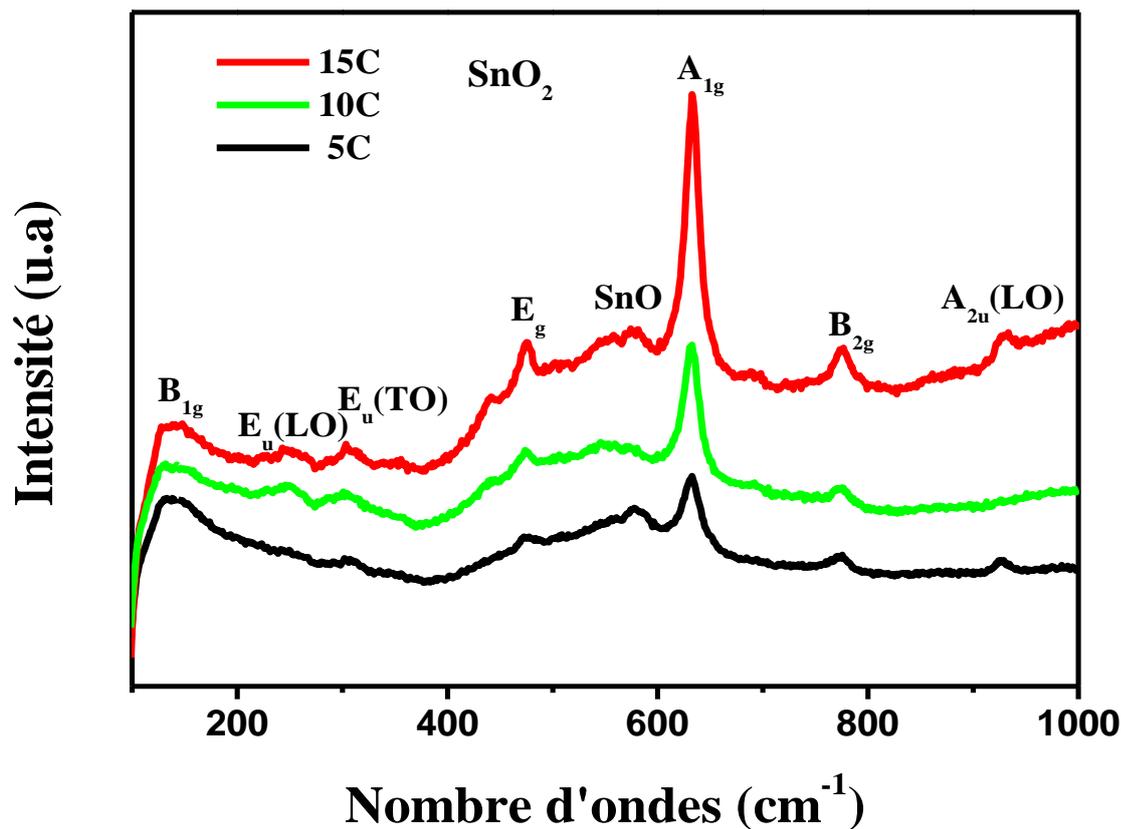
La **figure III.12** montre les diagrammes de DRX des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> en fonction du nombre des couches après un recuit thermique réalisé à 500°C pendant 2 heures. Les couches minces de SnO<sub>2</sub>, qui sont déposées sur des substrats en verre, sont de nature polycristalline avec une phase tétragonale. Cette identification est établie en se référant aux fiche JCPDS N°41-1445. Le dépouillement des courbes DRX met en évidence la formation de la phase rutile (cassitérite) qui est identifiée grâce à l'apparition des raies principales (110) et (101) et de deux autres pics (211) et (310) de faible intensité localisés à  $2\theta = 51.49^\circ$  et  $61.50^\circ$  respectivement. On remarque aussi que, pour les échantillons de faible épaisseur (5 couches) analyse DRX ne montre aucun pic caractéristique de la phase cristalline de l'oxyde d'étain.



**Figure III.12.** Diagrammes de DRX de films minces de SnO<sub>2</sub> en fonction du nombre des couches.

#### - Analyse $\mu$ -Raman.

Les spectres Raman associés aux films de SnO<sub>2</sub> de différentes épaisseurs sont donnés dans la **figure III.13**. On constate l'apparition de plusieurs pics situés à 474 cm<sup>-1</sup>, 632 cm<sup>-1</sup> et 774 cm<sup>-1</sup>. Les deux pics de vibrations situés à 632 et 774 cm<sup>-1</sup> correspondent aux vibrations A<sub>1g</sub> et B<sub>2g</sub> qui sont induites par les modes de vibration d'extension et de contraction des liaisons Sn-O. Ces pics confirment le fait que le film SnO<sub>2</sub> est cristallisé dans la phase rutile de structure tétragonal (cassiterite) [136]. Le pic localisé à 474 cm<sup>-1</sup> correspond au mode E<sub>g</sub>, résultant de la vibration d'ions de l'oxyde. Ferreira et al. [137] ont attribué la bosse vibratoire localisée à 130 cm<sup>-1</sup> au mode B<sub>1g</sub> non dégénéré de SnO<sub>2</sub> qui est affecté à la rotation des atomes d'oxygène de la maille élémentaire tétragonal du rutile.

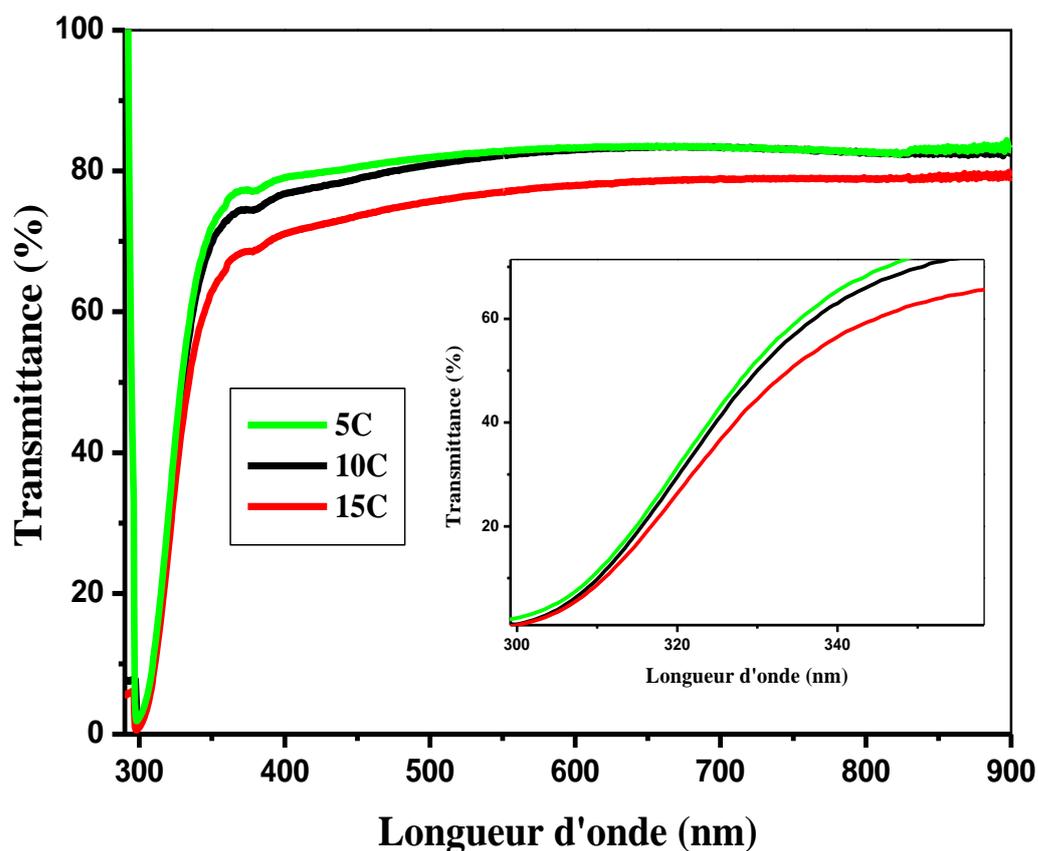


**Figure III.13.** Spectres Raman de couches minces de SnO<sub>2</sub> de différentes épaisseurs (5C, 10C, 15C).

La position du pic de SnO<sub>2</sub> dans le spectre Raman dépend de la taille des particules et le pic de mode vibratoire (B<sub>1g</sub>) n'apparaît que dans le cas de cristaux de taille nanométrique. Les effets de la taille des particules et du désordre dans le matériau conduisent à un relâchement de la règle de sélection Raman, et certains modes qui sont généralement inactifs dans la spectroscopie Raman deviennent actifs. Par ailleurs, nous avons également observé deux autres signaux Raman localisés à 250 cm<sup>-1</sup> et à 302 cm<sup>-1</sup>. Ces derniers peuvent être attribués aux modes de phonons optiques de SnO<sub>2</sub> (E<sub>u</sub> (LO) et E<sub>u</sub> (TO)), où LO et TO sont respectivement des modes de phonons optiques longitudinaux et transversaux [136, 138]. Les deux pics localisés à 558 cm<sup>-1</sup> et 681 cm<sup>-1</sup> sont attribués aux vibrations de surface de Sn-O comme suggéré par Yang et al. [139]. Cependant, l'origine du pic enregistré 558 cm<sup>-1</sup> n'est quant à elle pas tout à fait claire selon la littérature. En effet, certaines études supposent qu'il pourrait être attribué à des modes de vibration de surface [140]. L'augmentation des intensités des pics de la phase SnO<sub>2</sub> avec l'épaisseur est liée à l'augmentation de la cristallisation et à la densité du film.

### III.2.2. Propriétés optiques.

La **figure III.14** montre le spectre de transmission de couches minces SnO<sub>2</sub> en fonction de la longueur d'onde. L'analyse des courbes de cette figure nous permet de remarquer que les films minces d'oxyde d'étain sont transparents dans les visibles et opaques dans l'ultra violet. Le film est caractérisé par une transmission de 75 à 85% dans la région visible du spectre. Nous remarquons aussi que l'augmentation de l'épaisseur conduit à la diminution de la transmission optique. De plus, il faut noter l'absence de franges d'interférence dans la région de forte transparence. L'absence de telles franges traduit le fait que nos films sont minces et rugueux (comme cela ressort clairement des photographies MEB). Le tracé de  $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$  en fonction de  $hv$  pour des films SnO<sub>2</sub> permet de déterminer la valeur du gap qui est égale à 4 eV. Cette valeur coïncide parfaitement avec celles obtenues précédemment par d'autres auteurs [141,142].



**Figure III.14.** Spectres UV-Visible de couches minces de SnO<sub>2</sub> (l'encadré de **figures:** Tauc plots).

### III.3. Nanocomposites $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ .

#### III.3.1. Propriétés structurales.

##### - Analyse $\mu$ -Raman.

La **figure III.16** présente les spectres Raman des films nanocomposites  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  (9 :1), (2 :8), (4 :6) déposés sur du verre et recuits à 500°C pendant 2 heures. Pour le film  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  (9 :1), on voit clairement la présence du pic intense ( $E_g$ ) à 143  $\text{cm}^{-1}$  associé aux modes de vibrations de la phase anatase  $\text{TiO}_2$  et de trois autres pics moins intenses localisés à 250  $\text{cm}^{-1}$  (Second Order Effect (SOE)), 440  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_g$ ), et 610  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) qui sont assignés à la phase rutile  $\text{TiO}_2$ . L'intensité du signal d'anatase diminue au fur et à mesure que la concentration de  $\text{SnO}_2$  augmente. En même temps, on note l'accroissement de l'intensité des trois autres signaux Raman. Ce résultat met donc en évidence une transition de  $\text{TiO}_2$  anatase vers  $\text{TiO}_2$  rutile quand la concentration de Sn dans les composites  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  augmente. Cela suggère que  $\text{SnO}_2$  favorise et facilite la croissance du rutile  $\text{TiO}_2$  à basse température, en raison du fait que le rutile  $\text{TiO}_2$  a une structure identique à celle de la phase cassitérite  $\text{SnO}_2$  [143, 144]. Il convient de noter qu'il n'y a pas de modes de vibration caractéristiques de la phase rutile  $\text{SnO}_2$ . Ceci est probablement dû au fait que les modes de  $\text{SnO}_2$  se chevauchent avec les larges bandes de rutile  $\text{TiO}_2$  localisées à 440 ( $E_g$ ) et 610 ( $A_{1g}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . La similitude des structures entre  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SnO}_2$  confirme cette hypothèse. En même temps, on peut observer un décalage systématique de tous les pics des modes de vibrations de Raman vers les nombres d'ondes les plus élevés. Ce décalage, peut provenir de plusieurs causes. D'après certains auteurs, il peut s'agir d'un effet de sous stoechiométrie dans les dépôts [148,149]. Les modes de vibrations caractéristiques de ce composé peuvent aussi se décaler sous l'action d'une contrainte [147, 150, 151]. Une troisième hypothèse mentionnée par certains auteurs [145, 146, 152] expliquerait ce décalage par un effet de taille des grains. Cet effet serait dû à un confinement quantique des phonons. Dans le cas des particules de petites tailles, la loi de sélection des moments des phonons n'est plus restreinte au phonon du centre de la zone de Brillouin. Les phonons de bord de zone apportent une contribution non négligeable au signal Raman ce qui entraîne un décalage de la position du pic [148].

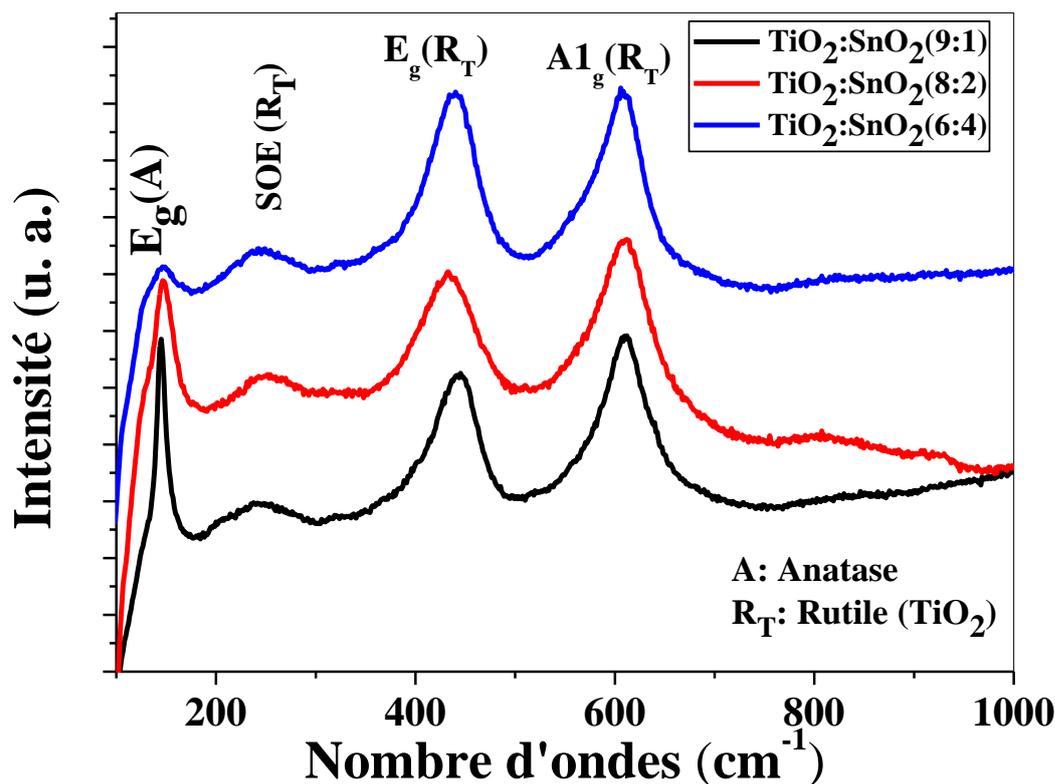
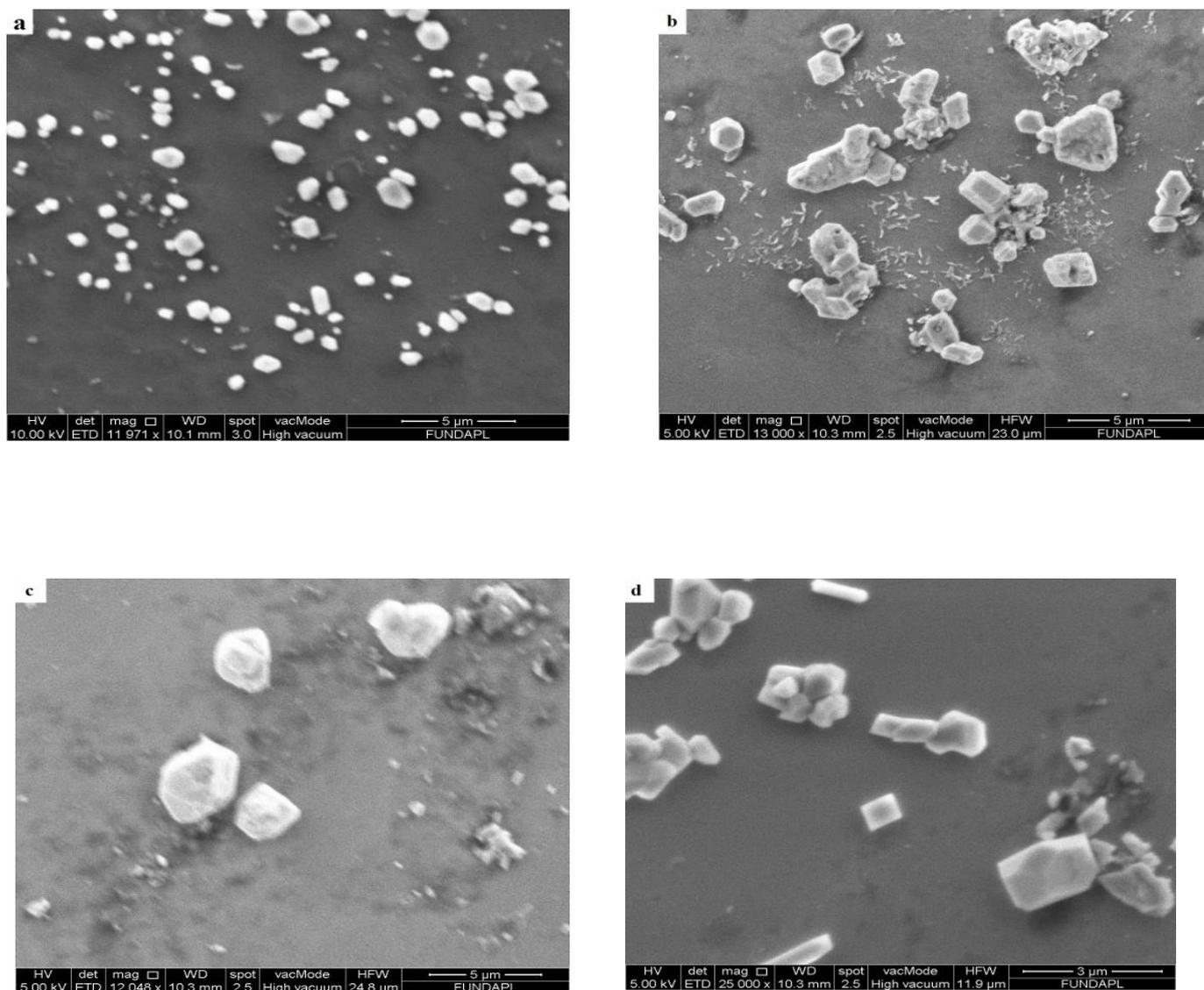


Figure III.16: Spectre Raman de  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  nanocomposites.

### III.3.2 .Observations MEB.

L'analyse micrographique de la surface des échantillons a pour objectif principal l'obtention des données sur la morphologie, la rugosité, la porosité et la taille des grains. Dans ce but nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB). Les observations microscopiques réalisées par MEB des échantillons  $\text{TiO}_2$ , et  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  sont rapportées dans la **figure III.17**.

Sur l'image du film de  $\text{TiO}_2$  (**figure III.17.a**) on voit des grains non uniformes et séparés, dispersés en phase amorphe. Pour les composites  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  (**figure III.17. b, c et d**), la taille des grains devient plus grande avec différentes tailles et formes latérales. Ces images sont associées à la coexistence des phases anatase et rutile où la taille des particules est nanométrique ou micrométrique. On note que l'irrégularité dans la taille des particules peut être due à une agglomération des particules nanométriques.



**Figure III.17.** Images MEB de: (a) TiO<sub>2</sub>, (b) TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub>(9:1), (c) TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub>(8:2) et (d) TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub>(6:4).

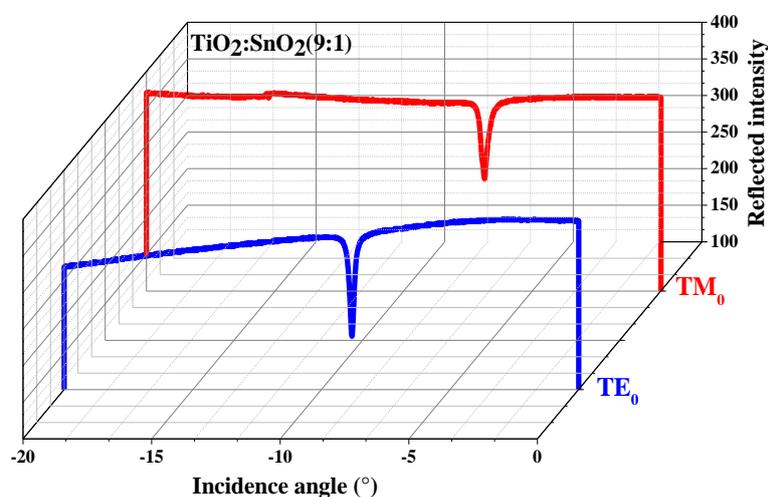
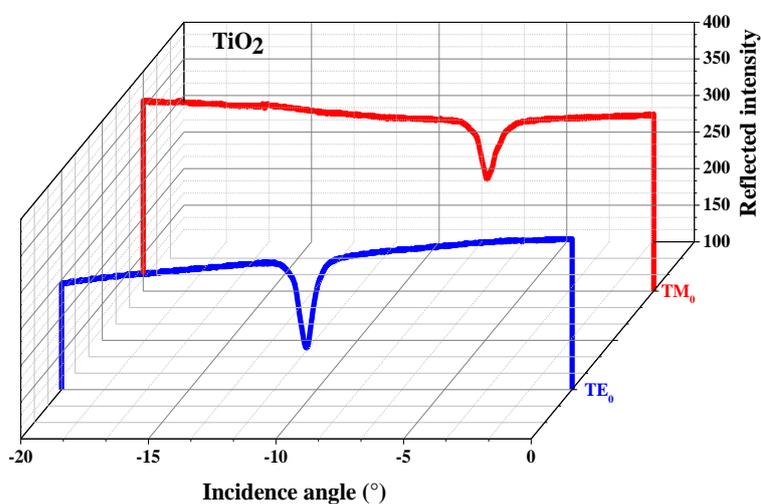
### III.3.3. Guidage optique.

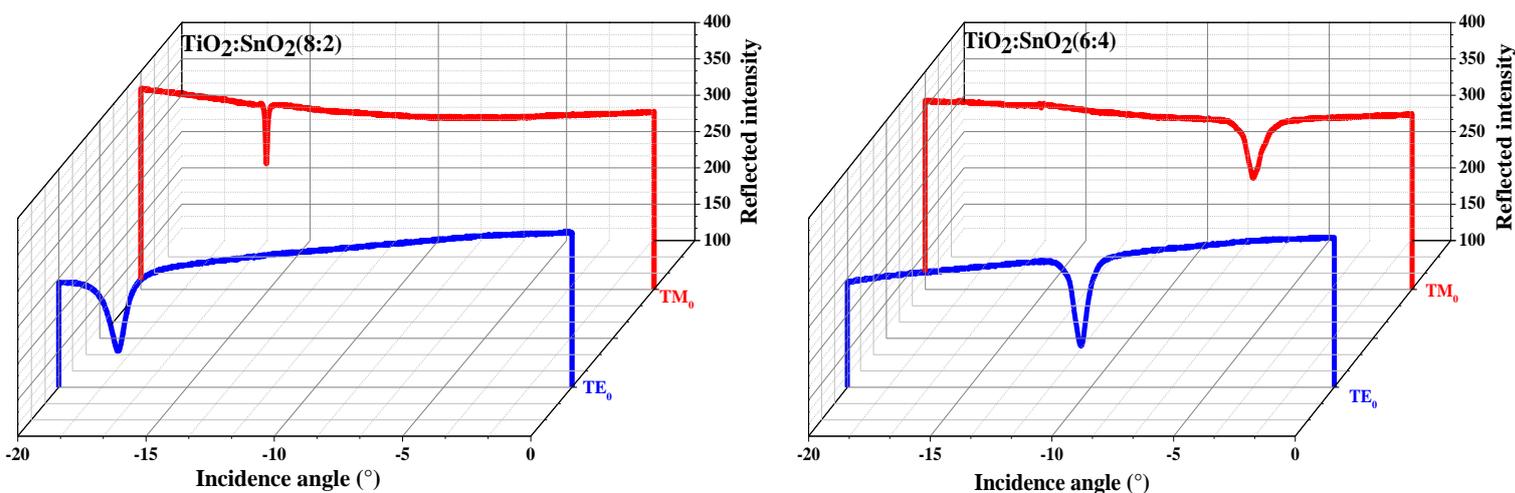
La **figure III.18** montre les modes de guides d'ondes enregistrés dans les échantillons de TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub> nanocomposites. Nous observons l'excitation d'un mode guidé pour les deux polarisations TE<sub>0</sub> et TM<sub>0</sub> pour tous les échantillons. En admettant l'hypothèse de l'indice de réfraction isotrope [158, 159], les valeurs de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des échantillons sont déduites et regroupées dans le **tableau III.7**. Les films de TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub> sont plus minces que les films de TiO<sub>2</sub> (par exemple l'épaisseur diminue de 210 nm pour TiO<sub>2</sub> à 164 nm pour le film mince TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub> (6:4)). Cela prouve que le rapport entre la traînée visqueuse (μV) et la force

de gravité ( $\rho g$ ) du sol du mélange est plus faible que celui du sol  $\text{TiO}_2$ . En effet, pour une viscosité et une vitesse de retrait élevées (comme dans notre cas), l'épaisseur est équilibrée par le rapport entre  $\mu V$  et  $\rho g$  comme suit [160]:

$$h = C \left( \frac{\mu V}{\rho g} \right)^{1/2}$$

Où  $h$  est l'épaisseur,  $\mu$  est la viscosité du sol,  $V$  est la vitesse de tirage ( $\text{m.s}^{-1}$ ) (elle est constante),  $\rho$  est la masse volumique du milieu ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  $g$  est la gravité ( $\text{m.s}^{-2}$ ) et la constante  $C$  est environ 0,8 pour les liquides newtoniens.





**Figure III.18.** Spectres des modes guidés des couches minces de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ .

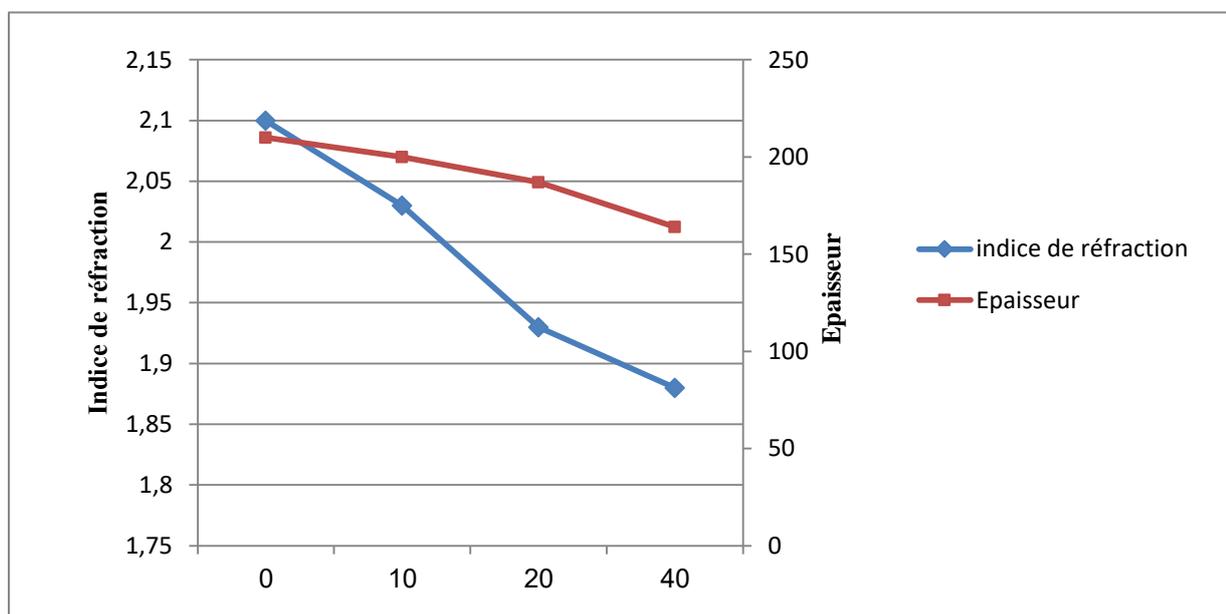
L'indice de réfraction varie de 2,10 pour  $\text{TiO}_2$  à 1,88 pour les films minces  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  (6: 4). Généralement, il est admis que les films plus minces sont plus denses (moins poreux) que les films plus épais car ils sèchent et recuisent plus rapidement. Dans un travail précédent, Jiag et al. [161] ont rapporté que les films plus épais de  $\text{TiO}_2$  élaborés par sol-gel sont plus poreux et, par conséquent, l'indice de réfraction augmente quand l'épaisseur décroît. Dans notre étude, la situation est différente du fait qu'une épaisseur plus petite dans le cas de l'alliage  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  est caractérisée par un indice de réfraction plus faible que celui mesuré dans les films minces de  $\text{TiO}_2$  pur plus épais. Ainsi, nous trouvons que la raison de ce comportement est la teneur en  $\text{SnO}_2$  qui a un impact plus important sur l'indice de réfraction des films sol-gel que leur porosité. Dans ce contexte, l'indice de réfraction de  $\text{SnO}_2$  est inférieur à celui du  $\text{TiO}_2$  en raison de la différence de polarisabilité électronique. Par conséquent, les solutions obtenues à partir du mélange des deux sols devraient avoir des valeurs plus faibles de l'indice de réfraction. Les valeurs rapportées de l'indice de réfraction pour les couches minces de sol-gel  $\text{TiO}_2$  se situent dans l'intervalle  $\sim 2,00\text{--}2,20$  [162, 163] et elles sont en parfaite corrélation avec le résultat de notre étude ( $n=2.10$ ). Pour les films minces  $\text{SnO}_2$  sol-gel, Guglielmi et al. [164] ont signalé une plage de valeurs pour l'indice variant de 1,65 à 1,75. Il convient de noter que l'excitation expérimentale des modes optiques dans les couches de  $\text{SnO}_2$  est infructueuse en raison du faible écart entre les valeurs de l'indice de réfraction du film de  $\text{SnO}_2$  et du substrat en verre. Ainsi donc, le guidage d'ondes optiques dans les films  $\text{SnO}_2$  est difficile à réaliser voire impossible dans notre cas. Auparavant, des systèmes à indice variable ont été étudiés par

McCulloch et al. [165] utilisant des composites Silice / Titania ( $\text{TiO}_2$ :  $\text{SiO}_2$ ) qui servent de capteurs optiques.

**Tableau III.7** .Paramètres opto-géométriques des couches minces de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ :  $\text{SnO}_2$ .

Echantillons	Indice effectif TE ( $\pm 10^{-4}$ )	Indice effectif TM ( $\pm 10^{-4}$ )	Epaisseur ( $\pm 0.1$ nm)	Indice de réfraction ( $\pm 10^{-4}$ )
$\text{TiO}_2$	1.8770	1.7399	210.1	2.1062
$\text{TiO}_2$ : $\text{SnO}_2$ (9 :1)	1.8459	1.6857	200.0	2.0369
$\text{TiO}_2$ : $\text{SnO}_2$ (8 :2)	1.6218	1.5172	187.1	1.9354
$\text{TiO}_2$ : $\text{SnO}_2$ (6 :4)	1.5416	1.4020	164.3	1.8895
$\text{SnO}_2$	/	/	/	/

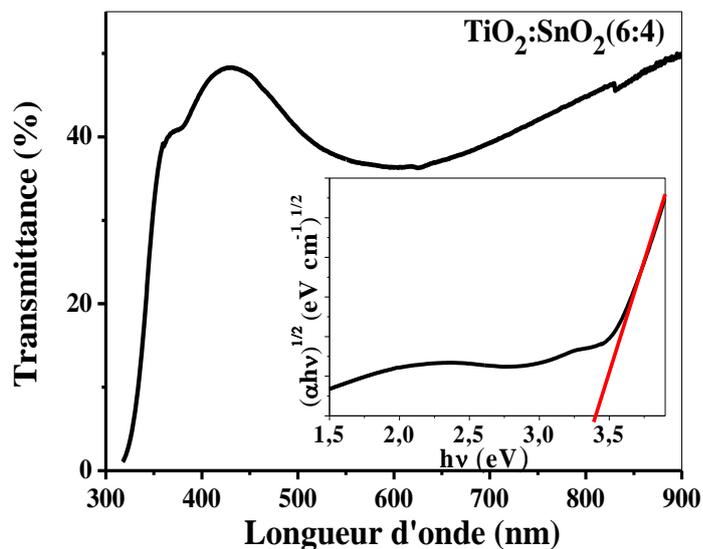
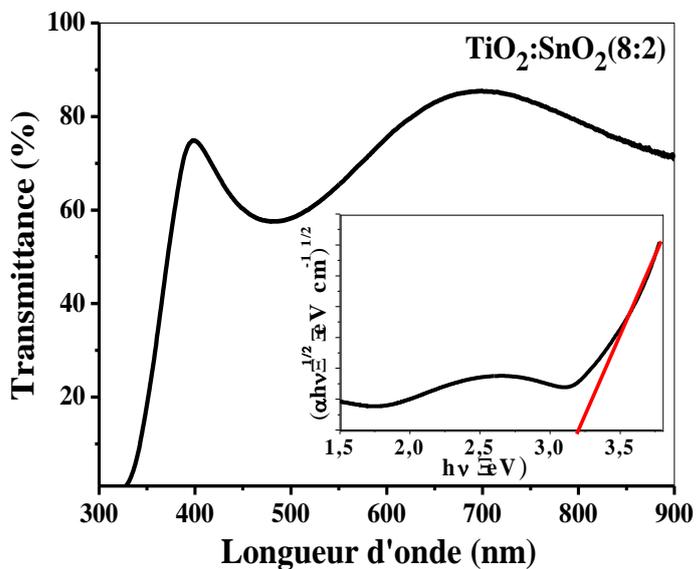
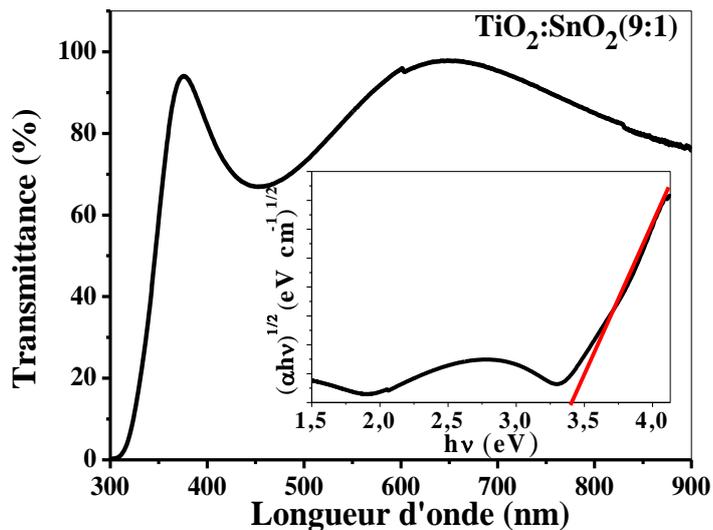
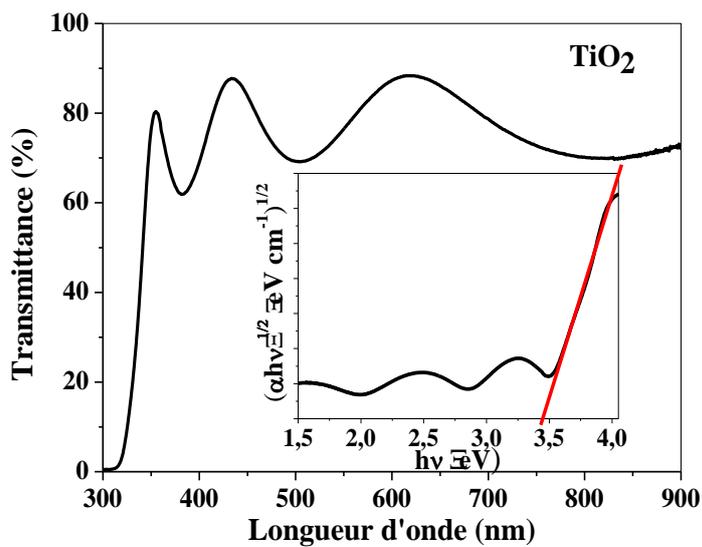
La **figure III.19** illustre les variations de l'indice de réfraction  $n$  et de l'épaisseur des films du nanocomposite  $\text{TiO}_2$  : $\text{SnO}_2$  en fonction de la teneur de  $\text{SnO}_2$ .

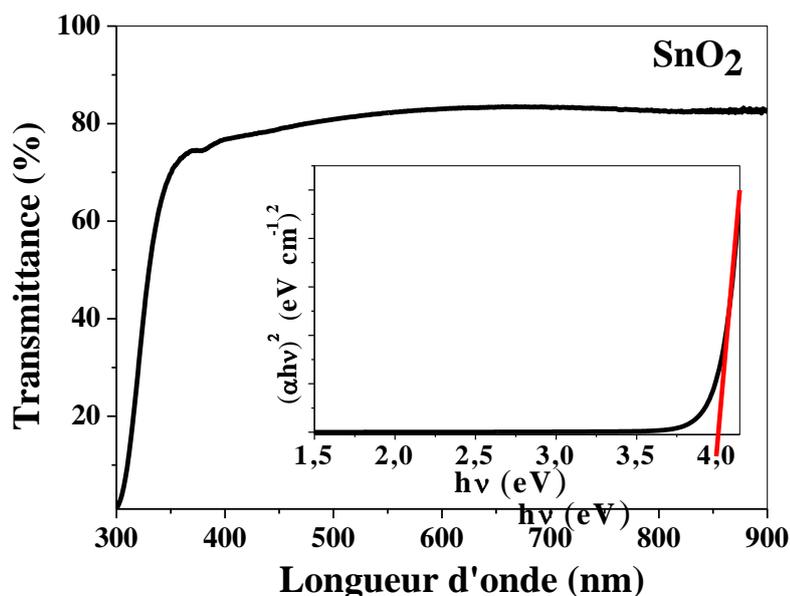


**Figure III.19.** Variations de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des couches minces de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ :  $\text{SnO}_2$  en fonction de la teneur de  $\text{SnO}_2$ .

### III.3.4. Analyse UV-Visible.

Sur la **figure III.20**, nous avons rapporté les spectres de transmittance des films minces de  $\text{TiO}_2$  et des nanocomposites  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ . D'après les courbes de cette figure, on constate clairement la diminution de la transmittance optique avec la concentration de  $\text{SnO}_2$ . Cette baisse de la transmittance est due probablement à l'augmentation de la taille des grains et à la différence d'épaisseur des films. Nous remarquons également que le nombre des franges d'interférence diminue. Les oscillations observées sont le résultat des interférences aux interfaces air- film et film - substrat. Elles sont caractéristiques d'un matériau d'indice fort, déposé sur un support d'indice faible. C'est le cas de l'anatase ( $n = 2,5$ ) sur le verre borosilicaté ( $n = 1,49$ ) [153]. L'amplitude des oscillations décroît quand l'indice de réfraction des films  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  diminue. Comme rapportées précédemment, les analyses par spectroscopie m-lines ont montré que la valeur de l'indice de réfraction diminue quand la teneur en  $\text{SnO}_2$  augmente. Ces ondulations disparaissent dans les couches minces de  $\text{SnO}_2$ , mettant ainsi en évidence l'influence de l'oxyde d'étain sur le phénomène d'interférence. Addamo et al. [154] ont attribué les ondulations observées dans leurs films  $\text{TiO}_2$  sol-gel à l'interférence entre les interfaces optiques. Dans notre étude, les films minces  $\text{SnO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  sont composés de 15 et 5 couches respectivement. Il y a donc plus d'interfaces optiques dans le cas des films  $\text{SnO}_2$  mais aucune ondulation n'est observée dans les spectres de ces films. En fait, l'interférence pourrait se produire lorsque l'échantillon a une structure périodique (comme dans le cas des films minces multicouches) et que l'épaisseur de la période de structure (une couche) est plus proche de la longueur d'onde de la lumière incidente. Un film mince de  $\text{TiO}_2$  formé de 5 couches (30-50 nm étant l'épaisseur de chaque couche) donne lieu à un phénomène d'interférence plus qu'un film mince de  $\text{SnO}_2$  de 15 couches (5-10 nm étant l'épaisseur de chaque couche). Cependant, la rugosité homogène des interfaces surface - air, couche - couche et couche - substrat peut également influencer sur les interférences. Nous pensons que la rugosité des interfaces optiques pour les couches minces de  $\text{TiO}_2$  est plus importante que celle de  $\text{SnO}_2$  et des nanocomposites  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  et ce en raison des viscosités différentes des sols.





**Figure III.20.** Spectres UV-Visible des couches minces de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ .

Figure en insertion : Tracés de Tauc correspondant aux films minces.

On peut conclure que les caractéristiques optiques des films sont en bon accord avec les résultats obtenus à l'aide des autres techniques de caractérisation utilisées dans cette étude.

La bande interdite optique  $E_g$  des films est calculée en utilisant la relation de Tauc. Les nanocomposites  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  sont considérés comme des semi-conducteurs à bande interdite indirecte puisque  $\text{TiO}_2$  est la phase principale. L'extrapolation de la partie linéaire du tracé de Tauc (inséré de la **figure III.20**) donne l'énergie de la bande interdite optique des matériaux. Les énergies de bande interdite sont regroupées dans le **tableau III.8**. Comme on peut le constater, la valeur de bande optique de  $\text{TiO}_2$  est relativement plus élevée que celle rapportée pour l'anatase massique [155]. La bande interdite d'énergie diminue avec l'augmentation de la teneur en  $\text{SnO}_2$  jusqu'à 20% mol. Cette évolution semble être en accord avec les résultats d'analyse des spectres Raman qui présentent un mélange de phases rutil et anatase  $\text{TiO}_2$ . Il est bien connu que la phase rutil de  $\text{TiO}_2$  a une bande optique interdite plus faible que celle de l'anatase. Cependant, une teneur de 40% molaire de  $\text{SnO}_2$  entraîne une augmentation de la bande interdite optique mais elle reste inférieure à celle de  $\text{TiO}_2$  pur. Cela pourrait s'expliquer par la compétition entre les phases rutil  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SnO}_2$  (cassitérite). De cette façon, la phase rutil de  $\text{TiO}_2$  a tendance à faire diminuer la bande interdite optique et la phase  $\text{SnO}_2$  a tendance à la faire augmenter, car le cassitérite- $\text{SnO}_2$  a un indice de valeur élevée [156]. En effet, la valeur de la bande interdite  $\text{SnO}_2$  pure est environ 4 eV. Des résultats similaires ont été rapportés par Mahanty et al. [157].

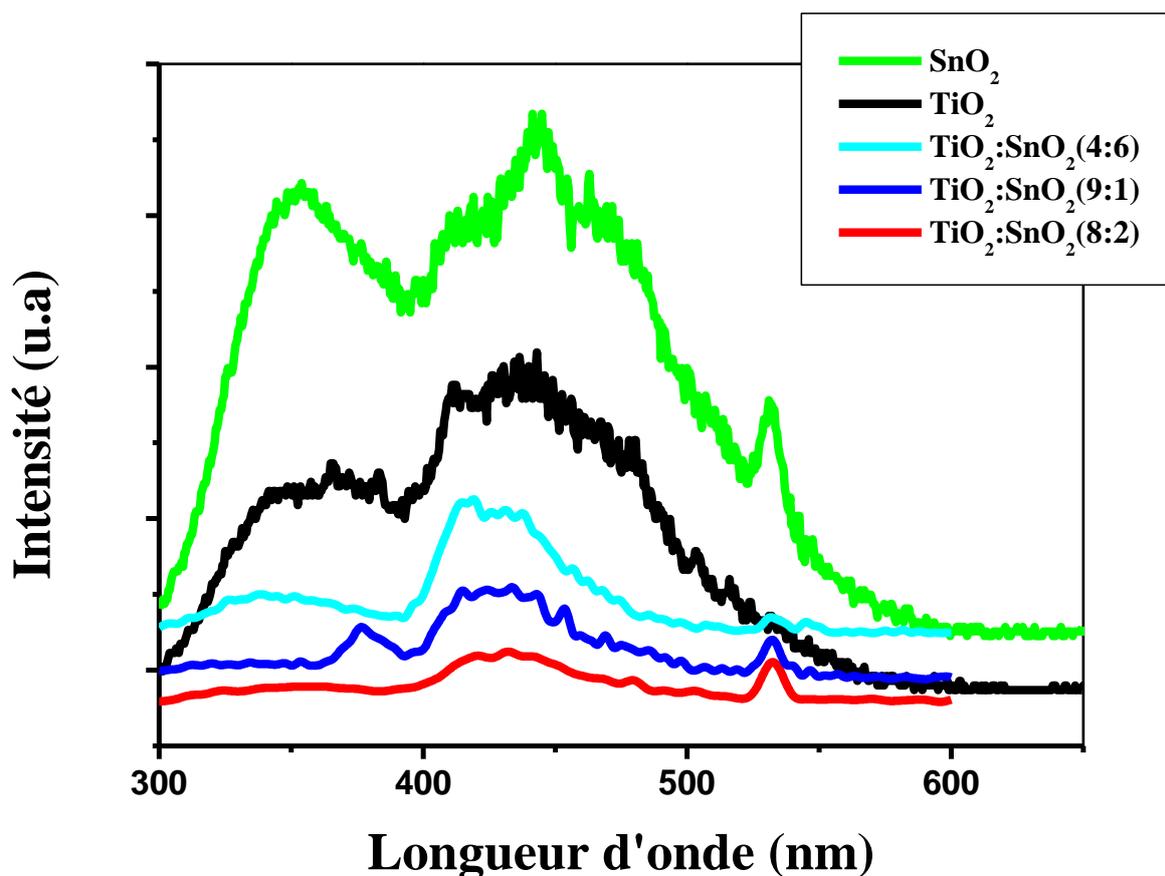
**Tableau III. 8.** Valeurs de la bande interdite optique de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  et de nanocomposites  $\text{TiO}_2$  :  $\text{SnO}_2$ .

Echantillon	Bande du gap optique (eV)
$\text{TiO}_2$	3.44
$\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ (9 :1)	3.37
$\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ (8:2)	3.19
$\text{TiO}_2: \text{SnO}_2$ (6 :4)	3.41
$\text{SnO}_2$	4.00

### III.3.5. Analyse Photoluminescence (PL)

La spectroscopie de photoluminescence est une méthode physique bien adaptée à l'étude de la structure électronique d'un matériau semi-conducteur. Les spectres d'émission de la photoluminescence (PL) peuvent être utilisés pour étudier l'efficacité du piégeage des porteurs de charge, leur migration et leur transfert. La technique PL, se basant sur l'émission PL résultant de la recombinaison des porteurs libres, permet aussi d'élucider le sort des électrons photo-générés et des trous dans les semi-conducteurs [162, 163]. La **figure III.21** montre les spectres PL enregistrés à la température ambiante des couches minces de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  et  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ . Cette figure montre que la PL des couches minces de  $\text{SnO}_2$  peut être déconvoluée en trois bandes distinctes, liées à l'existence de trois centres d'émissions radiatifs et correspondant aux longueurs d'onde 353,6 nm, 443,4 nm et 531,7 nm. Des bandes de luminescence similaires ont été reportées dans la littérature où il a été suggéré qu'elles seraient issues probablement des états électroniques localisés à l'intérieur de la bande interdite [168, 169]. Aussi, il a été mis en évidence la dépendance de la PL de  $\text{SnO}_2$  avec sa structure et sa morphologie (films minces polycristallins, nanotubes, nanocristaux, etc.) [170]. La bande large autour de 530 nm a été interprétée comme étant liée aux défauts structuraux qui introduiraient des niveaux électroniques dans la bande interdite de  $\text{SnO}_2$ . Ces défauts peuvent exister sous plusieurs formes comme les lacunes d'oxygène ou des états électroniques inoccupés dans les liaisons pendantes situées à la surface des cristaux d'oxyde d'étain. L'origine de la bande centrée à 443 nm est jusqu'à présent mal élucidée et plusieurs

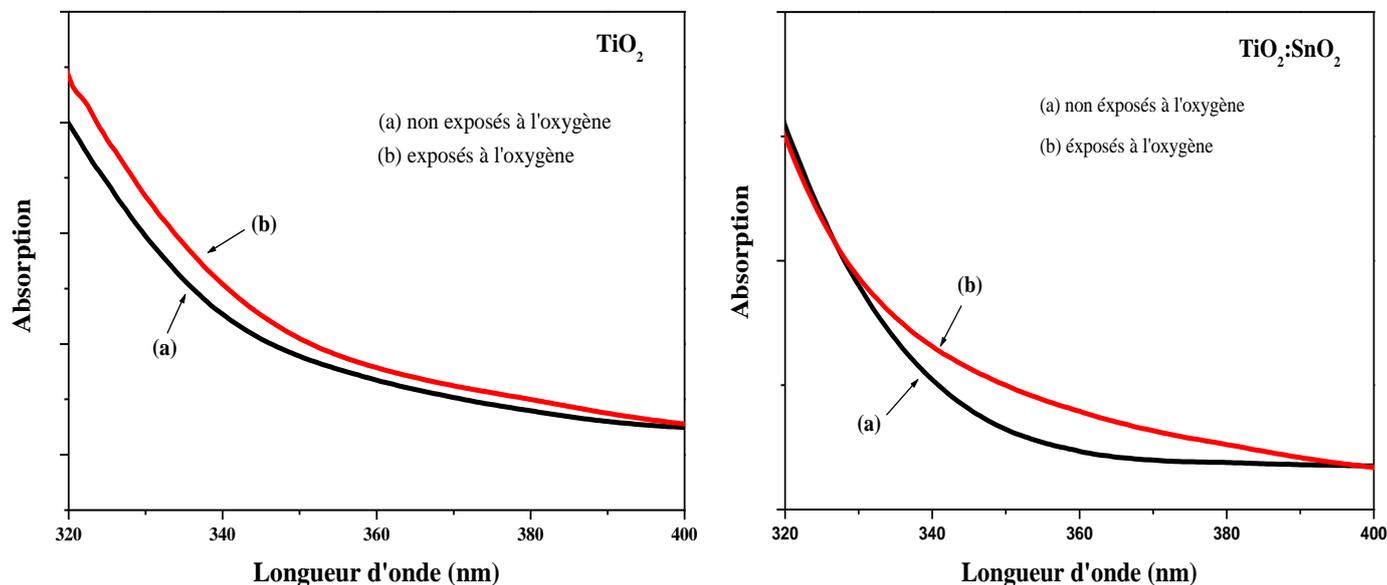
interprétations existent dans la littérature. Yuan et al. [171] suggèrent que cette bande serait due à la recombinaison d'excitons libres, tandis que d'autres auteurs pensent qu'il s'agirait d'une seconde bande liée à des défauts [172, 173]. Pour les couches minces de  $\text{TiO}_2$  pur nous observons l'existence de trois pics d'émission d'énergie 3.40 eV, 3.02 eV et 2.83 eV et qui correspondent aux longueurs d'onde 365 nm, 410 nm et 438 nm respectivement. Le premier pic (365 nm) est attribué à l'émission de la transition bande à bande [177]. La bande de PL située à 410 nm est liée à l'émission en bord de bande de l'anatase  $\text{TiO}_2$  générée par la recombinaison de paires électron-trou photoexcitées. La variation de l'intensité des spectres PL peut résulter des changements dans les niveaux des défauts profonds de nano-cristallites de  $\text{TiO}_2$  [174, 175]. La plus faible intensité de PL observée dans  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  (8:2) indique une réduction de la recombinaison radiative, ce qui signifie une meilleure séparation des porteurs photogénérés dans ces milieux. Ces effets concomitants sont fortement liés aux positions des bandes d'énergie et aux propriétés morphologiques et structurales du composite.



**Figure III.21.** Spectres des émissions de PL des films minces de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  et  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ (8:2).

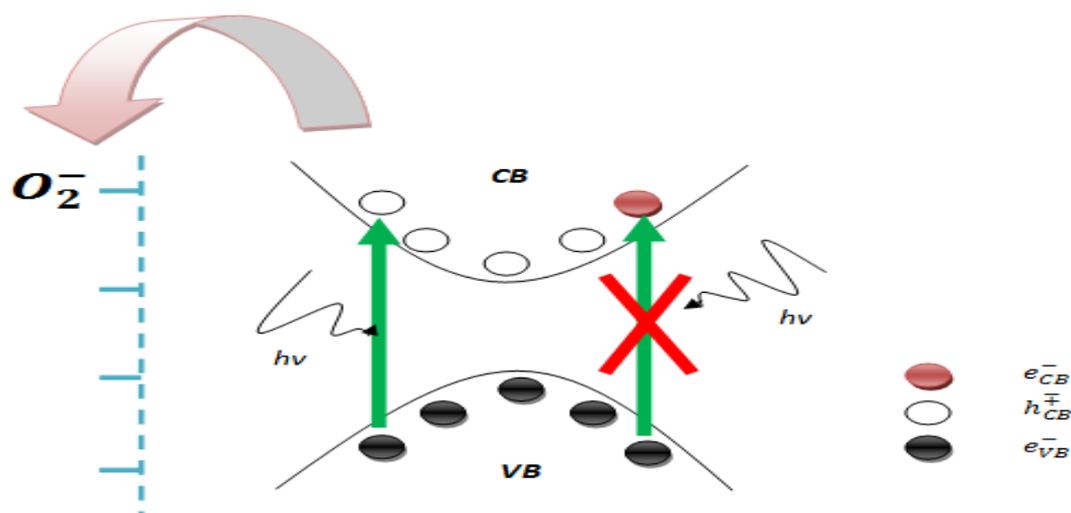
### III.3.6. Capteurs optiques de gaz : système $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$

Pour analyser les propriétés de détection de gaz, des films minces de  $\text{TiO}_2$  et du nanocomposite de  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  (8 :2) ont été soumis à un flux d'oxygène à 300 °C pendant 15 minutes.



**Figure III.22.** Spectres d'absorption des échantillons de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  exposés et non exposés à l'oxygène.

Les spectres d'absorption dans la région UV des échantillons de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  exposés et non exposés à l'oxygène sont représentés sur la **figure III.22**. On remarque clairement que les échantillons exposés à l'oxygène leur absorption optique augmenter par rapport aux mêmes échantillons non traités. Cependant, la variation de l'absorption des échantillons du nanocomposite  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  est plus marquée que celle des échantillons de  $\text{TiO}_2$  pur. Cela s'explique par le fait que l'absorption dépend de la densité des porteurs libres dans la bande de conduction et de fréquence. Comme le montre d'ailleurs la **figure III.23**, la présence d'un électron dans la bande de valence et d'un état vide dans la bande de conduction (trou) est essentielle pour avoir un phénomène d'absorption. Un gaz oxydant tel que l'oxygène qui accepte les électrons de la bande de conduction aidera à l'absorption par l'augmentation de la probabilité d'états vides dans les bandes.



**Figure III.23.** Schéma des phénomènes d'absorption en présence d'oxygène adsorbé.

Les échantillons de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ , exposés et non exposés à l'oxygène sont caractérisés par des modes guidés monomodes. Les paramètres optogéométriques sont déterminés et regroupés dans le **tableau III.9**.

**Tableau III.9.** Paramètres optogéométriques des films exposés et non exposés à l'oxygène.

Echantillon	Épaisseur d (nm) ( $\pm 0.1$ )	Indice effectif $N(\text{TM}_0)$ ( $\pm 10^{-4}$ )	Indice effectif $N(\text{TE}_0)$ ( $\pm 10^{-4}$ )	Indice de réfraction ( $\pm 10^{-4}$ )
$\text{TiO}_2$	118.9	1.7532	1.5452	2.1556
$\text{TiO}_2/\text{O}_2$	119.7	1.7233	1.5367	2.1150
$\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$	119.7	1.6619	1.5191	2.0343
$\text{TiO}_2:\text{SnO}_2/\text{O}_2$	119.9	1.6192	1.5188	1.9346

Pour les films minces de  $\text{TiO}_2$ , il est clair que l'indice de réfraction du film exposé au flux d'oxygène est inférieur à celui du même film non exposé. Cela est dû à la région d'appauvrissement électronique causée par l'oxygène adsorbé à la surface. La diminution de la densité électronique s'accompagne de la diminution de l'indice de réfraction. L'échantillon non exposé ( $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ ) présente une valeur d'indice de réfraction inférieure à celle du film de  $\text{TiO}_2$  en raison de l'effet du composite sachant que  $\text{SnO}_2$  a un indice de

réfraction inférieur. En examinant la détection de gaz par l'échantillon du nanocomposite  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2(8:2)$ , le même fait a été observé (diminution de l'indice de réfraction). Cependant, dans ce dernier échantillon, la variation de l'indice de réfraction est considérable par rapport au film de  $\text{TiO}_2$  exposé à l'oxygène, indiquant la forte efficacité de  $\text{SnO}_2$  dans le champ de détection de gaz.

Enfin, il convient de souligner que les propriétés de détection, initiées dans notre présente étude, ont montré que nos échantillons à base de  $\text{SnO}_2$  peuvent potentiellement trouver des applications pratiques comme capteurs optiques de gaz. Cette étude ouvre certainement de larges perspectives à l'avenir quant au développement de ce thème de recherche.

---

**CHAPITRE IV :**

**Applications photocatalytiques et  
photoélectrochimiques**

---

## IV. 1. Evolution de l'activité photocatalytique

### IV.1.1. Photoréacteur et sources d'irradiation (Figure IV.1)

Les expériences photocatalytiques sous irradiation UV ont été réalisées dans un réacteur batch en acier inox (100 mL). Le photoréacteur utilisé est constitué de :

- (1): Une enceinte double parois robuste en acier inox.
- (2): Un système lumineux en rayonnement UV constitué de :
  - ✓ Lampe de source UV (254nm et 365nm).
  - ✓ Tube de protection en verre transparent.
- (3): Une alimentation électrique 220V.
- (4): Un agitateur magnétique.



Figure VI.1. Photo montrant le photo-réacteur.

#### Source lumineuse.

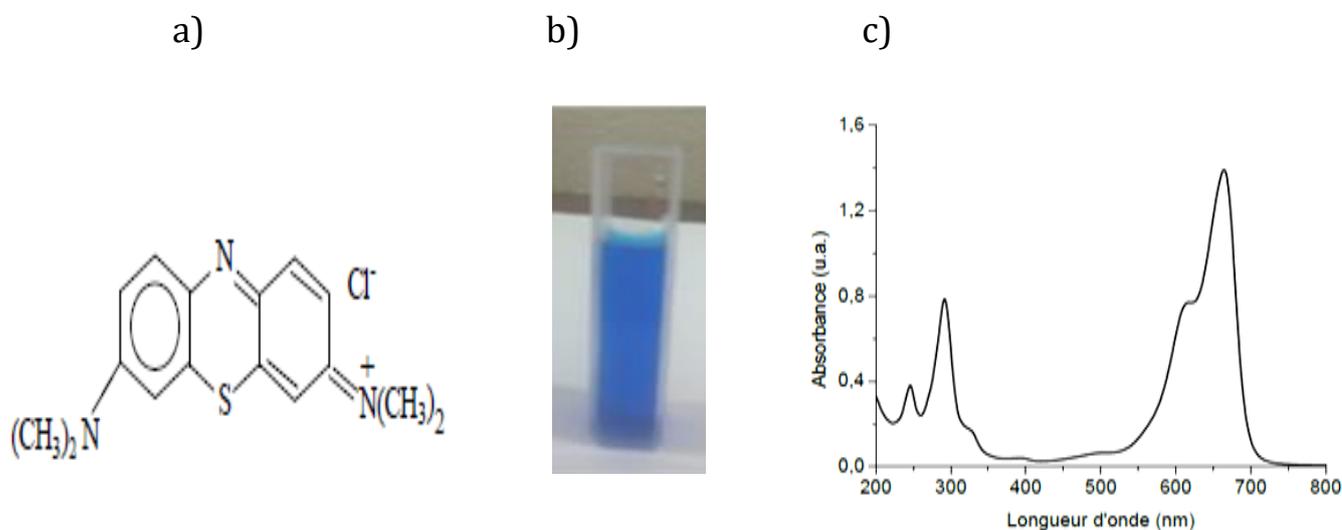
La source de lumière est un facteur très important dans les tests photocatalytiques. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requise dans le processus. La photocatalyse hétérogène repose sur l'irradiation d'un semi-conducteur par un rayonnement UV. Dans ce travail, nous avons utilisé une lampe UV (254nm et 365nm). C'est le domaine de rayonnement le plus utilisé en photocatalyse et il correspond bien à l'absorption des oxydes  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ .

## Polluants.

Il s'agit d'un colorant cationique basique largement utilisé comme indicateur coloré « redox », colorant histologique ou antiseptique par exemple. Il est également largement utilisé comme une molécule modèle de polluant car, même si c'est une molécule peu dangereuse du point de vue environnemental, il présente une réactivité assez similaire aux polluants aromatiques du fait de sa structure. De plus, sa cinétique de dégradation est facile à suivre par spectrophotométrie UV-visible du fait de sa coloration bleue intense, ce qui nous permet de suivre la dégradation selon la décoloration de la solution.

Le choix du bleu de méthylène (BM) comme polluant répond aux critères suivants (**Figure IV.2**):

- Solubilité élevée dans l'eau.
- Tension de vapeur faible.
- Analyse par spectrophotométrie UV/visible.



**Figure IV.2 :** a) Formule topologique du bleu de méthylène (BM) ; b) Cliché photographique d'une solution aqueuse de BM à  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> ; c) Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de BM.

### IV.1.2. Protocole expérimental

Un volume de 80 ml d'une solution aqueuse de polluant (bleu de méthylène) est utilisé à concentration de  $5 \times 10^{-5}$  mol/l et à température ambiante.

Quatre lames sont placées dans le photo-réacteur qui renferme la solution du BM (**Figure IV.1**). Le dispositif est mis sous agitation douce et sous irradiation UV afin d'homogénéiser la solution et maintenir les conditions constantes d'adsorption/désorption durant l'irradiation UV. Avant irradiation, le système est maintenu dans le noir quelques minutes afin d'obtenir un équilibre d'adsorption du BM à la surface du photocatalyseur. Après cette étape, et avant d'allumer la lampe, un prélèvement de référence est effectué, correspondant à  $t=0$  minute. La solution, qui est constamment maintenue sous agitation, est ensuite irradiée et des prélèvements sont effectués à des temps réguliers. Les mesures cinétiques de la dégradation sont réalisées à température ambiante. Le chronomètre est déclenché au début d'irradiation. La dégradation du bleu de méthylène est suivie au cours du temps par la mesure des spectres d'absorption optique UV-visible.

#### IV.1.3. Méthode d'analyse/Méthode de quantification

La spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible a été utilisée pour quantifier la concentration du bleu de méthylène durant les tests de photocatalyse. Le bleu de méthylène absorbe les photons dans le domaine UV-Vis, et cette absorption est liée à la concentration du bleu de méthylène selon la loi de Beer-Lambert :

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c \quad \text{IV.1}$$

Où  $A_{\lambda}$  est l'absorption pour une longueur d'onde,  $\epsilon_{\lambda}$  représente l'absorption molaire pour une longueur d'onde,  $l$  est le trajet optique et  $C$  exprime la concentration molaire du bleu de méthylène.

Par conséquent, les changements de la concentration de la solution aqueuse MB peuvent être suivis à partir de la mesure de l'absorption UV-Visible, et la photodégradation peut être exprimée par la relation :

$$\ln (C_0 / C_t) = k \cdot t \quad \text{IV.2}$$

$k$  est la vitesse moyenne de dégradation,  $C_0$  et  $C_t$  sont respectivement les concentrations (ou bien les absorbances) de la solution avant et après irradiation pendant le temps  $t$ . La vitesse moyenne de dégradation du colorant est déduite de la relation IV.2.

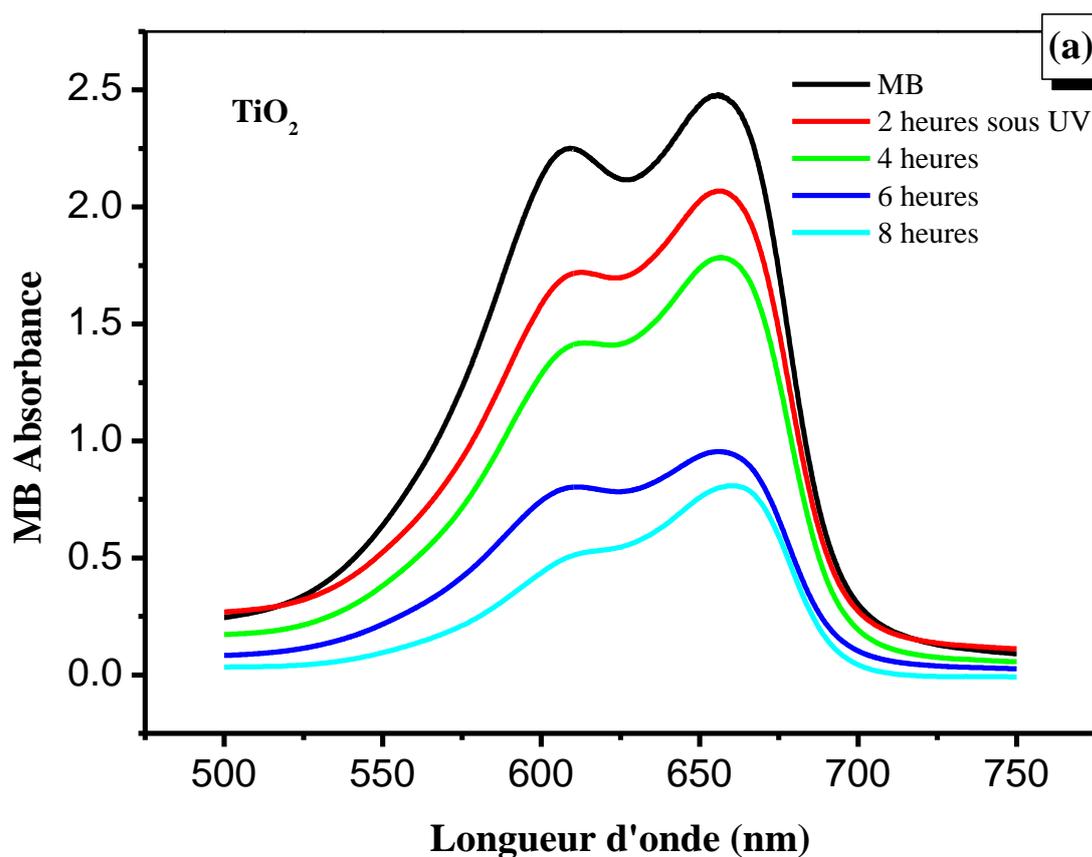
Nous avons aussi calculé le taux de conversion  $\tau$  de la photodégradation du BM pour l'ensemble des échantillons.  $\tau$  représente la quantité de réactif transformée par rapport à la quantité initiale, et il est donné par l'équation suivante [176] :

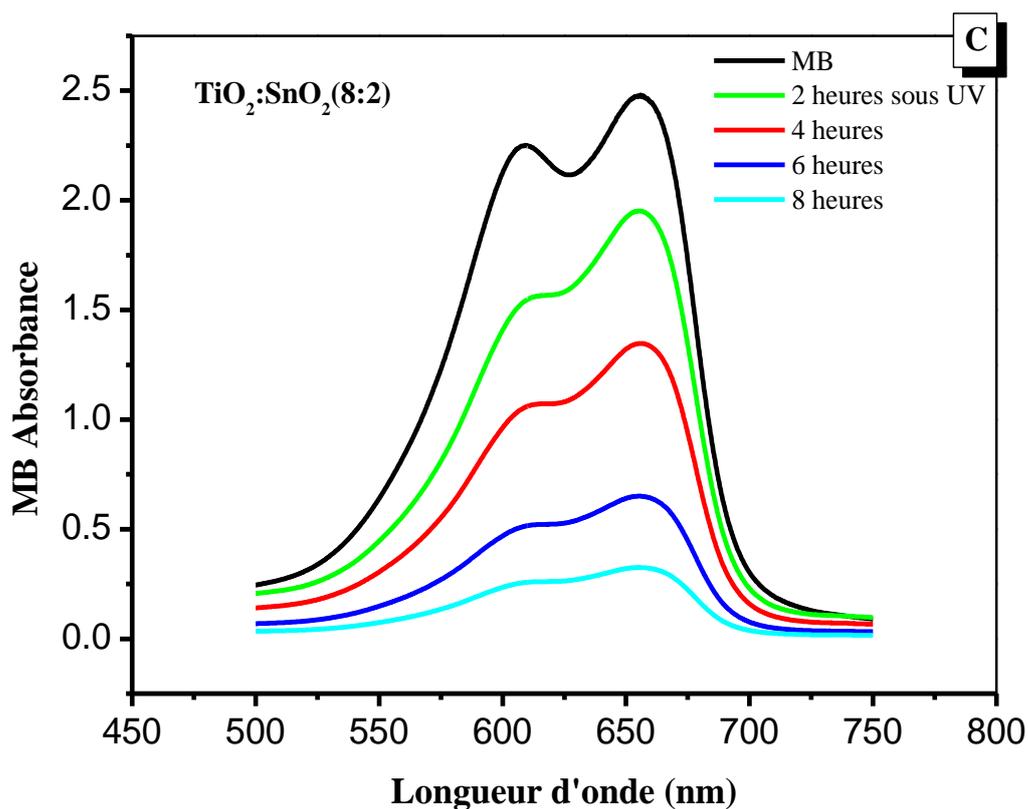
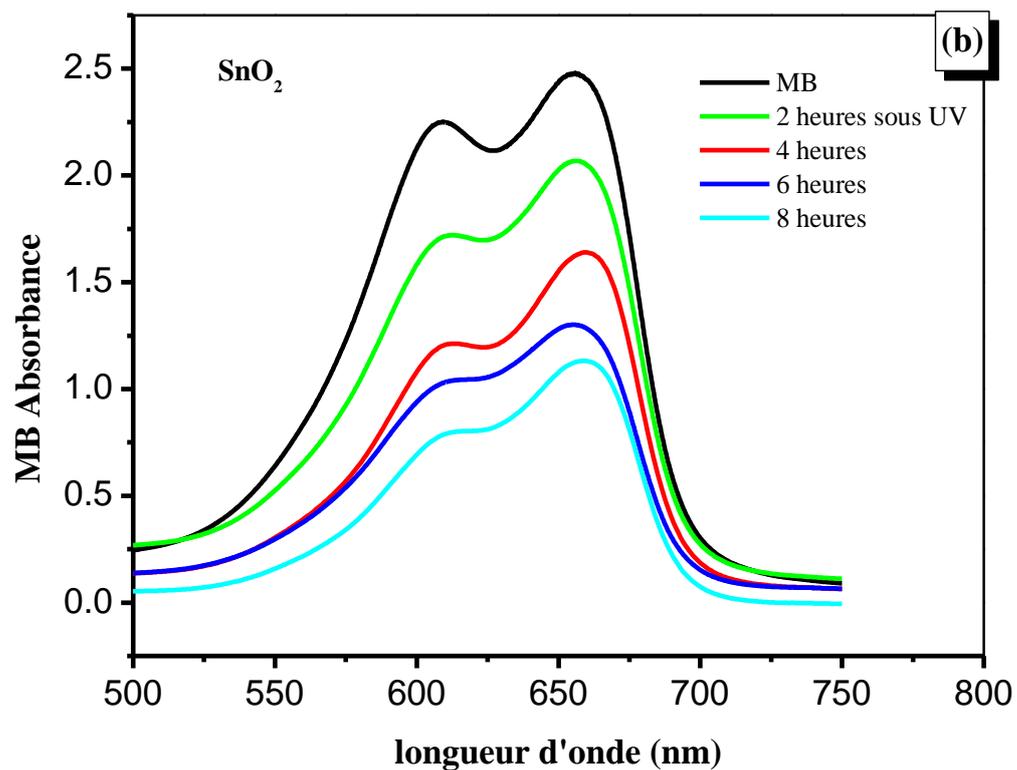
$$\tau = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100 \%$$

IV.3

#### IV.1.4. Testes photocatalytiques des matériaux étudiés

Cette partie du travail consiste à réaliser des tests photocatalytiques sur les matériaux que nous avons préparés dans le cadre de cette thèse. Les courbes de la **figure IV. 3(a,b,c)** montrent la variation spectrale de l'absorbance du bleu de méthylène (BM) dans le domaine du visible après différents temps d'exposition variant de 0 à 8 heures. Pour la dégradation du

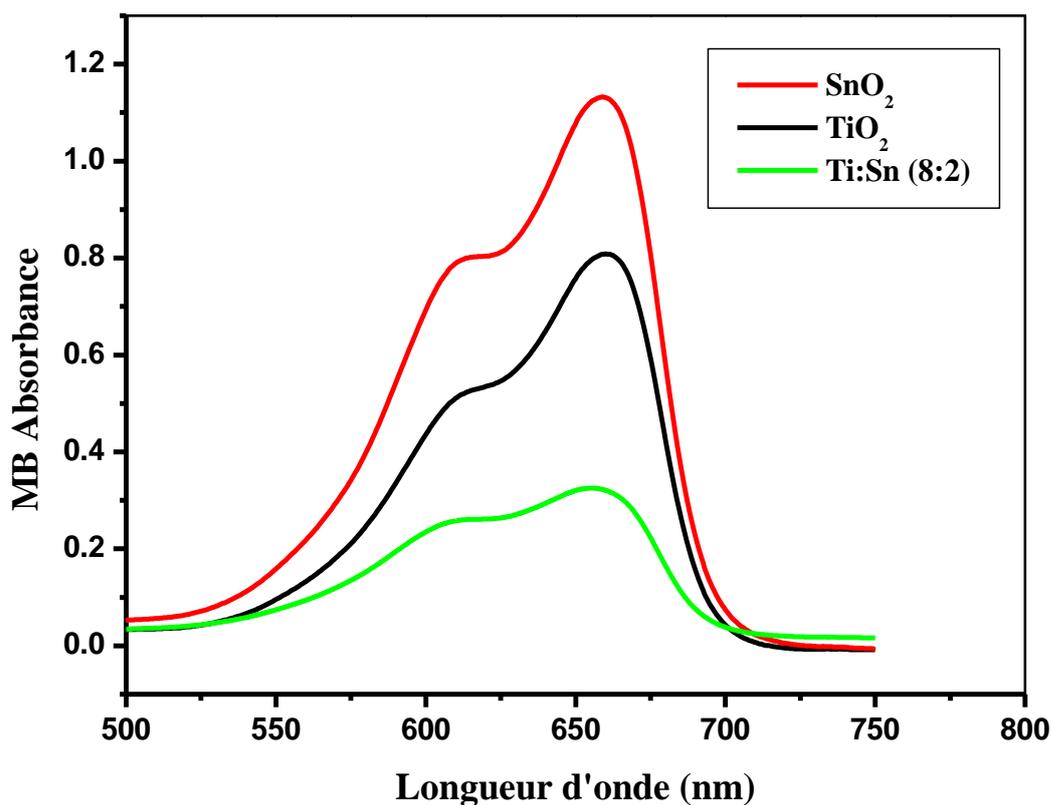




**Figure IV.3.** Variation spectrale de l'absorbance du BM dans le domaine du visible après différents temps d'exposition à l'UV des couches minces de (a) TiO<sub>2</sub>, (b) SnO<sub>2</sub>, (c) TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub>(8:2).

polluant BM on a utilisé comme catalyseur des couches minces de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  et  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2(8:2)$ . On voit que le spectre d'absorption du BM est limité dans le domaine visible approximativement entre les longueurs d'ondes 500 et 700 nm. Ce spectre est caractérisé par deux pics d'absorption qui se manifestent aux environs de 600 et 650 nm. On remarque que l'absorbance des solutions irradiées par UV pendant différents temps diminue par rapport à celle correspondant à la solution initiale de BM. La diminution de la concentration du BM est plutôt liée à la dégradation de ce dernier grâce à l'activité photocatalytique des films d'oxydes. Lorsque la dégradation se poursuit dans le temps, nous observons qu'il y a un meilleur rendement photocatalytique.

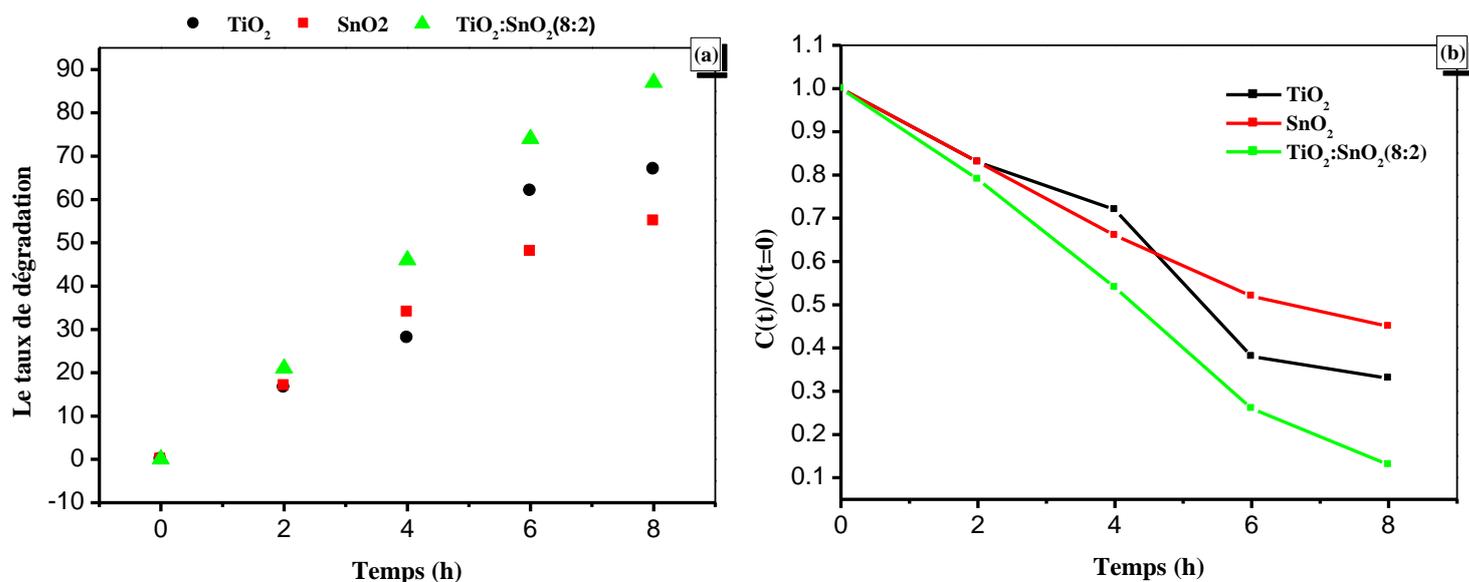
La comparaison des courbes d'absorption du BM relatives aux films  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  et  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2(8:2)$  (**Figure IV.4**) permet de constater que l'activité photocatalytique des films du nanocomposite  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2(8:2)$  pour un temps d'exposition UV donné est à l'évidence plus importante que celle relative aux films  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SnO}_2$ .



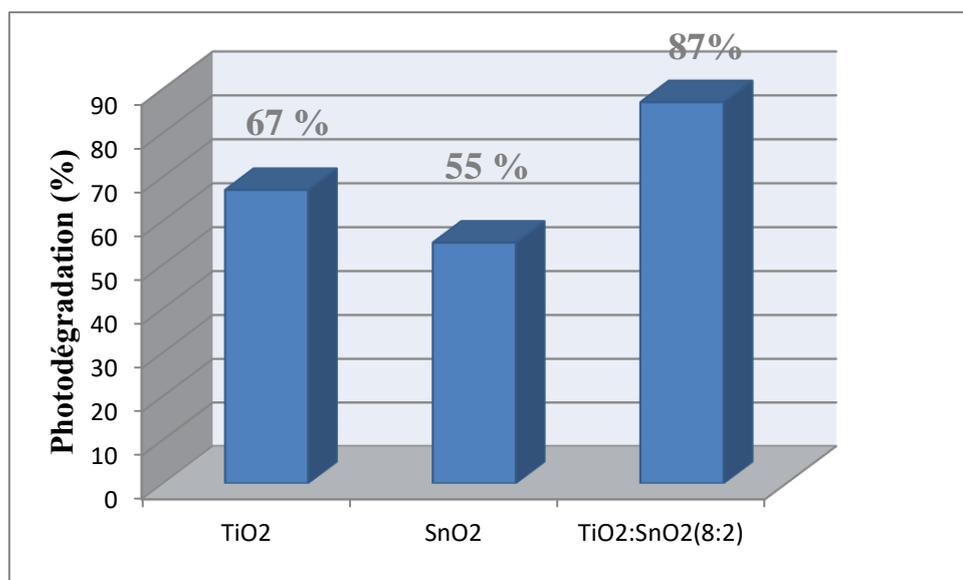
**Figure IV.4.** Dégradation du BM par activité photocatalytique de films minces  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  et  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  après irradiation UV pendant 8 heures.

**Taux de conversion.**

La **figure IV.5** représente l'évolution avec le temps d'exposition du taux de conversion  $\tau$  du BM pour chacune des couches minces de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  et  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ , calculé à l'aide de l'équation **IV.3**. De cette figure, nous pouvons constater qu'après une illumination de 8 heures, le taux de dégradation du BM atteint 87%, 67%, 55% pour les films  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  (8:2),  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SnO}_2$  respectivement (**Figure IV.6**). L'efficacité de dégradation des films minces du nanocomposite  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  est supérieure à celle des films des oxydes purs  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SnO}_2$ . Ce comportement est dû à différents facteurs tels que : l'augmentation de la surface avec l'augmentation de la teneur en étain, la présence de deux semi-conducteurs avec des niveaux de Fermi différents et un écart d'énergie, ce qui améliore à la fois la séparation et la photogénération des paires électron-trou. En effet, le niveau de Fermi de  $\text{SnO}_2$  est inférieur à celui de  $\text{TiO}_2$ . Il est de 0 eV pour le  $\text{SnO}_2$  (versus NHE, pH = 7) et de -0,5 eV pour le  $\text{TiO}_2$  (versus NHE, pH = 7)[177], ce qui conduit au transfert d'électrons photo-induits de la bande conductrice de  $\text{TiO}_2$  à celle de  $\text{SnO}_2$  sur la surface de  $\text{TiO}_2$ . Le niveau de Fermi élevé fait augmenter la force motrice des électrons photo-induits de  $\text{TiO}_2$  à  $\text{SnO}_2$ . Ces facteurs peuvent ainsi améliorer le rapport de séparation des électrons photo-induits et des trous. De plus, il a été rapporté [178] que les ions d'étain ont une plus grande affinité pour l'adsorption des ions hydroxyle, ce qui entraîne une augmentation des groupes hydroxyle de surface qui peuvent être piégés par les trous photogénérés produisant ainsi des radicaux hydroxyle très réactifs qui peut améliorer l'activité photocatalytique des films [179]. Aussi, il est établi que la présence d'une fraction de la phase rutile  $\text{SnO}_2$  est recommandée dans le but d'améliorer l'activité photocatalytique. Il est supposé que l'interface formée entre les deux phases pourrait être considérée comme des pièges à électrons.



**Figure IV.5.** Taux de dégradation du BM en fonction du temps d'irradiation UV (a), cinétiques de décomposition photocatalytique (b) pour les échantillons  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2(8:2)$ .



**Figure IV.6.** Taux de dégradation du BM après une illumination pendant 8 heures pour les films  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2(8:2)$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SnO}_2$

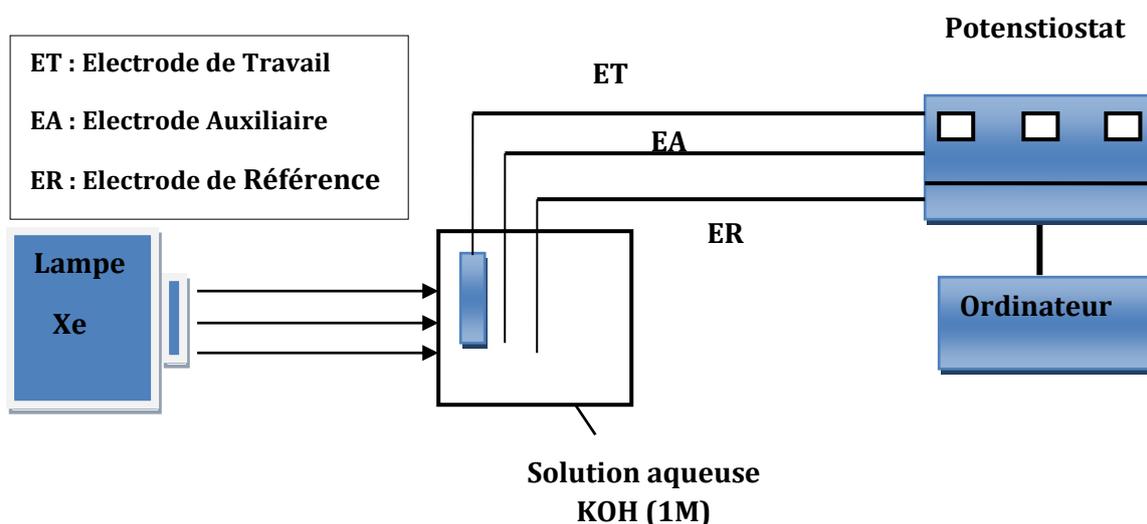
## IV.2 Propriétés photo-électrochimiques

### IV.2.1

**Définition** La photoélectrochimie est la partie de la chimie qui étudie les processus d'échanges électroniques qui sont initiés ou induits par une radiation lumineuse arrivant sur un matériau. [180] a défini que la photoélectrochimie est l'ensemble des réactions sur une électrode dans un état excité. L'excitation peut concerner directement l'électrode métallique ou semi-conductrice ou les molécules adsorbées à la surface d'une électrode ou à l'interface électrode/électrolyte. Ces réactions peuvent être une suite d'excitations des composés réactifs en solution. La photoélectrochimie concerne plus les matériaux semi-conducteurs. C'est un instrument chimique puissant permettant d'évaluer la photoactivité ou l'activité sous radiation appropriée des matériaux semi-conducteurs cristallins ou nanocristallins, tel que le  $\text{TiO}_2$  [181]. La photoélectrochimie est aussi conçue généralement comme étant une étude qui porte sur l'effet de l'irradiation sur le processus de transfert de charges à l'interface semi-conducteur/électrolyte [182]. Ainsi, une réaction photoélectrochimique est l'ensemble des phénomènes qui permettent la conversion de l'énergie des photons d'une radiation lumineuse en énergie électrique (paires électron-trou), cette dernière énergie pouvant induire ensuite des réactions chimiques telles que les réactions d'oxydation et de réduction. La nature du courant et du potentiel, rend compte des réactions qui se déroulent à l'interface de l'électrode de travail (ET) et l'électrolyte. Les réactions qui ont lieu à la surface de l'électrode de travail en contact avec l'électrolyte dépendent de la nature de l'électrode ou du matériau mais aussi des entités que comporte l'électrolyte. En variant le potentiel, le courant varie. Le potentiel est varié entre un premier potentiel  $E1$  et un deuxième  $E2$  et ce domaine de potentiels définit alors la zone d'électro-activité. Ce domaine est souvent petit de l'ordre de 1 V afin de pouvoir détecter les réactions d'oxydation et de réduction soit du matériau soit des composés présents dans l'électrolyte. Dans le domaine d'électro-activité, l'ensemble des phénomènes peuvent être élucidés par la chimie des interfaces qui explique le mouvement ou transfert des charges et la variation d'énergie des bandes aux interfaces semi-conducteur/électrolyte et interfaces métal/électrolyte.

### IV.2.2. Montage photo-électrochimique

Les mesures de performance de fractionnement photoélectrochimique (PEC) ont été effectuées dans une cellule électrolytique à quartz. L'échantillon ayant une surface moyenne  $1 \text{ cm}^2$ , une plaque Pt ( $1 \text{ cm}^2$  de surface) et une électrode Ag / AgCl ont été utilisés respectivement comme électrodes de travail, électrode auxiliaire (contre électrode) et électrode de référence. Une solution aqueuse de KOH (1M) a été utilisée comme électrolyte. Les densités de courant, en fonction du potentiel appliqué ( $-1$  à  $+0,6 \text{ V}$  par rapport à l'électrode Ag/AgCl) pour les échantillons, ont été enregistrées sous un éclairage frontal avec un potentiomètre / Galvanostat PGSTAT30 piloté par ordinateur. La source lumineuse est une lampe Xénon de puissance  $300 \text{ W}$  avec une intensité de lumière blanche de  $100 \text{ mW / cm}^2$  mesurée à l'aide d'un photomètre modèle 70310 de Spectra-Physics. Le montage de PEC est représenté sur la **figure IV.7**.

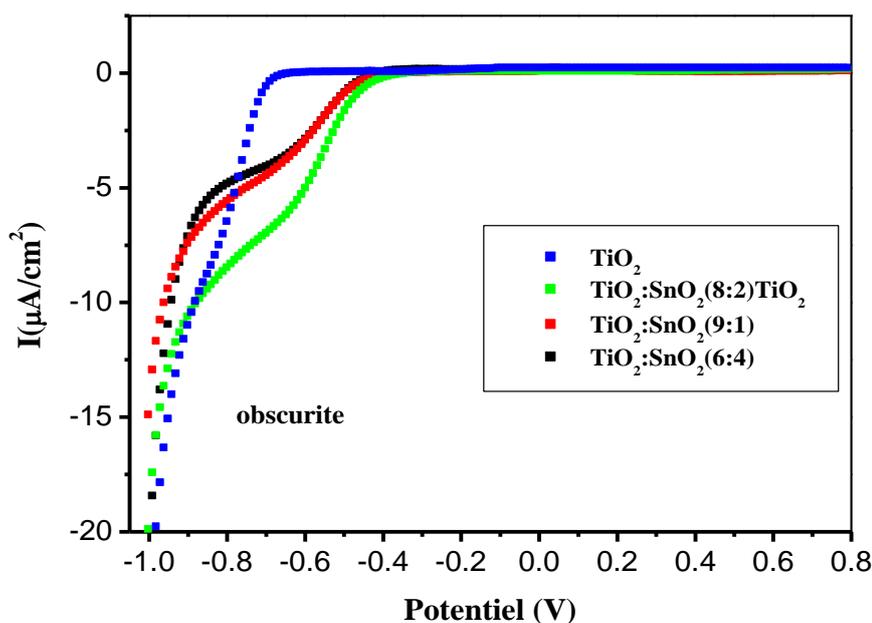


**Figure IV.7.** Dispositif expérimental de PEC pour le tracé des voltammogrammes.

### IV.2.3. Mesures photo-électrochimiques

Les mesures photo-électrochimiques ont été effectuées sous illumination et dans l'obscurité sur les échantillons de  $\text{TiO}_2$  et de nanocomposites  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ . Les caractéristiques des porteurs de charge à l'interface semi-conducteur / électrolyte ont été analysées par la technique du voltammogramme à balayage linéaire "Linear Sweep Voltametry" (LSV). Cette dernière consiste à imposer un potentiel de contrôle variable linéairement avec le temps selon une vitesse déterminée appelée vitesse de balayage  $V$ . La **figure IV.8** montre les caractéristiques photocourant-tension ( $J-V$ ) dans l'obscurité des électrodes élaborées. Nous

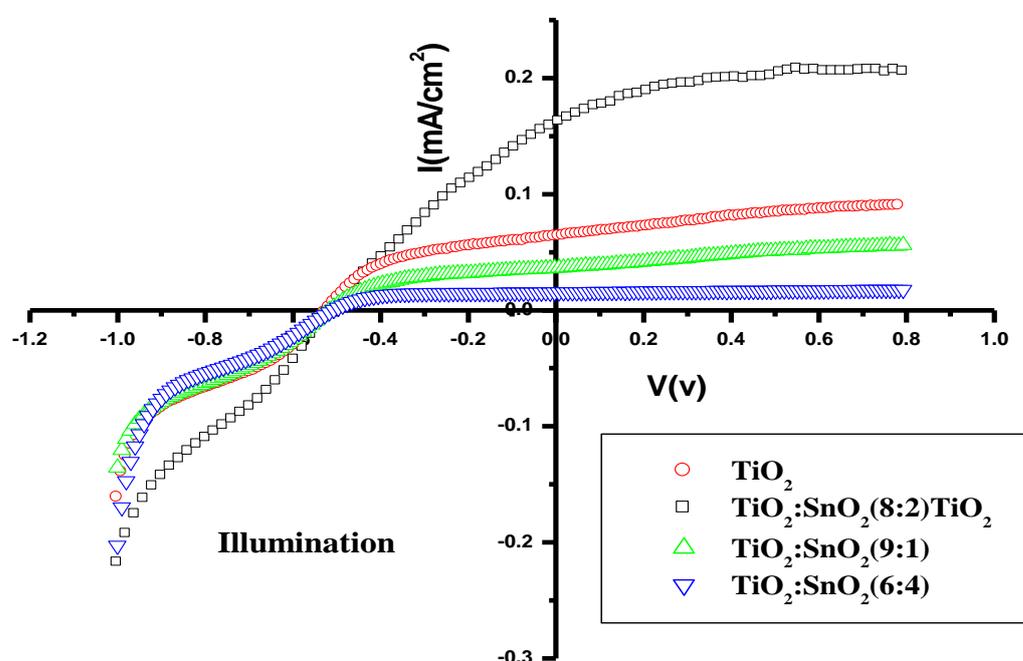
remarquons que le photocourant sombre ( $J_{cs}$ ) est presque supprimé pour tous les échantillons et le potentiel de début se déplace. La **figure IV.9** montre les tracés ( $J-V$ ) de différents échantillons sous un éclairage de 1 MA. Le photocourant est la différence entre le courant sous illumination et le courant d'obscurité. Le courant d'oxydation est quasi nul à l'obscurité. Sous illumination, l'on constate un saut de courant d'oxydation important par rapport à celui de l'obscurité. Ceci met donc en évidence la création des porteurs de charges sous l'illumination UV-visible. Lorsque le potentiel d'électrode augmente, la séparation des électrons des trous augmente jusqu'à ce que la vitesse de séparation devienne égale à la vitesse de réaction d'oxydation (oxydation de l'eau par les trous, dégagement d'oxygène) correspondant à l'état stationnaire. Un tel comportement est prédit par le modèle de Gärtner [183]. Nous remarquons aussi un comportement commun pour tous les échantillons. En effet, un photocourant est mesuré pour les potentiels positifs et augmente progressivement,



**Figure IV.8.** Densité de photocourant à l'obscurité  $J$  ( $\mu\text{A} / \text{cm}^2$ ) de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  et nanocomposites  $\text{TiO}_2 : \text{SnO}_2$  en fonction des potentiels appliqués.

confirmant ainsi le caractère de type n de nos échantillons. Par conséquent, les électrodes semi-conductrices fonctionnent comme une photoanode dans la photoélectrochimie et la photolyse de l'eau a lieu [184]. Dans le cas des couches minces de  $\text{TiO}_2$ , la valeur minimale du

courant  $J$  pourrait être attribuée à la recombinaison rapide des porteurs de charge photogénérés. Néanmoins, dans le cas des  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ , on observe des augmentations considérables de la densité de courant  $J_{cs}$ , comme le montre la **figure IV.9**. Cette augmentation est probablement liée à la différence de cristallinité et de densité de porteurs. Lei li et al. [185] ont conclu qu'une augmentation de la photoréponse est le résultat direct d'une amélioration de la génération d'électrons-trous dans le semi-conducteur. Autrement dit, la valeur du photocourant dépend de la valeur de la densité des porteurs. De plus, cette situation optimale pourrait être corrélée avec les mesures de PL associées. En effet, l'intensité de PL diminue considérablement, ce qui suggère une meilleure séparation.

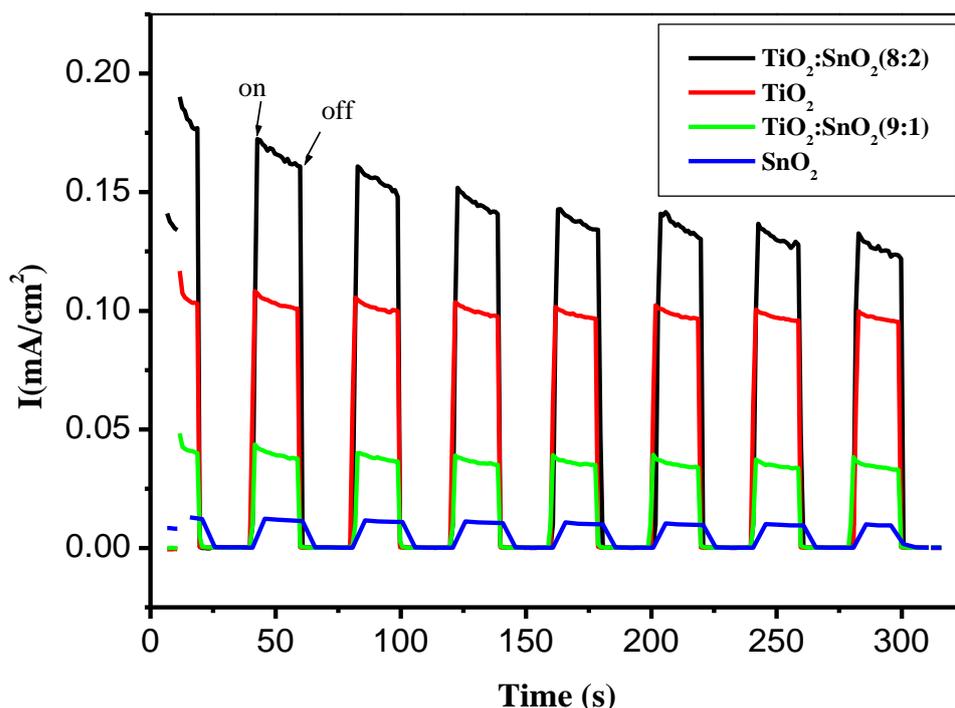


**Figure IV.9.** Densité du photocourant  $J$  ( $\text{mA} / \text{cm}^2$ ) des couches minces de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  et nanocomposites  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  en fonction des potentiels appliqués sous illumination ( $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$ )

#### IV.2.4. Evolution du photocourant avec le temps.

Cette étude a permis de suivre l'évolution du courant  $J$  en fonction du temps  $t$ . Les profils photocourant-temps ( $J - t$ ) de diverses photoélectrodes sont illustrés sur la **figure IV.10**. Le photocourant des échantillons apparaît immédiatement après irradiation puis revient rapidement à un état stable lorsque l'éclairage est coupé. Ce comportement est

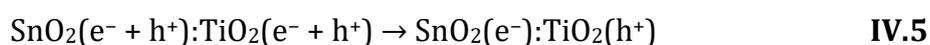
caractéristique du semi-conducteur de type n. Durant les cinq premières minutes, nous avons utilisé la technique de lumière marche / arrêt. Le film du nanocomposite  $\text{SnO}_2 : \text{TiO}_2$  (8 :2) présente la réponse de photocourant la plus élevée ( $0,2 \text{ mA} / \text{cm}^2$ ) suggérant un taux de séparation optimal des paires électron-trou photo-générées. Ces résultats expliquent les tendances observées sur la **figure IV.9**.



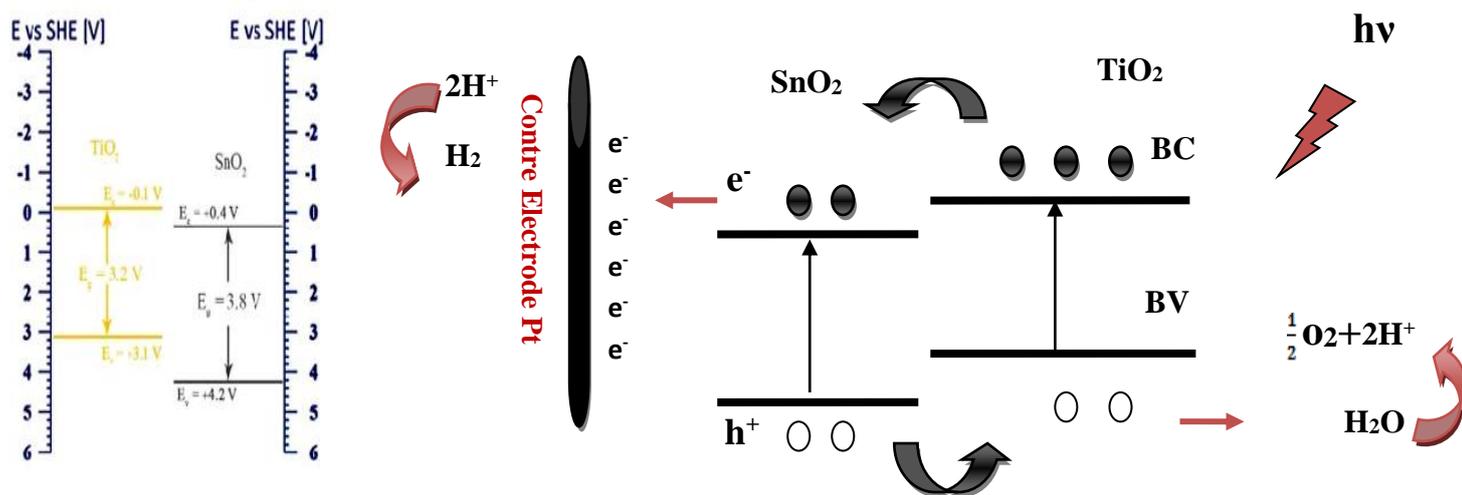
**Figure IV. 10.** Tracés photocourant-temps de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2 : \text{SnO}_2$  sous éclairage ON / Off ( $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$ ) pendant 5 min à un potentiel appliqué de 0 V (vs. Ag / AgCl).

Les porteurs de charges (électrons-trous), générés après l'absorption des photons incidents dans les deux semiconducteurs  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SnO}_2$ , vont se séparer sous l'effet du champ électrique induit dans la zone de déplétion créé dans l'hétérojonction  $\text{TiO}_2 : \text{SnO}_2$ . Les électrons de la bande de conduction sont ensuite collectés par l'anode avant de se déplacer vers la contre-électrode (Pt). La réduction de l'eau se produit au niveau de cette dernière (Pt), tandis que les trous générés se déplacent vers l'interface électrode / électrolyte où a lieu l'oxydation de l'eau.  $\text{TiO}_2$  absorbe un photon d'énergie  $h\nu$  dans le domaine UV-visible et, par conséquent, des paires électrons-trous (**équation IV.4**) sont créés avec un transfert des photo-électrons de la bande

de valence (BV) à la bande de conduction (BC) (**Figure IV.11**). Sachant que le niveau énergétique de la BC de TiO<sub>2</sub> est plus élevé par rapport à celle de SnO<sub>2</sub> et que sa bande interdite est moins large que celle de SnO<sub>2</sub>, alors des électrons de la bande de conduction de TiO<sub>2</sub> puissent être transférés immédiatement vers la bande de conduction de SnO<sub>2</sub> (**équation IV.5**). Les électrons photogénérés vont finalement être transférés vers l'électrode Pt (**équation IV.6**) à travers un circuit externe. Ensuite ils sont captés par les ions d'hydrogène (H<sup>+</sup>) sur la cathode (Pt), formant ainsi de l'hydrogène gazeux (**équation IV.7**). Les trous vont contribuer à la production de l'oxygène gazeux à partir de l'oxydation de l'eau (**équation IV.8**) :



Il a clairement montré que la réponse photocourante indiquant une séparation plus efficace et des durées de vie plus longues des paires électron-trou dans TiO<sub>2</sub> : SnO<sub>2</sub> (8 : 2) que dans les autres échantillons.



**Figure IV.11.** Diagramme de bandes d'énergie et illustration schématique du dispositif PEC pour les nanocomposites TiO<sub>2</sub> : SnO<sub>2</sub>.

### IV.2.5. Recherche bibliographique sur la densité de photocourant de systèmes à base de $\text{TiO}_2$ .

Nous regroupons dans le **tableau IV.1** des résultats publiés dans la littérature sur la densité de photocourant dans des systèmes formés à base d'oxydes  $\text{TiO}_2$  : $\text{SnO}_2$ .

**Tableau IV.1.** Densité de photocourant de systèmes à base de  $\text{TiO}_2$ .

Système	Densité de photocourant $\text{mA}/\text{cm}^2$	Source et densité lumineuse $\text{mW}/\text{cm}^2$	Electrolyte	Méthode de synthèse	Référence
$\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$	14.5	100	0.1 M LiI, 0.6 M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide	spin-coating	[186]
$\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$	$19 \times 10^{-3}$	$129 \mu\text{W}/\text{cm}^2$	-	Pulvérisation magnétron	[187]
$\text{In}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$	0.93	100	1.0 M KOH	Électro-déposition	[188]
$\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$	$\sim 4.7$	100	0.25 M $\text{Na}_2\text{S}$ et 0.35 M $\text{Na}_2\text{SO}_3$ (pH $\sim$ 13)	Dépôt électrophorétique (EPD)	[189]
$\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ nanotube	0.85	100	éthylène glycol+ $\text{NH}_4\text{F}$	Anodisation électrochimique	[190]
$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$	0.9	100	KOH (1M)	Sol-gel (Spin-coating)	[191]
$\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$	1	lampe 150 W Xe 100	1M NaOH (PH $\sim$ 12.5)	dépôt chimique en phase vapeur et processus de croissance hydrothermale	[192]

<b>TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub></b>	4.5	Xe lampe 150 W 100	0.1 M KOH (pH 13.5)	spin coating	[193]
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotube</b>	4.9	lampe 500W xenon 100	0.1 M NaOH	imprégnation	[194]
<b>TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub></b>	8 x10 <sup>-3</sup>	UV light	0.1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Procédé electro-spinning d'émulsion	[195]
<b>Présente étude (TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>)</b>	<b>2</b>	<b>100</b>	<b>KOH (1M)</b>	<b>Sol-gel(dip-coating)</b>	<b>Présente thèse</b>

# Conclusion générale

## Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration, la caractérisation physique et l'étude de l'efficacité photocatalytique et photoélectrochimiques de films minces nanométriques d'oxydes et de nanocomposites à base de  $\text{TiO}_2$  déposés sur des substrats de verre par la voie chimique sol-gel.

Pour investiguer les propriétés structurales, microstructurales et optiques des échantillons préparés, nous avons utilisé les techniques complémentaires de caractérisation suivantes: la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman et la spectroscopie des lignes noires (guidage optique), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM), la spectrophotométrie UV-visible et la photoluminescence.

Nous avons préparé avec succès trois séries d'échantillons. La première série d'échantillons est constituée des couches minces d'oxyde de titane élaborées à partir de deux sources de précurseurs l'isopropoxyde de titane (T1) et le n-butoxyde de titane (T2). L'analyse structurale par DRX révèle que les films  $\text{TiO}_2$  préparés à partir des deux différents précurseurs cristallisent dans une structure anatase tétragonal mais avec des tailles des grains différentes, ce qui met en évidence l'influence de la nature du précurseur sur la cristallinité des films. Cette analyse montre l'absence de la phase cristalline de  $\text{TiO}_2$  pour les échantillons de faible épaisseur et la cristallisation des films augmente avec l'épaisseur des couches. L'étude par spectroscopie Raman confirme les résultats de DRX. Les observations par SEM - AFM montrent que la surface des films est rugueuse avec des grains fins ayant une forme pyramidale. Les résultats des analyses de la transmittance optique montrent que les couches minces sont transparentes dans le visible et opaques dans l'UV, les valeurs des gaps optiques sont estimées à l'aide de la loi de Tauc égales à 3.48 et 3.36 eV pour T2 et T1 respectivement. Aussi, La transmittance optique et le gap optique des films diminuent progressivement avec l'augmentation de l'épaisseur. Les valeurs des indices de réfraction des films de  $\text{TiO}_2$  déterminés par la technique du couplage optique par prisme comprise dans la gamme 2.13–2.10 Le couplage optique par prisme révèle que toutes les couches sont des guides d'onde monomodes et que la valeur de l'indice de réfraction des couches T2 (2.14) est inférieure à celle des couches T1 (2.05), mettant ainsi en évidence les différences de la densité et de la polarisabilité électronique entre les deux films.

La deuxième série d'échantillons est constituée des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> pur. Les analyses structurales confirment que les couches minces de SnO<sub>2</sub> cristallisent dans la phase rutile de structure tétragonale (cassitérite). Les films SnO<sub>2</sub> sont caractérisés par une transmission de 75 à 85% dans la région visible. On note l'absence de franges d'interférence dans la région de forte transparence, ce qui traduit le fait que les films sont minces. La largeur de la bande interdite estimée à l'aide de la relation de Tauc est environ 4 eV. Les observations MEB – AFM montrent clairement que la surface SnO<sub>2</sub> est rugueuse et mettent en évidence l'absence de forme bien définie des cristallites.

La troisième série d'échantillons est formée des couches minces de nanocomposites d'oxydes TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub> élaborés avec différents rapports molaires TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub> (9:1), (8:2), (6:4). L'analyse Raman montre que toutes les couches sont caractérisées par les modes de vibration associés aux deux phases anatase TiO<sub>2</sub> et rutile TiO<sub>2</sub>. L'intensité du signal d'anatase diminue au fur et à mesure que la concentration de SnO<sub>2</sub> augmente. En même temps, on note l'accroissement de l'intensité des signaux associés au rutile TiO<sub>2</sub>. Cela signifie que SnO<sub>2</sub> favorise et facilite la croissance du rutile TiO<sub>2</sub> à basse température, en raison du fait que le rutile TiO<sub>2</sub> a une structure identique à celle de la phase cassitérite SnO<sub>2</sub>. L'analyse optique par spectrophotométrie UV-vis montre une diminution de la transmission et du nombre des franges d'interférence avec l'augmentation de la concentration de SnO<sub>2</sub>. Elle permet de noter la diminution de la valeur du gap optique de 3.44 eV pour l'oxyde TiO<sub>2</sub> pur à 3.19 eV pour le nanocomposite TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub> (8:2). L'étude à l'aide de la spectroscopie des lignes noires révèle d'une part l'excitation d'un seul mode guidé pour les deux polarisations TE<sub>0</sub> et TM<sub>0</sub> pour tous les échantillons TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub> et, d'autre part, la diminution de l'indice de réfraction et de l'épaisseur avec la teneur molaire de SnO<sub>2</sub>.

L'évolution de l'activité photocatalytique des oxydes TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> et des nanocomposites TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub> est suivie à travers la variation de l'intensité de l'absorbance du bleu de méthylène (BM) irradié par la lumière UV en fonction du temps d'exposition. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de dégradation du BM par les films minces de TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub> (8:2) est supérieure à celle des films d'oxydes purs TiO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub>. Le taux de dégradation du polluant (BM), après huit heures d'exposition, atteint 87%, 67%, 55% pour les films TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub> (8:2), TiO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub> respectivement.

Les propriétés photoélectrochimiques des couches minces soumises à l'étude ont été investiguées en utilisant une simple cellule avec un potentiostat et trois électrodes. Le film du

nanocomposite SnO<sub>2</sub> : TiO<sub>2</sub> (8 :2) présente la réponse de photocourant la plus élevée (0,2 mA / cm<sup>2</sup>). Cette valeur de la photoréponse est le résultat direct d'une amélioration de la génération d'électrons-trous dans le semi-conducteur.

## REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu ; *J. Colloid and Interface Science*, 259(2003) 43-52
- [2]. O. Carp, C. L. Huisman and A. Reller; *Prog. Solid State Chem*, 32(2004) 33-177.
- [3]. V. A. Schwarz, S. D. Klein, R. Hornung, R. Knochenmuss, P. Wyss, D. Fink, U. Haller and H. Walt; *Laser Surg. Med*, 29(2001) 252-259.
- [4]. K. I. Hadjiivanov and D. G. Klissurski; *Chem. Soc. Rev*, 25(1996) .61-69.
- [5]. H. A. Macleod, *Thin-film optical filters* (Bristol, 1986).
- [6]. N. Kumazawa, M. Rafiqul Islam and M. Takeuchi; *J. Electroanal. Chem*, 472(1999) 137-141.
- [7]. H. Gerischer; *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 1277-1281.
- [8]. J. M. Herrmann; *Catal. Tod*, 53(1999) 115-129.
- [9]. U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer and M. Gratzel; *Nature*, 395(1998) 583-585.
- [10]. M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung and K. Sumathy; *Ren. Sust. Ener. Rev*, 11(2007) 401-425.
- [11]. B. O'Regan and M. Gratzel; *Nature*, 353(1991) 737-740.
- [12]. S. D. Mo and W. Y. Ching; *Phys. Rev. B*, 51(1995) 13023-13032.
- [13]. A. Barnard, P. Zapol, and L. A. Curtiss, *Journal of Chemical Theory and Computation* 1(1), (2005) 107.
- [14]. Yi-Mu Lee, Cheng-Hsing Hsu, Hung-Wei Chen, *Applied Surface Science* (2008).
- [15]. Hadrien PERRON, thèse de doctorat, Paris 11 Orsay (2007).
- [16]. Florence BOSCH, thèse de doctorat, Montpellier II (2004).
- [17]. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe; *Nature*, 388 (1997)431-432.
- [18]. S. Rупpi, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 23(2005) 306.
- [19]. I.-S. C. a. M.-H. Hon, *J. Electrochem. Soc*, 145(1998) 3235.
- [20]. L. Q. Wu, P. Huang, N. Xu, J. Shi, *J. of Membranes Science* 173 (2000) 263.
- [21]. Catherine PIGHINI, thèse de doctorat, Bourgogne (2006).
- [22]. C.-K. Jung, B.-C. Kang, H.-Y. Chae, Y.-S. Kim, M.-K. Seo, S.-K. Kim, S.-B. Lee, J.-H.Boo, Y.-J. Moon, J.-Y. Lee, *Journal of Crystal Growth*, 235(2002) 450
- [23]. Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama and H.J. Yanagita, *Phys. Status Solidi a*, 148(1995) 485.
- [24]. C.J. Brinker, G.C. Frye, K.J. Ward, and C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, 121(1994)1-3,294.

- [25] D'Ans J, Ten Bruggengate P, Eucken A, Joos G, Roth W.A, Landolt-Börnstein 6II/8, Springer Verlag, Berlin (1965).
- [26] Hadrien PERRON, thèse de doctorat, Paris 11 Orsay (2007).
- [27] Catherine PIGHINI, thèse de doctorat, Bourgogne (2006).
- [28] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, *Prog. Solid State Chem.*, 2004, **32**, 33–177.
- [29] H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 3481.
- [30] K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, *J. Am. Ceram. Soc.* 2001, 84, 1591.
- [31] H. Z. Zhang, J. F. Banfield, *J. Mater. Res.* 2000, 15, 437.
- [32] C.-S. Kim, I.-M. Kwon, B. K. Moon, J. H. Jeong, B.-C. Choi, J. H. Kim, H. Choi, S. S. Yi, D.-H. Yoo, K.-S. Hong, J.-H. Park, H. S. Lee, *Materials Science and Engineering: C* 2007, 27, 1343.
- [33] J. F. B. Amy A. Gribb, *Am. Mineral.* 1997, 82, 717.
- [34] S. Di Mo and W. Y. Ching, “electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide,” *Phys. Rev. B*, 51(1995)23–32.
- [35] A. Danion, thèse de Doctorat, L'école centrale de Lyon (2004).
- [36] R. Levinson, P. Berdahl, and H. Akbari, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 89(2005) 319-349.
- [37] W. Choi, A. Termin, and M. R. Hoffmann. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(1994) 13669-13679.
- [38] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, “Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides,” *Science (New York, N.Y.)*, 293(2001) 269-71.
- [39] M. Grätzel, “Photoelectrochemical cells,” *Nature*, 414(2001).
- [40] A. Hagfeldt and M. Grätzel, “Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems,” *Chemical Reviews*, 95(1995) 49-68.
- [41] Q. Shen, “Photosensitization of nanostructured TiO<sub>2</sub> with CdSe quantum dots: effects of microstructure and electron transport in TiO<sub>2</sub> substrates,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164(2004) 75-80.
- [42] Y. Wang, Y. Qin, G. Li, Z. Cui, and Z. Zhang, *J. Crystal Growth*, vol. 282(2005) 402-406.
- [43] Z. El-Bahy, A. Ismail, and R. Mohamed. *J. Hazard. Mater.*, 166(2009)138–43.
- [44] V. Štengl, S. Bakardjieva, and N. Murafa. *Mater. Chem. Phys.*, 114(2009)217–226.
- [45] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, and K. Asai, *J. Phys. Chem. Solids*, 63(2002)1909–1920.

- [46] M. Asiltürk, F. Sayılkan, E. Arpaç, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 203, no. 1, pp. 64–71, 2009.
- [47] B. Tian, C. Li, F. Gu, H. Jiang, Y. Hu, and J. Zhang, *Chem. Eng. J.*, 151(2009)220–227.
- [48] S. G. Kumar and L. G. Devi, *J. Phys. Chem. A*, 115(2011)13211–41.
- [49] R. Asahi, T. Morikawa, H. Irie, and T. Ohwaki, *Chem. Rev.*, 114(2014) 9824–52.
- [50] C. M. Teh and A. R. Mohamed. *J. Alloys Compd*, 509(2011) 1648– 1660.
- [51] M. Batzill and U. Diebold, "The surface and materials science of tin oxide," *Progress in Surface Science* 79(2005)47.
- [52] W. Gopel and K. D. Schierbaum, "SnO<sub>2</sub> sensors : current status and future prospects," *Sensors and Actuators B*, 1 (1995) 26-27.
- [53] K. Melghit, A. K. Mohammed, and I. Al-Amri, *J. Materials Science and Engineering B*, 117(2005) 302.
- [54] X. Chen and S. S. Mao, "Synthesis of titanium dioxide TiO<sub>2</sub> nanomaterials," *J. Nanoscience and Nanotechnology* 6(2006) 906.
- [55] X. Feng, J. Zhai, and L. Jiang, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 44(2005) 5115-8.
- [56] T. Watanabe, "Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass," *Thin Solid Films*, 351(1999) 260-263.
- [57] A. Bozzi, T. Yuranova, and J. Kiwi, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172(2005) 27-34.
- [58] Pradis Simon, " SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES D'OXYDES DE TITANE PAR PYROLYSE LASER ETUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE ", Thèse de Doctorat, Université Paris sud (orsay),(2011).
- [59] Xiuzhen Zheng, and Sugang Meng, " Titanium Dioxide Photonic Crystals with Enhanced Photocatalytic Activity : Matching Photonic Band Gaps of TiO<sub>2</sub> to the Absorption Peaks of Dyes ", *The Journal of Physical Chemistry*, (2009).
- [60] S. Chatterjee, S. Sarkar, S.N. Bhattacharyya, *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry* 81 (1994) 199-203.
- [61] S. Feng, J. Zhao, Z. Zhu, *J. Materials Science and Engineering: B* 150 (2008) 116-120.
- [62] M. Qamar, M.A. Gondal, Z.H. Yamani, *J. Catalysis Communications* 10 (2009) 1980-1984.
- [63] Suja P. Devipriya, SugunaYesodharan, *Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO<sub>2</sub> and ZnO*, 31 (2010) 247-249.

- [64] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 34 (1999) 1829-1838.
- [65] J.M.Herrmann, C. Guillard, M. Arguello, A. Agüera, A. Tejedor, L. Piedra, A. Fernández-Alba, *Catalysis today* 54 (1999) 353-367.
- [66] J.-M.Herrmann, M.-N.I. Mozzanega, P. Pichat, *Journal of Photochemistry* 22 (1983) 333-343.
- [67] Sixto Malato, Julián Blanco, Alfonso Vidal. *Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview*; V 75, Issue 4, (2003) 329-336
- [68] J. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," *Catal. Today*, 53(1999) 115-129.
- [69] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Am. Chem. Soc.* 95(1995)69-96.
- [70] Akira Fujishima, Xintong Zhang, *Comptes Rendus Chimie*, 9(2006) 750-760.
- [71] Gaya, U.I. and Abdullah, A.H. *Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(2008)1-12.
- [72] . R. Sivakumar, J. Ramkumar, S. Shaji, M. Paulraj, *Efficient TiO<sub>2</sub> blocking layer for TiO<sub>2</sub> nanorod arrays based dye sensitized solar cells. Thin Solid Films* 720, 012036 (2016)
- [73] . N. Karthikeyan, V. Narayanan, A. Stephen, *Degradation of textile effluent using nanocomposite TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> semiconductor photocatalysts. Int. J. Chem. Technol. Res.* 8, 443-449 (2015)
- [74] . T. Fotiou, T.M. Triantis, T. Kaloudis, K.E. O'Shea, D.D. Dionysiou, A. Hiskia, *Assessment of the roles of reactive oxygen species in the UV and visible light photocatalytic degradation of cyanotoxins and water taste and odor compounds using C-TiO<sub>2</sub>. Water Res.* 90, 52 (2016)
- [75] K. Zakrzewska, M. Radecka. *TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> system for gas sensing—Photodegradation of organic contaminants. Thin Solid Films* 515 (2007) 8332-8338
- [76] M.F.Abdel-Messih, M.A.Ahmed, A. S. El-Sayed. *Photocatalytic decolorization of Rhodamine B dye using novel mesoporous SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nano mixed oxides prepared by sol-gel method. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Volume 260, 15 May 2013, Pages1-8*
- [77] M.Zhoua, J. Yua, S.Liua, P.Zhaia, L. Jiang. *Effects of calcination temperatures on photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite films prepared by an EPD method. Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 1141-1148
- [78] B. K. Kaleji, R. Sarraf-Mamoory. *Nanocrystalline sol-gel TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> coatings: Preparation, characterization and photo-catalytic performance.. Materials Research Bulletin.*

47, Issue 2, February 2012, Pages 362-369

[79] M.Huang, J.Yu, B.Li. Intergrowth and coexistence effects of TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanocomposite with excellent photocatalytic activity. Journal of Alloys and Compounds. Volume 629, 25 April 2015, Pages 55-61

[80] M.A. Manna, S. M. Hassana, A.I Ahmed. Enhancement the Photocatalytic activity of the SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanocrystals under UV-visible Light. International Journal of Modern Chemistry, 2017,9(1):84-92

[81] J. Sheng, H.Tong, H. Xu, C.Tang. Preparation and Photocatalytic Activity of SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Core-Shell Composites Modified by Ag. Catalysis Surveys from Asia September 2016, Volume 20, Issue 3, pp 167-172 |

[82] R. F. Zheng, H. Hu and Y. Fu . "Preparation and Photocatalytic Performances of TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Composite Films Supported on Carbon Fiber", Advanced Materials Research, Vols. 450-451, pp. 701-705, 2012

[83] E.M. El-Maghraby. Effect of Sn ratio on the photocatalytic degradation of methylene blue and soot of ink by TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanostructured thin films. Physica B: Condensed Matter Volume 405, Issue 10, 15 May 2010, Pages 2385-2389

[84] L. Wu, H. Yan, X. Li, X.Wang. Characterization and photocatalytic properties of SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared through gaseous detonation method. Ceramics International Volume 43, Issue 1, Part B, January 2017, Pages 1517-1521

[85] S.M. Hassan, A.I. Ahmed, M.A. Manna. Preparation and characterization of SnO<sub>2</sub> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Effect of phase changes on the photocatalytic and catalytic activity. Journal of Science: Advanced Materials and Devices 4 (2019) 400-412

[86] Litter, M.I., Applied Catalysis B: Environmental, 1999. 23: p. 89-114.

[87] Y. Zhao, Z.C. Feng, Y. Liang,, Sensors and Actuators B: Chemical, 66 (2002) 171.

[88] Bahtat A, Bouderbala M, Bahtat M, Bouazaoui M, Mugnier J, Druetta M., Thin Solid Films 323 (1998) p. 59.

[89] Amita Verma, A. Basu, A.K. Bakhshi, S.A. Agnihotry, Solid State Ionics 176 (2005) p.228

[90] J. Livage, revue verre, vol 5, n°6, « Les procédés sol-gel », 2000  
<http://www.institutduverre.fr/vol%206-5/livage.pdf>

[91] J. P. Boilot, F. Chaput, L. Malier, A. Brun, Y. Levy, J-P. Galaup, Des hybrides organo-minéraux pour l'optique, Images de la Physique, (1998) 44-51.

[92] B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon, M.Blanchard-

- Desce, Novel photorefractive sol-gel materials, *Optical Materials*, (1998) 265-270.
- [93] D. Wolfe, J. Love, K. Paul, M. Chabiny, G. Whitesides, *J. Appl. Phys. Lett.* (2002) 2222-2224.
- [94] J. Zhang, B. Li, Z. Wang, G. Cheng, S. Dong, *J. Analytica Chimica Acta*, (1999) 71-78.
- [95] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Sol-gel science, Academic Press, New York (1990).
- [96] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, et C. S. Ashley. *J. Non Cryst. Sol.* 147(1992) 424-436.
- [97] Tyona "A theoretical study on spin coating technique". *Advances in Materials Research*, Vol.2, No.4(2013) 195-208
- [98] Meyerhofer, D. (1978), "Key stages in spin coating process", *J. Appl. Phys.*, 49, 3993. M.D.
- [99]. C. Brinker George Scherer. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (2013)
- [100] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd et C. S. Ashley. "Thin Solid Films", 201 (1991) 97-108.
- [101] C. Gallet, Y. Bertaud, M. Lerbs, M. Kermarrec, C. Zeller, « La lettre de l'agence Rhône-Alpes pour la maîtrise des matériaux »
- [102] H. Kozuka, M. Kajimura, T. Hirano and K. Katamaya, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 19(2000) 205-209.
- [103] A. Mehner, W. Datchary, N. Bleil and H.-W. Zoch, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 36(2005) 25-32.
- [104] B.Y. Ahn, S.I. Seok, S.I. Hong, J.S. Oh, H.K. Jung, W.J. Chung, *Optical Materials*, 28 (2006) 374-379,
- [105] Pohanish, Richard P.; Greene, Stanley A. (2009). *Wiley Guide to Chemical Incompatibilities*. John Wiley & Sons. p. 1010. ISBN 978-0-470-52330-8.
- [106] Wang, Cui (2015). "Hard-templating of chiral TiO<sub>2</sub> nanofibres with electron transition-based optical activity". *Science and Technology of Advanced Materials*. 16 (5): (2015) 054206.
- [107] T. Ohsaka, S. Yamaoka and O. Shimomura, « Effect of hydrostatic pressure on the Raman spectrum of Anatase (TiO<sub>2</sub>) », 30 (1979) 345-347.
- [108] Young Mee Jung, Hyun Chul Choi and Seung Bin Kim « Size effects in the Raman spectra of TiO<sub>2</sub> nanoparticles », 37 (2005) 33-38.
- [109]. S. Kelly, F. H. Pollak, and M. Tomkiewicz, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **5647**, 2730-2734.
- [110]. T. Peng, D. Zhao, K. Dai, W. Shi, and K. Hirao, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 4947-4952.
- [111] Carine ASSAKER, " Synthèse et caractérisation de titanates mésoporeux organisés ",

Thèse de Doctorat, Université de Lorraine en Chimie,(2014).

[112] Kévin ZIMNY, " Cristaux liquides, empreinte pour la préparation de matériaux mésoporeux organisés : application à la synthèse d'oxyde de titane nanocristallin ", Thèse de Doctorat, Université de Henri Poincaré,(2010).

[113] P. K. Tien and R. Ulrich. Theory of Prism–Film Coupler and Thin-Film Light Guides. *Journal of the Optical Society of America*, 60(1970) 1325-1337.

[114] R. Ulrich. Theory of the Prism–Film Coupler by Plane-Wave Analysis. *Journal of the Optical Society of America*, 60(1970) 1337-1350.

[115] A.Taabouche, A. Bouabellou, F. Kermiche *Advances in Materials Physics and Chemistry*,3 (2013)209.

[116] H. Lin, C. Huang, W. Li, C. Ni, S. Shah, and Y. Tseng, *J. Appl. Catal. B Environ.*, vol. 68, no. 1–2, pp. 1–11, Oct. 2006.

[117] Madhusudan Reddy K, Gopal Reddy CV, Manorama SV. *J Solid State Chem.* 2001;158: 180–6.

[118] B. S Richards, N. T. P. Huong, A. Crosky, *J. Electrochem. Soc* ; 152, 71(2005).

[119] M. Subramanian, S. Vijayalakshmi, S. Venkataraj, R. Jayavel, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 3776.

[120]. A. Palik, *Handbook of Optical Constants*, Academic, New York, 1985.

[121] A. S. Bakri, M. Z. Sahdan, F. Adriyanto, Effect of annealing temperature of titanium dioxide thin films on structural and electrical properties Citation: 1788, 030030 (2017).

[122] Chung-Yi Wu, Yuan-Ling Lee, Yu-Shiu Lob, *J. Applied Surface Science* 280 (2013) 737–744

[123] T. Ohsaka, S. Yamaoka, O. Shimomura, *J. Solid State Commun.* 30 (1979) 345–347.

[124] C.Han, M. Pelaez, V. Likodimos, A.G. Kontos. *J. Applied Catalysis B: Environmental* 107 (2011) 77– 87

[125] R. Mechiakh, N. Ben Sedrineb, R. Chtourou, R. Bensaha. *J. Applied Surface Science* 257 (2010) 670–676

[126] W F Zhang, Y L He, M S Zhang, Z Yin and Q Chen. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) 912–916.

[127] V. Swamy, A. Kuznetsov, L. S. Dubrovinsky, R. A. Caruso, D. G. Shchukin, B. C. Muddle, *Physical Review B* 2005, 71, 184302.

[128] J. Mugnier, B. Varrel, M. Bahtat, C. Bovier, Effect of annealing temperature on TiO<sub>2</sub>

monolayer thin films as studied by waveguide Raman spectroscopy and electron microscopy, J. Mater. Sci. Lett., Vol. 11 (1992), 875-877.

[129] J. Boudiombo, O. Baehr, A. Boudrioua, P. Thevenain, J. C. Loulergue, A. Bath, Modes of propagating light waves in thin films of Boron Nitride (BN) deposited by PECVD, Mater Sci. Eng. B, Vol. 46 (1997), 96-98.

[130] L. Hu, T. Yoko, H. Kozuka, S. Sakka, Thin Solid Films, 219 (1992) 18.

[131] Monjoy Sreemany, Suchitra Sen. J. Materials Chemistry and Physics 83 (2004) 169–177

[132] R. Mechiakh and R. Bensaha. J. Comptes Rendus Physique 7(2006)464-470

[133] M. Ali Yıldırım, A. Ateş, Optics Communications, 283 (2010) 1370.

[134] Y.Akaltun, M. A. Yıldırım, A.Ateş, M.Yıldırım . j. Optics Communications.284(2011)2307-2311

[135] A. Omran Alkhayatt, H. Ahmed Hussein. Seed Layer. Indian Journal of Public Health Research & Development 9(2018)937-942

[136] Abello L, Bochu B and Gaskov A 1998 Journal of solid state chemistry 135 78

[137] Ferreira CS, Santos P L and Bonacin J A 2015 Materials Research 18 639

[138] Wang X, Wang X and Di Q 2017 Materials 10 1

[139] Yang S, Wu Z and Huang L 2014 Nanoscale Research Letters 9 1

[140] X. S. Peng, L. D. Zhang, G. W. Meng, Y. T. Tian, Y. Lin, B. Y. Geng et S. H. Sun, Journal of Applied Physics, vol. 93, pp. 1760-1763, 2003.

[141] Y.M. Lu, J. Jiang, M. Becker, B. Kramm, L. Chen, A. Polity. J. Vacuum xxx (2015) 1-6.

[142] S.RAY, P. S. GUPTA, G.SINGH. Journal of Ovonic Research. 6(2010)23 - 34.

[143] Sönmezoglu S, Arslan A and Serin T 2011 Physica Scripta 84 1

[144] A. Okada, P. Jin, Y. Yamada 2004 Surface Science 566–568, 1030

[145] D. Bersani, P. P. Lottici and X.-Z. Ding; Appl. Phys. Lett.; n°72, p.73-75 (1998).

[146] H. C. Choi, Y. M. Jung and S. B. Kim; Vib. Spec.; n°37, p.33-38 (2005).

[147] T. Ohsaka, S. Yamaoka and O. Shimomura; Sol. Sta. Com.; n°30, p.345-347 (1979).

[148] J. C. Parker and R. W. Siegel; Appl. Phys. Lett.; n°57, p.943-945 (1990).

[149] J. C. Parker and R. W. Siegel; J. Mat. Res.; n°5, p.1246-1252 (1990).

[150] G. J. Exarhos and N. J. Hess; Thin Sol. Films; n°220, p.254-260 (1992).

[151] G. J. Exarhos and N. J. Hess; Mat. Res. Soc. proc.; n°121, (1988).

[152] W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin and Q. Chen; J. Phys. D; n°33, p.912-916 (2000).

[153] Florent Hild « Étude de la structure et des propriétés optiques de couches minces

d'oxydes d'étain dopés avec des terres rares (Ce, Tb, Yb) ». Thèse de Doctorat. Université de Lorraine(2016).

[154] M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di Paola 2008 Thin Solid Films,516, 3802.

[155] J. Li, S. Meng, L. Qin, H. Lu Chinese 2017 Phys. B,26 (8), 1.

[156] A.I. Martinez, D. R. Acosta 2005 Thin Solid Films,483, 107.

[157] S. Mahanty, S. Roy, S. Sen 2004 Journal of Crystal Growth,261, 77.

[158] Y. Bouachiba, A. Bouabellou, F. Hanini 2014 Materials Science-Poland, **32**, 1.

[159] A. Taabouche, A. Bouabellou, F. Kermiche 2016 Ceramics International **42**, 6701.

[160] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec 2013 Springer Wien Heidelberg New York Dordrecht London

[161] HQ. Jiag, Q. Wei, Q. Cao 2008 Ceramics international,**34**, 1039.

[162] M. Sreemany, S. Sen 2004 Materials Chemistry and Physics, **83**, 169.

[163] L. Hu, T. Yokot, H. Kozuka, S. Sakka 1992 Thin Solid Films, **219**, 18.

[164] M. Guglielmi, E. Menegazzo 1998 Journal of Sol-Gel Science and Technology,**13**, 679.

[165] S. McCulloch, G. Stewart, R.M. Guppy 1994 Journal of Optoelectronics **9 (3)**, 235.

[166] K.Fujihara, S.Izumi, T.Ohno, M.Matsumura, j. Photochem. Photobiol, A Chem,132 (2000) 99.

[167] N.Serpone, D.Lawless, R.Khairutdinov, j. Phys. Chem,99 (1995) 16646.

[168] S. Luo, P. K. Chu, W. Liu, M. Zhang et C. Lin, j. *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 183112, 2006.

[169] Z. Zhang, J. Gao, L. M. Wong, J. G. Tao, L. Liao, Z. Zheng, G. Z. Xing, H. Y. Peng, T. Yu, Z. X. Shen, C. H. A. Huan, S. J. Wang et T. Wu, j. *Nanotechnology*, vol. 20, p. 135605, 2009.

[170] S. Luo, J. Fan, W. Liu, M. Zhang, Z. Song, C. Lin, X. Wu et P. K. Chu. *J. Nanotechnology*, vol. 17, pp. 1695-1999, 2006.

[171] Z. Yuan, D. Li, Z. Liu, X. Li, M. Wang, P. Cheng, P. Chen et D. Yang, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 474, pp. 246-249, 2009.

[172] H. Lorenz, Q. Zhao, S. Turner, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, B. Klötzer, C. Ramechan et S. Penner, « Preparation and structural characterization of SnO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub> methanol steam reforming thin film model catalysts by (HR)TEM », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 122, pp. 623-629, 2010.

[173] M. Epifani, R. Diaz, J. Arbiol, P. Siciliano et J. R. Morante, j, *Chemistry of Materials*, vol. 18, pp. 840-846, 2006.

- [174] F.B.Li, X.Z.Li, Appl. Catal, Photocatalytic properties of gold/gold ion-modified titanium dioxide for wastewater treatment, A Gen, 228 (2002) 15.
- [175] D.V.oji, V.N.Despotovi, N.D.Abazovi, M.I.omor, B.F.Abramovi, j,Hazardous Materials, 179(2010) 49.
- [176] Amir Payan, Moslem Fattahi, Behrooz Roozbehani. J Environ Health Sci and Engineering 16(2018) 41–54
- [177] Z. Hea, C. Wang, H. Wang, F. Hong, X. Xu, J. Chen, S. Song, Journal of Hazardous Materials 189 (2011) 595–602.
- [178] M.F. Abdel-Messih, M.A. Ahmed, A. S.El-Sayed. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 260 (2013) 1–8.
- [179] A.I.Martínez, D.R.Acosta, G.Cedillo. journal of Thin Solid Films, 490(2005)118-123.
- [180] Honda Kenichi, J. Photochem. Photobiol., A: Chem. **2004**, 166, 63–68.
- [181] Zhang Shanqing, Wen William, Jiang Dianlu, Zhao Huijun, John Richard, Wilson Gregory J., Will Geoffrey D., J. Photochem. Photobiol., A: Chem. **2006**, 179 (3), 305-313.
- [182] K. Rajeshwar, N.R. De Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **2004**, 8, 173–182.
- [183] Gärtner Wolfgang W., Phys. Rev. **1959**, 116 (1), 84.
- [184] I.M.A. Mohamed et al., Synthesis of novel SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nanofibers as an efficient photoanode of dyesensitized solar cells. Int. J. Hydrog. Energy **41**, 10578–10589 (2016)
- [186] Caitian Gao, Xiaodong Li. A facile method to prepare SnO<sub>2</sub>nanotubes for use in efficient SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>core-shell dye-sensitized solar cells. Nanoscale, 2012,4, 3475
- [187] Duo Chen, Lin Wei, Lingpan Meng. High-Performance Self-Powered UV Detector Based on SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Nanomace Arrays. Nanoscale Research Letters (2018) 13:92
- [188] Yue Li, Shenglian Luo,\* Zhendong Wei. technique-dependent photoelectrochemical and photocatalytic properties of an In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotube array, *Phys.Chem.Chem.Phys.*,2014, 16, 4361
- [189] Kaustubh Basu, Hui Zhang. Highly stable photo electrochemical cells for hydrogen production using a SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/quantum dot hetero structured photo anode, Nanoscale, 2018,**10**, 15273-15284
- [190] Radecka, A. Wnuk .TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>nanotubes for hydrogen generation by photoelectrochemical water splitting. nternational Journal of Hydrogen Energy (2014)
- [191] F. Joudi, J. Ben Naceur. A novel strategy to produce compact and adherent thin films of

SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composites suitable for water splitting and pollutant degradation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **volume 30**, pages167–179(2019)

**[192]** Chuanwei Cheng, Weina. 3D TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> hierarchically branched nanowires on transparent FTO substrate as photoanode for efficient water splitting. *Ren Nano Energy*(2014) 5, 132–138

**[193]** Yun Gun, Gwang Yeom Song. Joint Effects of Photoactive TiO<sub>2</sub> and Fluoride-Doping on SnO<sub>2</sub> Inverse Opal Nanoarchitecture for Solar Water Splitting *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 36, 20292–20303

**[194]** HuirongLi, BoFeng. Visible-light-driven compositeLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotubearrays:Synthesis and improved photocatalyticactivity. *Materials Science in Semiconductor Processing* 43(2016)55–59

**[195]** Yuan Chen, Bitao Liu Chenetal. Structure design and photocatalytic properties ofone-dimensional SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composites. *Nanoscale Research Letters* (2015) 10:200

## Résumé

Le présent travail consiste en l'étude des propriétés structurales, optiques et photocatalytiques des couches minces d'oxyde et de nanocomposites à base de  $\text{TiO}_2$  élaborées par la voie chimique sol-gel. Les différents échantillons sont caractérisés par plusieurs techniques d'investigation : la diffraction des rayons X (DRX), les spectroscopies Raman et des lignes noires (m\_lines), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM), la spectrophotométrie UV-Visible, la photoluminescence.

Les résultats de DRX montrent que les couches de  $\text{TiO}_2$  pur préparés à partir de deux différents précurseurs cristallisent dans une structure anatase tétragonale, et que l'intensité des pics de diffraction augmente avec la croissance de l'épaisseur de la couche. Les couches de  $\text{SnO}_2$  pur cristallisent dans la phase rutile (cassitérite). L'analyse micro-Raman montre que les nanocomposites  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  sont caractérisés par les modes de vibration de deux phases anatase  $\text{TiO}_2$  et rutile  $\text{TiO}_2$ . Alors que l'addition de l'oxyde  $\text{SnO}_2$  conduit à une diminution des modes de vibration de la phase anatase  $\text{TiO}_2$  et l'accroissement de l'intensité des signaux associés au rutile  $\text{TiO}_2$ . Cela signifie que  $\text{SnO}_2$  favorise et facilite la croissance du rutile  $\text{TiO}_2$  à basse température, en raison du fait que le rutile  $\text{TiO}_2$  a une structure identique à celle de la phase cassitérite  $\text{SnO}_2$ . L'observation par MEB confirme les résultats obtenus par la spectroscopie Raman. Les résultats obtenus à l'aide de la spectrophotométrie UV-Visible montrent que tous les films sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV, une diminution de la transmission et du nombre des franges d'interférence des couches  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  avec l'augmentation de la concentration de  $\text{SnO}_2$ . Les mesures de guidage optique par couplage à l'aide de prisme révèlent l'excitation d'un mode guidé pour les deux polarisations  $\text{TE}_0$  et  $\text{TM}_0$  pour tous les échantillons. Un profil décroissant de l'indice de réfraction et de l'épaisseur est observé lorsque la teneur de  $\text{SnO}_2$  augmente. Les tests photocatalytiques, réalisés sur la dégradation du bleu de méthylène (BM) sous rayonnement UV, montrent que l'efficacité de dégradation du BM des films minces du composite  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  (8 :2) est supérieure à celle des films d'oxydes purs  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SnO}_2$ . Les mesures photoélectrochimiques montrent que le film du nanocomposite  $\text{SnO}_2:\text{TiO}_2$  (8 :2) présente la réponse de photocourant la plus élevée.

**Mots clés :**  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ , nanocomposite, sol-gel, guidage optique, photocatalyse.

## تحضير ودراسة خواص الطبقات الرقيقة والتركيبات النانوية للأكاسيد المستندة إلى TiO<sub>2</sub>

### الملخص

يتألف العمل الحالي من دراسة الخواص التركيبية والبصرية والضوئية للطبقات الرقيقة للأكاسيد والمركبات النانوية المستندة إلى TiO<sub>2</sub> المحضرة بطريقة سائل-جامد. تمت دراسة مختلف خصائص هذه الأفلام باستخدام حيود الأشعة السينية (DRX). مطياف رامان. SEM. مجهر القوى الذرية (AFM). مطياف الخطوط السوداء. مطياف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية. مطياف التلؤلؤ الضوئي.

تظهر نتائج DRX ان طبقات TiO<sub>2</sub> النقية المحضرة بواسطة نوعين من السلائف تتبلور في طور اناتاز وان شدة قمم الحيود تزداد مع نمو سمك الطبقات. في حين ان طبقات SnO<sub>2</sub> النقية تتبلور في طور الروتيل (cassiterite). أظهر تحليل ميكرو-رامان أن المركبات النانوية SnO<sub>2</sub>: TiO<sub>2</sub> تتميز بأنماط الاهتزاز ثنائية الطور اناتاز TiO<sub>2</sub> وروتيل TiO<sub>2</sub>. بينما تؤدي إضافة أكسيد SnO<sub>2</sub> إلى انخفاض في أنماط اهتزاز طور TiO<sub>2</sub> اناتاز وزيادة في شدة الانماط المرتبطة ب الروتيل TiO<sub>2</sub> هذا يعني أن SnO<sub>2</sub> يعزز ويسهل نمو روتيل TiO<sub>2</sub> في درجات حرارة منخفضة ، نظرًا لحقيقة أن الروتيل TiO<sub>2</sub> له بنية مماثلة لتلك الموجودة في طور كاسينيريت SnO<sub>2</sub>. تؤكد ملاحظة SEM النتائج التي تم الحصول عليها بواسطة مطياف رامان. تبين النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية UV أن جميع الأفلام شفافة في المجال المرئي وعاتمة في المجال فوق البنفسجي ، وانخفاض في الناقلية وعدد هامش التداخل لطبقات SnO<sub>2</sub>: TiO<sub>2</sub> مع الزيادة في تركيز SnO<sub>2</sub>. توضح قياسات التوجيه البصري بواسطة المنشور إثارة الوضع الموجه لاستقطابين TE<sub>0</sub> و TM<sub>0</sub> لجميع العينات. لوحظ انخفاض في مؤشر الانكسار والسمك مع زيادة محتوى SnO<sub>2</sub>. أجريت اختبارات التحفيز الضوئي على معدل تحلل ازرق الميثيلين BM تحت أشعة UV. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن كفاءة التحلل للأغشية الرقيقة SnO<sub>2</sub>: TiO<sub>2</sub> (8: 2) أكبر من أفلام الأكاسيد النقية SnO<sub>2</sub> وTiO<sub>2</sub>. تظهر القياسات الكهروكيميائية الكهروضوئية أن فيلم SnO<sub>2</sub>: TiO<sub>2</sub> (8: 2) النانوي يُظهر أعلى استجابة للتيار الضوئي.

الكلمات المفتاحية : أكسيد التيتان، أكسيد القصدير، SnO<sub>2</sub>: TiO<sub>2</sub>، الأكاسيد المركبة، سائل-جامد ، التوجيه البصري، التحفيز الضوئي

## ***Elaboration and study of the properties of thin layers and nanocomposites of TiO<sub>2</sub>-based oxides***

### **Abstract**

The present work consists in studying the structural, optical and photocatalytic properties of thin layers of oxide and nanocomposites based on TiO<sub>2</sub> elaborated by the sol-gel method. The different samples are characterized by means of several techniques: X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), m\_lines spectroscopy (optical guidance), UV-Visible spectrophotometry, and photoluminescence.

The XRD results show that the pure TiO<sub>2</sub> layers, prepared by using two different precursors, crystallize in a tetragonal anatase structure, and that the intensity of the diffraction peaks increases with the growth of the thickness of the layers. The pure SnO<sub>2</sub> layers crystallize in the rutile phase (cassiterite). The micro-Raman analysis shows that the TiO<sub>2</sub>: SnO<sub>2</sub> nanocomposites are characterized by the two phase-vibration modes anatase TiO<sub>2</sub> and rutile TiO<sub>2</sub>. While the addition of SnO<sub>2</sub> oxide leads to a decrease of the vibration modes of the TiO<sub>2</sub> anatase phase and an increase in the intensity of the signals associated with the rutile TiO<sub>2</sub>. This means that SnO<sub>2</sub> promotes and facilitates the growth of the TiO<sub>2</sub> rutile at low temperatures, due to the fact that the TiO<sub>2</sub> rutile has a structure identical to that of the SnO<sub>2</sub> cassiterite phase. The SEM observations confirm the results obtained by Raman spectroscopie. The results obtained using UV-Visible spectrophotometry show that all the films are transparent in the visible and opaque in the UV, the transmission and the number of interference fringes of the TiO<sub>2</sub>: SnO<sub>2</sub> layers decrease with increasing SnO<sub>2</sub> concentration. The waveguiding measurements record the excitation of a single guided mode for the two polarizations TE<sub>0</sub> and TM<sub>0</sub> for all the samples. A decreasing profile of refractive index and of thickness is observed as the content of SnO<sub>2</sub> increases. Photocatalytic tests are carried out on the degradation of the methylene blue (BM) under UV radiation. The obtained results show that the degradation efficiency of thin TiO<sub>2</sub>: SnO<sub>2</sub> (8: 2) films is greater than that of pure TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> oxide films. Photoelectrochemical measurements show that the film of the SnO<sub>2</sub>: TiO<sub>2</sub> (8: 2) nanocomposite exhibits the highest photocurrent response.

Keywords: TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>: SnO<sub>2</sub>, nanocomposite, sol-gel, optical guidance, photocatalysis.