

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ FRERES MENTOURI-CONSTANTINE 1
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

N°d'ordre : 32/D3C/2021

N° de serie :01/Phy/2021

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR OBTENIR LE DIPLOME
DE DOCTORAT LMD EN PHYSIQUE

SPÉCIALITE : NANOMATÉRIAUX ET MATERIAUX AVANCES

PAR :

BELDJEBLI OUIDAD

THÈME

ÉLABORATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX
POUR LA PHOTOCATALYSE, OBTENUS PAR LA VOIE
SOL-GEL

Soutenue le 07 Avril 2021 devant le jury composé de :

Président :	BOUBERTAKH Abdelhamid	Prof. Univ. Frères Mentouri-Constantine 1
Rapporteur :	BENSAHA Rabah	Prof. Univ. Frères Mentouri-Constantine 1
Examineurs :	DEBILI Mohamed Yacine	Prof. Univ. Badji Mokhtar-Annaba
	SAKER Abdelhamid	Prof. Univ. Badji Mokhtar-Annaba
	CHEKROUD Said	Prof. Ecole Nationale Polytechnique-Constantine
	SAHLI Mounir	M.C.A Univ. Frères Mentouri-Constantine 1

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe d'Opto-Céramique, Laboratoire de Céramiques, Département de Physique, Faculté des Sciences Exactes, Université Frères Mentouri-Constantine 1.

Tout d'abord je tiens à exprimer mes sincères remerciements ainsi que ma profonde reconnaissance à mon promoteur Monsieur **Rabah BENSABA**, Professeur et Directeur de Laboratoire de Céramiques à l'Université Frères Mentouri-Constantine 1, de m'avoir accueilli dans son équipe et d'avoir accepté de diriger mes recherches. Je le remercie aussi de m'avoir fait confiance dès le premier jour de notre rencontre.

De même, je voudrais remercier Monsieur **Abdelhamid BOUBERTAKH** Professeur à l'Université Frères Mentouri-Constantine 1 pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail et de présider le jury de ma thèse.

Messieurs **Mohamed Yacine DEBILI** et **Abdelhamid SAKER**, Professeurs à l'Université Badji Mokhtar-Annaba, Monsieur **Said CHEKROUD**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique-Constantine et Monsieur **Mounir SAHLI**, Maître de Conférence A à l'Université Frères Mentouri-Constantine 1, ont accepté à rapporter mon manuscrit de thèse et à siéger au jury, et ce malgré leurs nombreuses occupations. Je tiens à leur exprimer mes sincères et vifs remerciements pour leurs temps, leurs efforts, leurs remarques pertinentes et les discussions fructueuses autour des différents volets de la thèse qu'ils ont animées lors de la soutenance.

J'exprime mon gratitude à Monsieur **Mourad ZAABAT**, Professeur et Directeur de Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux (LCAM), à l'Université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi, et en particulier, à l'ingénieure Madame **Nadia GHOURAF** pour l'analyse AFM, avec beaucoup de gentillesse et politesse.

J'adresse mes remerciements à Monsieur **Omar KHALFELLAH**, Professeur à l'Université Frères Mentouri-Constantine 1, pour l'analyse MEB, au sein de son Laboratoire des Microstructures et Défauts dans les Matériaux (LMDM). Sans oublier de remercier Madame **Nihad DOUAS** et Monsieur **Hamid SERRER** doctorants dans ce même laboratoire pour l'analyse DRX rasante.

Je tiens aussi à remercier Monsieur **Amor AZIZI**, Professeur et Directeur du Laboratoire de Chimie, Ingénierie des Matériaux et Nanostructures (LCIMN) à l'Université Ferhat Abbas-Sétif 1 pour l'analyse AFM.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur **Rabah BOUKHERROUB**, Professeur à l'Université de Lille 1-France, pour m'avoir permis d'utiliser les équipements de son laboratoire et de m'avoir consacré son temps.

Mes remerciements s'adressent aussi à monsieur **Yusuf Selim OCAK**, Professeur à l'Université de Dicle-Turquie, pour m'avoir accueilli dans son équipe ainsi que pour les différents moyens disponibles qu'il a mis à ma disposition lors de mes séjours dans son laboratoire.

Je remercie aussi toutes personnes du laboratoire de Céramiques et plus particulièrement mes collègues: **Hichem SEDRATI, Hanene BENSOUYAD, Dounia ADNANE, Aicha DOULA et Fatima LATRACHE**. Qu'ils trouvent ici, toute ma reconnaissance pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons eues avoir et pour les moments de bonheur partagés, durant ces années de thèse.

Je remercie également les deux **HAMDOUNI Wissem et Amina** étudiantes ayant réalisé leur stage de Master au laboratoire de Céramiques, pour les moments de joie qu'on a passé ensemble.

Enfin, un grand remerciement et un grand respect aux personnes les plus chères sur terre, à mon père **Lakhder Allah yarahmo** et ma mère **Atika**, pour leur amour, leur confiance, leur patience et leur soutien de toutes les façons qui puissent exister. Ils restent toujours dans mon cœur...

Dédicace

Je dédie ce travail à mon très cher père **Lakhder Allah yarahmo** et ma très chère mère **Atika**, pour leur irremplaçable et inconditionnel soutien, pour leur dévouement, leurs sacrifices et leur douaa. Ils ont été présents pour écarter mes doutes, soigner mes blessures et partager mes joies. Que dieu les récompense par le paradis éternel.

À mes très chers frère **El-Oualid** et **Mohamed** et ma chère et irremplaçable sœur **Chaima**, pour leurs encouragements et leurs soutiens inébranlables dans tous les moments. Que Dieu bénisse notre union et vous garde pour moi.

A mes fidèles amies **Soumia ZAIYOU**, **Meriem BAROURE** et **Chahira AMRANE** pour leur aide morale, leur joie et tous les moments qu'on a passés ensemble.

Ouidad

The moment one gives close attention to anything, even a blade of grass; it becomes a mysterious, awesome, indescribably magnificent world in itself.

Henry Miller

Liste des figures

Figure I.1: Mailles élémentaires et enchainement des octaèdres des trois phases de TiO ₂ : (a et d) rutile, (b et e) anatase et (c et f) brookite, respectivement	7
Figure I.2: Schématisation des étapes de formation du gel	13
Figure I.3: Schéma de l'évolution de la viscosité d'un sol et celle du module d'élasticité du gel en fonction de temps	14
Figure I.4: Schéma représentant les étapes et le principe du trempage-tirage pour la formation du film (a, b, c, d et e)	16
Figure I.5: Aspect physique du dépôt de la couche mince sur un substrat par dip-coating	17
Figure I.6: Schéma représente les quatre étapes du dépôt de couche mince par centrifugation ou spin-coating (ω : représente la vitesse de rotation du substrat)	19
Figure I.7: Dépôt de couche mince par enduction laminaire	20
Figure I.8: Dépôt de couche mince par aérosol-gel	20
Figure I.9: Effet du séchage et du recuit sur la couche mince	21
Figure II.1: Les étapes du processus de la photocatalyse hétérogène	25
Figure II.2: Schéma de principe de la photocatalyse	26
Figure II.3: Représentation schématique de l'influence de la porosité du matériau sur l'activité photocatalytique	35
Figure III.1: (a) Organigramme représentant les différentes étapes de préparation de la solution de TiO ₂ , (b) photographie de la solution de TiO ₂	42
Figure III.2: Dispositif de dépôt des couches minces par la technique dip-coating	46
Figure III.3: Organigramme représentant les différentes étapes de préparations des couches minces de TiO ₂ , Sn:TiO ₂ et Al:TiO ₂ par sol-gel dip-coating	47
Figure III.4: Couches minces de TiO ₂ synthésées par la voie sol-gel dip-coating	48
Figure III.5: Représentation schématique de la loi de Bragg	49
Figure III.6: (a) Illustration des mécanismes de la diffusion Raman, (b) schéma du principe de spectroscopie Raman	50
Figure III.7: Schéma du principe de base de l'AFM	51
Figure III.8: Schéma du microscope électronique à balayage	53
Figure III.9: Schéma du principe de spectrométrie photoélectronique des rayons X	54
Figure III.10: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau	55
Figure III.11: Schéma de base d'un montage de spectroscopie de photoluminescence	56

Figure III.12: (a) Spectre d'absorption du Rhodamine B (insérée) sa structure chimique, (b) la solution de RhB	57
Figure III.13: Image photographique montre le montage expérimental d'évaluation photocatalytique des films de TiO ₂	58
Figure IV.1: Photos des gels et des xerogels de TiO ₂ et 5 at.% Sn:TiO ₂	61
Figure IV.2: Diagrammes de DRX des films de 1 at.% Sn:TiO ₂ /Verre traités à 450 °C pendant 2 h, pour différents nombres de trempages	62
Figure IV.3: Diagrammes de DRX des films de TiO ₂ /Verre et Sn:TiO ₂ /Verre traités à (a) 450 °C et (b) à 500 °C	64
Figure IV.4 : Variation de la taille des cristallites et la microdéformation du film de TiO ₂ /Verre en fonction du taux de Sn et la température de recuit	67
Figure IV.5: Spectres Raman des films de TiO ₂ /Verre et Sn:TiO ₂ /Verre traités à (a) 450 °C et (b) à 500 °C, pendant 2 h	69
Figure IV.6: Images AFM en 2D des films de TiO ₂ /Verre et Sn:TiO ₂ /Verre recuits à 450 °C	72
Figure IV.7: (a-d) Images AFM en 2D des films de TiO ₂ /Verre et Sn:TiO ₂ /Verre recuits à 500 °C, (e-h) les profils de lignes des pores	73
Figure IV.8: Présentation schématique du mécanisme de création des pores en fonction de la taille des polymères	75
Figure IV.9: Images MEB des films de (a) TiO ₂ /Verre, (b) 3 at.% Sn:TiO ₂ /Verre et (c) 5 at.% Sn:TiO ₂ /Verre recuits à 450 °C pendant 2 h	76
Figure IV.10: Spectres de transmission des films TiO ₂ /Verre et Sn:TiO ₂ /Verre traités à (a) 450 °C et (b) 500 °C	78
Figure IV.11: Evolution de l'indice de réfraction du film de TiO ₂ /Verre en fonction du taux de Sn et la température de recuit	80
Figure IV.12: Détermination de la largeur du gap optique (E _g) des films de TiO ₂ /Verre et Sn:TiO ₂ /Verre recuits à (a) 450 °C, à (b) 500 °C, (c) variation du gap optique (E _g) en fonction du taux de Sn et la température de recuit	82
Figure IV.13: Spectre de la photoluminescence des films de TiO ₂ /Verre et Sn:TiO ₂ /Verre recuits à 500 °C	84
Figure IV.14: Variation de la concentration (C/C ₀) de RhB pendant 5 h sous irradiation UV, en absence du film (photolyse), et en présence des films de TiO ₂ /Verre et Sn:TiO ₂ /Verre	85
Figure IV.15: (a) Détermination de la constante de vitesse et (b) évolution du taux de dégradation, sous l'irradiation UV en présence des films de TiO ₂ /Verre et Sn:TiO ₂ /Verre	86

Figure IV.16: Représentation schématique du mécanisme photocatalytique du film de 1 at.% Sn:TiO ₂ /Verre sous l'irradiation UV pour la décomposition du polluant RhB	88
Figure IV.17: Diagrammes de DRX des films (a) TiO ₂ /Si(100) et (b) 1 at.% Sn:TiO ₂ /Si(100) traités à 600, 800 et à 1000 °C	90
Figure IV.18: Variation du pourcentage de l'anatase (f _A) et du rutile (f _R) en fonction de la température de recuit pour les films de TiO ₂ /Si(100) et 1 at.% Sn:TiO ₂ /Si(100)	93
Figure IV.19: (a) Variation de la taille des cristallites et (b) la microdéformation en fonction de la température, pour les films de TiO ₂ et 1 at.% Sn:TiO ₂	94
Figure IV.20: Spectres Raman des films (a) TiO ₂ /Si(100) et (b) 1 at. % Sn:TiO ₂ /Si(100) recuits à 600, 800 et à 1000 °C	96
Figure IV.21: Images MEB des films de TiO ₂ /Si(100) et 1 at.% Sn:TiO ₂ /Si(100) recuits à différentes températures	98
Figure IV.22: Images AFM en 2D et en 3D des films de 1 at.% Sn:TiO ₂ /Si(100) recuits à différentes températures	100
Figure IV.23: Spectres de réflectance des films de TiO ₂ /Si(100) et 1at.% Sn:TiO ₂ /Si(100) recuits à différentes températures	102
Figure IV.24: Evolution de (a) C/C ₀ , (b) Ln(C ₀ /C) et (c) du taux de dégradation de RhB, avec le temps d'irradiation visible en présence des films de 1 at.% Sn:TiO ₂ /Si(100)	104
Figure IV.25: Représentation schématique de l'effet synergétique entre l'anatase et le rutile dans le film de 1 at.% Sn:TiO ₂ /Si(100) sous l'irradiation visible pour la dégradation du RhB	106
Figure IV.26: Photos du gel et du xerogel de 7 at.% Al:TiO ₂	109
Figure IV.27: Diagrammes de DRX des films 1 at.% Al:TiO ₂ /Verre traités à 450 °C pour différents nombres de trempages	110
Figure IV.28: Diagrammes de DRX des films de TiO ₂ /Verre et Al:TiO ₂ /Verre traités à (a) 450 °C et (b) à 500 °C	111
Figure IV.29: Variation de la taille des cristallites et la microdéformation du film de TiO ₂ /Verre en fonction du taux d'Al et la température de recuit	114
Figure IV.30: Spectres Raman des films de TiO ₂ /Verre et Al:TiO ₂ /Verre traités à (a) 450 °C et (b) à 500 °C	116
Figure IV.31: Images AFM en 2D des films d'Al:TiO ₂ /Verre recuits à 450 °C	118
Figure IV.32: (a-d) Images AFM en 2D des films d'Al:TiO ₂ /Verre recuits à 500 °C, (e-h) profils des lignes des pores	119
Figure IV.33: Spectre XPS du film de 3 at.% Al:TiO ₂ /Verre recuit à 500 °C	121

Figure IV.34: Spectres de transmission des films de TiO ₂ /Verre et Al:TiO ₂ /Verre traités à (a) 450 °C et (b) à 500 °C	123
Figure IV.35: Evolution de l'indice de réfraction du film de TiO ₂ /Verre en fonction du taux d'Al et la température de recuit	124
Figure IV.36: Détermination de la largeur du gap optique des films de TiO ₂ /Verre et Al:TiO ₂ /Verre recuits à (a) 450 °C, et à (b) 500 °C, (c) variation du gap optique en fonction du taux d'Al et de la température de recuit	125
Figure IV.37: Spectres de PL des films de TiO ₂ /Verre et Al:TiO ₂ /Verre recuits à 500 °C	127
Figure IV.38: Evolution de (a) C/C ₀ , (b) Ln(C ₀ /C) et (c) du taux de dégradation de RhB, avec le temps d'irradiation (UV) et en présence des films de TiO ₂ /Verre et TiO ₂ /Verre	128
Figure IV.39: Variation de (C/C ₀) de RhB en fonction du temps d'irradiation UV, après trois tests photocatalytiques en présence du film de 3 at.% Al:TiO ₂ /Verre	130
Figure IV.40: Diagrammes de DRX des films de 3 at.% Al:TiO ₂ /Si(100) recuits à 600, 800 et 1000 °C pendant 2 h	132
Figure IV.41: Variation du pourcentage de l'anatase (f _A) et du rutile (f _R) en fonction de la température de recuit pour les films de TiO ₂ /Si(100) et 3 at.% Al:TiO ₂ /Si(100)	133
Figure VI.42: (a) Variation de la taille des cristallites et (b) la microdéformation de l'anatase et du rutile en fonction de la température, pour les films de TiO ₂ et 3 at.% Al:TiO ₂	134
Figure IV.43: Spectres Raman des films de 3 at.% Al:TiO ₂ /Si(100) recuits aux différentes températures	136
Figure IV.44: Images MEB des films de 3 at.% Al:TiO ₂ /Si(100) recuits aux différentes températures	137
Figure IV.45: Spectres de réflectances du film de 3 at.% Al:TiO ₂ /Si(100) recuit aux différentes températures 600, 800 et 1000 °C	139
Figure IV.46: Evolution de (a) C/C ₀ , (b) Ln(C ₀ /C) et (c) du taux de dégradation de RhB, avec le temps d'irradiation visible en présence des films de 3 at.% Al:TiO ₂ /Si(100) recuits aux différentes températures	140

Liste des tableaux

Tableau I.1: Les principales caractéristiques des différentes structures de TiO ₂	8
Tableau III.1: Différents paramètres de dépôt de nos échantillons	45
Tableau IV.1: Variation de la viscosité (η) de la solution de TiO ₂ en fonction du taux du dopant Sn et du temps	61
Tableau IV.2: Paramètres structuraux des films de TiO ₂ /Verre et Sn:TiO ₂ /Verre recuits à 450 et à 500 °C: position de l'angle (2θ), intensité (I), largeur à mi-hauteur (β), taille des cristallites (D), microdéformation (ϵ) et paramètres de maille (a et c)	66
Tableau IV.3: La position de la bande la plus intense (E_g) de l'anatase, son intensité (I), sa largeur à mi-hauteur (β_R) ainsi que la taille des grains (D_R) des films de TiO ₂ /Verre et Sn:TiO ₂ /Verre calculées à partir des spectres Raman	70
Tableau IV.4: Rugosité de la surface (RMS) des films de TiO ₂ /Verre et Sn:TiO ₂ /Verre	76
Tableau IV.5: Valeurs de l'épaisseur (e), de l'indice de réfraction (n) et de l'énergie de gap (E_g) des films de TiO ₂ /Verre et Sn:TiO ₂ /Verre recuits à 450 et à 500 °C, pendant 2 h.....	80
Tableau IV.6: Valeurs de la constante de vitesse K et le taux de dégradation D% des films de TiO ₂ /Verre et Sn:TiO ₂ /Verre, après 5h d'irradiation UV	87
Tableau IV.7: Epaisseur des films de TiO ₂ /Si(100) et de 1 at.% Sn:TiO ₂ /Si(100).....	89
Tableau IV.8: Différentes valeurs des paramètres structuraux des films de TiO ₂ /Si(100) et 1 at.% Sn:TiO ₂ /Si(100)	95
Tableau IV.9: Tailles des grains (D_{AFM} et D_{MEB}) et la rugosité de la surface (RMS) des films de TiO ₂ /Si(100) et 1 at.% Sn:TiO ₂ /Si(100) traités à 600, 800 et à 1000 °C	101
Tableau IV.10: Valeurs de la constante de vitesse K et le taux de dégradation D % des films de 1 at.% Sn:TiO ₂ /Si(100) recuits à 600, 800 et à 1000 °C	105
Tableau IV.11: Variation de la viscosité de la solution de TiO ₂ en fonction du taux d'Al et du temps	108
Tableau IV.12: Paramètres structuraux des films de TiO ₂ /Verre et d'Al:TiO ₂ /Verre: position de l'angle (2θ), intensité (I), largeur mi-hauteur (β_X), taille des cristallites (D), microdéformation (ϵ) et paramètres de maille (a et c)	113
Tableau IV.13: La position de la bande la plus intense (E_g) de l'anatase, son intensité (I), sa largeur à mi-hauteur (β_R) ainsi que la taille des grains (D_R) des films de TiO ₂ /Verre et d'Al:TiO ₂ /Verre calculées à partir des spectres Raman	117
Tableau IV.14: Rugosité de la surface (RMS) des films de TiO ₂ /Verre et Al:TiO ₂ /Verre.....	121

Tableau IV.15: Valeurs de l'épaisseur (e), l'indice de réfraction (n) et l'énergie de gap (Eg) des films de TiO ₂ /Verre et Al:TiO ₂ /Verre	124
Tableau IV.16: Valeurs de la constante de vitesse K et le taux de dégradation D% des films de TiO ₂ /Verre et Al:TiO ₂ /Verre, après 5 h d'irradiation UV	129
Tableau IV.17: Épaisseur des couches minces de 3 at.% Al:TiO ₂ /Si(100)	131
Tableau IV.18: Les différentes valeurs des paramètres structuraux des films de TiO ₂ /Si(100) et 3 at.% Al:TiO ₂ /Si(100)	135
Tableau IV.19: Valeurs de la constante de vitesse K et le taux de dégradation D% des films de 3 at.% Al:TiO ₂ /Si(100) recuits à 600, 800 et à 1000 °C	141

Introduction générale

Introduction générale

Les nanomatériaux sont la base d'une nouvelle révolution scientifique et technologique, et occupent une place très importante dans notre vie. L'intérêt d'étudier ces nanomatériaux sous différentes formes (nanoparticules, nanofils, nanotubes, couches minces, multicouches, matériaux comportant des nanocristallites) réside principalement, d'une part dans leurs nouvelles propriétés qui diffèrent significativement de celles à l'échelle macroscopique (matériaux massifs), et d'autre part, leur utilisation dans le domaine industriel réduit la quantité de matériaux nécessaires pour fabriquer le produit souhaité, ce qui permet d'économiser le coût et de protéger les ressources naturelles.

Parmi ces nanomatériaux, le dioxyde de titane (TiO_2) sous forme de couche mince, est un semi-conducteur largement utilisé dans diverses applications modernes telles que les cellules solaires, les détecteurs de gaz, les guides d'ondes, les composants optoélectroniques, les amplificateurs optiques intégrés, les verres autonettoyants et les photocatalyseurs ; ceci grâce à ses propriétés spécifiques notamment la transmission élevée dans le domaine du visible, la réflexion dans l'infrarouge, la bonne absorption dans le domaine de l'ultraviolet, la grande stabilité chimique, l'indice de réfraction élevé, la non-toxicité, le coût modéré et l'abondance sur terre [1-6].

Il est important d'améliorer les propriétés des couches minces de TiO_2 , selon des caractéristiques sur mesure conçues pour des applications cibles. Dans ce contexte, beaucoup de travaux publiés dans la littérature sont consacrés à comprendre l'effet des différentes techniques de dépôt ainsi que les conditions de préparation sur les propriétés de TiO_2 .

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour la synthèse des couches minces de TiO_2 dont on a choisi celle de sol-gel. Cette technique est non coûteuse et facile à mettre en œuvre. Elle permet de contrôler les paramètres de dépôt et aussi de doper le matériau en phase liquide qui favorise une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire entre la matrice hôte et le dopant, et ceci même pour des taux élevés de dopage.

La photocatalyse hétérogène est une technique verte prometteuse pour la dégradation des différents polluants dans l'eau et dans l'air. Elle est basée sur l'absorption d'énergie par un semi-conducteur, elle engendre le transfert d'un électron de sa bande de valence à sa bande de conduction, ce qui induit des réactions d'oxydo-réduction permettant de dégrader les polluants adsorbés. Sans doute, le TiO_2 est actuellement le photocatalyseur le plus étudié, et qui présente les meilleures performances photocatalytiques [7,8]. Néanmoins, leur efficacité est limitée par trois problèmes majeurs :

- 1- La faible surface spécifique ;
- 2- Le fort taux de recombinaison des charges électrons-trous photogénérés ;
- 3- L'activation par la seule irradiation ultra-violette, qui représente seulement 5 % de l'énergie émise par le soleil.

En conséquence, deux stratégies de modification des propriétés physiques de TiO_2 sont à notre avis très prometteuses :

1- La modification de la morphologie des couches minces de TiO_2 , afin d'augmenter sa surface spécifique. En effet, une grande surface spécifique augmente la surface de contact ou autrement dit le nombre de sites réactionnels entre le photocatalyseur (TiO_2) et les molécules de polluant, accélérant ainsi leur décomposition.

2- L'ajout judicieux d'un élément ou plusieurs dopants dans la matrice de TiO_2 . Le dopant crée un nouveau niveau électronique dans la bande interdite de TiO_2 , qui réduit son énergie de gap et décale sa bande d'absorption de l'UV vers le visible. Aussi ce niveau d'énergie capture les électrons photogénérés et en conséquence améliore la séparation des paires électron-trous et ainsi augmente l'efficacité photocatalytique de TiO_2 .

Au sein de notre équipe d'Opto-Céramique, plusieurs approches ont été proposées, afin de comprendre et modifier les propriétés microstructurales, optiques, électriques et magnétiques des poudres et des couches minces de TiO_2 préparées par la méthode sol-gel, afin de les utiliser dans des applications différentes à savoir guides d'ondes [9], capteur de gaz [10] et cellule solaire [11]. Parmi ces approches nous citons : la variation des paramètres de dépôt [12-13], le dopage de TiO_2 par des métaux de transition (Zn, Hg, Ni, Co et Cu) [11, 14-16], des métaux pauvres (Pb) [11], des terres rares (Er) [17,18], co-dopage (Cu-Co et Cu-Ni) [16], couplage avec d'autres semi-conducteurs (ZrO_2 et ZnO) [19] et la réalisation des systèmes $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ et $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ dopé M (M: métaux de transition Ni, Cu, Co et Cr) [20,21]. À cet égard, l'étude que nous présentons dans ce travail s'inscrit, dans la continuité de ces études ainsi que les études qui ont été faites par d'autres chercheurs sur les couches minces de TiO_2 et l'amélioration de leur activité photocatalytique sous l'irradiation UV et visible.

Lors de ce travail, nous avons synthétisé des couches minces de TiO_2 non dopées, de TiO_2 dopées Sn ($\text{Sn}:\text{TiO}_2$) et de TiO_2 dopées Al ($\text{Al}:\text{TiO}_2$), par la méthode sol-gel trempage-tirage sur des substrats en verre et de silicium (100), pour but :

- D'étudier et de comprendre l'influence de la température de recuit, ainsi que le type et le taux du dopage sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et photoluminescentes des couches minces de TiO_2 .

- De comprendre le comportement photocatalytique des films sélectionnés pour la dégradation du colorant Rhodamine B dans l'eau sous la lumière UV et visible.

Le manuscrit est composé d'une introduction générale, de quatre chapitres, d'une conclusion générale et bien entendu d'une liste de références, constituant le support bibliographique de la thèse.

Les deux premiers chapitres sont consacrés à une étude bibliographique faisant le point sur les principaux axes de cette recherche à savoir le TiO_2 , la méthode sol-gel et la photocatalyse.

Le premier chapitre se subdivise en deux parties, l'une des parties présente les propriétés physico-chimiques de TiO_2 , suivi par l'intérêt de ce matériau et ses différentes applications industrielles et technologiques. Alors que l'autre partie illustre les principes généraux relatifs au procédé sol-gel, les paramètres influençant ses cinétiques des réactions ainsi que les inconvénients et les avantages de cette méthode.

Le second chapitre est réservé à la description de la photocatalyse hétérogène, sa cinétique, ses avantages et inconvénients, ainsi que ses applications. Ensuite, il s'oriente vers le TiO_2 dans le contexte de la photocatalyse, l'effet de quelques paramètres physico-chimiques sur sa photoactivité, ses limitations ainsi que les modifications faites pour améliorer son rendement photocatalytique.

Le troisième chapitre présente de manière détaillée les étapes de la préparation des solutions de TiO_2 , le dispositif expérimental du dip-coating utilisé, ainsi que la procédure de dépôt de nos couches minces. Ensuite, il décrit brièvement les techniques d'analyses physico-chimiques qui ont permis les caractérisations. Enfin, il détaille le montage et le protocole d'analyse utilisés pour le test photocatalytique.

Enfin, le dernier chapitre regroupe les différents résultats obtenus et leur discussion, il est scindé en deux grandes parties. Dans la première, nous étudions l'effet de certains paramètres expérimentaux sur les propriétés physico-chimiques des films de TiO_2 et $\text{Sn}:\text{TiO}_2$ déposés sur du verre et sur le Si (100). Par la suite, nous avons étudié la corrélation entre ces propriétés et l'activité photocatalytique des films en éliminant le polluant RhB dans l'eau sous la lumière UV et visible. La seconde partie de ce chapitre, exhibe suivant le même schéma d'étude précédente, mais dans le cas des films d' $\text{Al}:\text{TiO}_2$, déposés aussi sur du verre et sur le Si (100).

CHAPITRE I

Le dioxyde de titane (TiO_2)

&

La méthode Sol-Gel

Ce chapitre est consacré à l'étude bibliographique, et comportant deux parties: la première partie aborde les différentes propriétés physico-chimiques de TiO₂, ainsi que leurs domaines d'application. La deuxième partie est réservée à la description de la technique sol-gel utilisée pour l'élaboration des couches minces.

PARTIE 1 : Le dioxyde de titane (TiO₂)

Le titane (Ti) est le dixième élément le plus abondant de la croûte terrestre (0.63 %) et par conséquent ses oxydes, dont le TiO₂, sont présents dans beaucoup de minéraux comme les silicates, l'ilménite (FeTiO₃) et le rutil (TiO₂). Malgré, cette richesse naturelle, le TiO₂ utilisé dans notre vie quotidienne est synthétisé industriellement, qui permet de l'obtenir à des coûts très bas [22]. Le TiO₂ peut être synthétisé sous forme d'un cristal simple, céramique, poudres et couches minces. Ces dernières sont celles adoptées dans notre recherche.

I.1.1 Propriétés structurales

I.1.1.1 Structure cristalline

Le TiO₂ se trouve dans la nature sous trois différentes formes cristallographiques principales qui, sont dans l'ordre de leur découverte, l'anatase (1801), le rutil (1803) et la brookite (1825) [23]. Cependant, nous le trouvons aussi dans des conditions de pression et de température particulières, sous quatre autres formes (columbite, baddeleyite, fluorite et pyrite) [17,19]. Parmi toutes ces formes cristallines, les trois premières sont les plus courantes, surtout l'anatase et la rutil pour lesquelles un grand nombre de travaux, aussi bien expérimentaux que théoriques ont été menés.

La figure I.1 montre les mailles élémentaires ainsi que l'enchaînement des octaèdres des trois structures cristallines de TiO₂ : anatase, rutil et brookite. La maille élémentaire des deux premières est quadratique et la dernière est orthorhombique. Ces trois polymorphes sont constitués d'une brique octaédrique TiO₆ qui se reproduit pour former la structure cristallographique (figure I.1.(d-f)). Cet octaèdre est centré sur un atome de titane avec six atomes d'oxygène aux sommets où chacun atome d'oxygène est lié à trois atomes de titane. Les trois structures diffèrent par la façon selon laquelle sont arrangés les octaèdres, qui peuvent être reliés entre eux par les arêtes et /ou par les sommets. Dans la phase rutil, les arêtes d'octaèdre sont partagées formant ainsi une maille quadratique contenant deux

motifs TiO₂ (figure I.1.d). Pour la phase anatase, celle-ci est formée à partir d'une maille quadratique contenant quatre motifs TiO₂ qui se partagent leurs sommets (figure I.1.e). La brookite possède une maille orthorhombique contenant huit motifs TiO₂ dans laquelle les sommets et les arêtes de l'octaèdre sont partagés (figure I.1.f) [24,25].

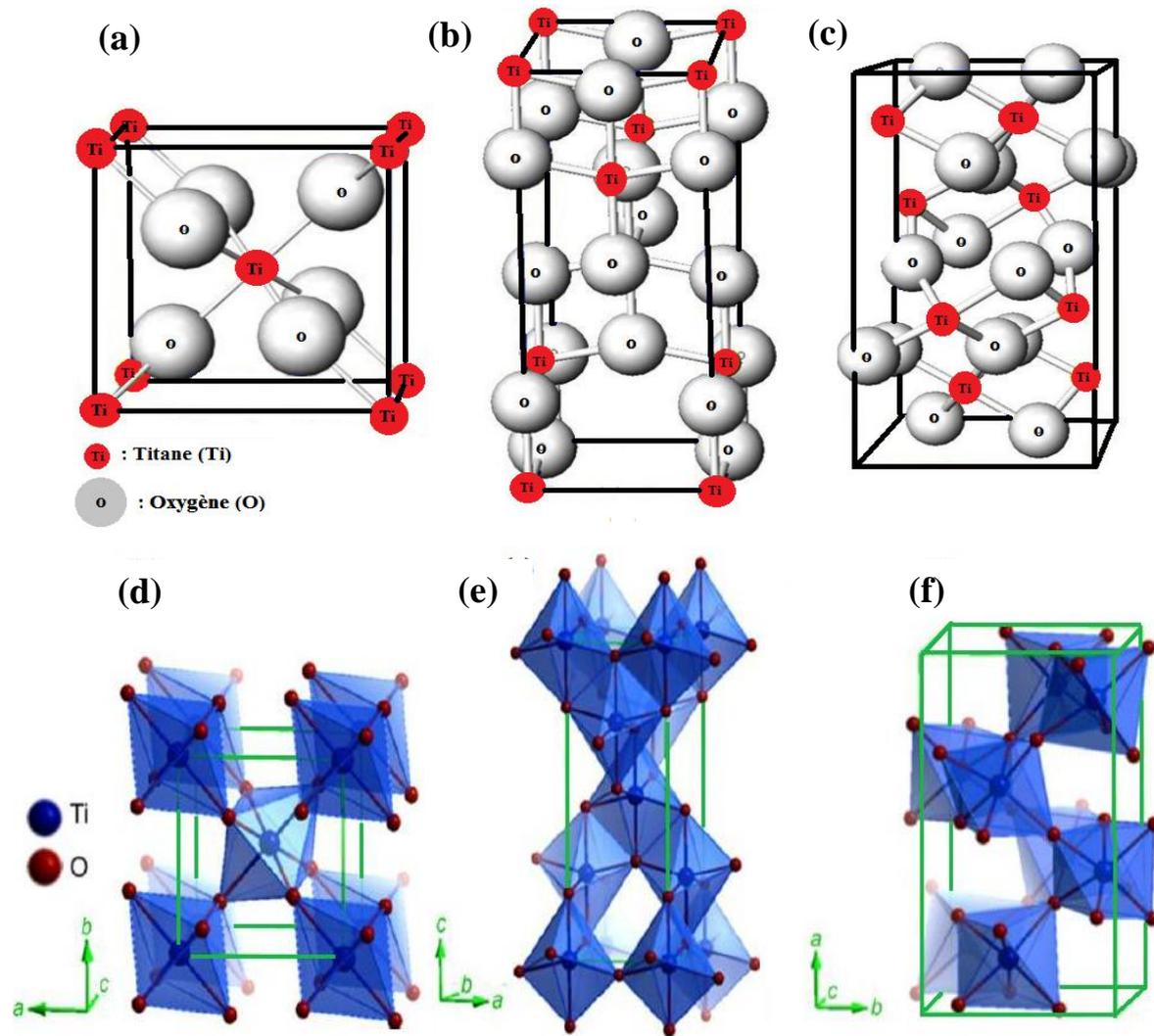


Figure I.1 : Mailles élémentaires et enchainement des octaèdres des trois phases de TiO₂ :
 (a et d) rutile, (b et e) anatase et (c et f) brookite, respectivement [26,27].

Le tableau I.1 regroupe les principales caractéristiques de ces trois phases de TiO₂. La stabilité du TiO₂ provient des très fortes liaisons entre les cations Ti⁴⁺ tétravalents et les anions O²⁻ bivalents. Par conséquent, c'est un matériau inerte chimiquement et qui est soluble seulement dans l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique.

Tableau I.1: Les principales caractéristiques des différentes structures de TiO₂ [24,25].

Propriétés	Système cristallographique		
	Anatase Quadratique	Rutile Quadratique	Brookite Orthorhombique
Groupe d'espace	$I_{a}^{41}md$	$P_{m}^{42}mm$	P_{bca}
Paramètres de maille (Å)	a = 3.784 c = 9.515	a = 4.594 c = 2.959	a = 9.184 b = 5.447 c = 5.145
Nombre de motif par maille	4	2	8
Volume de la maille (Å ³)	31.0	34.1	32.2
Longueur de liaison (Ti-O) (Å)	1.937 (4) 1.965 (2)	1.949 (4) 1.980 (2)	1.87-2.04 (6)
Rayon atomique (Å)	R (Ti ⁴⁺) = 0.605 et R (O ²⁻) = 1.36		
Coordinance	[Ti ⁴⁺] = 6 et [O ²⁻] = 3		
Compacité	0.645	0.705	0.655
Masse volumique (g.cm ⁻³)	3.89	4.24	4.12
Indice de réfraction	2.48-2.56	2.61-2.89	2.58-2.70
Energie de gap (eV)	3.2	3.06	3.4

I.1.1.2 Stabilité des phases cristallines

A l'état massif et à température ambiante le rutile est la phase la plus stable de TiO₂. Cependant, à l'échelle nanométrique et au-dessous d'une taille critique, la phase anatase devient plus stable que la phase rutile [28]. Cette taille critique dépend de la forme et de l'état de surface de TiO₂. En effet, dans le cas de particules de très faible taille, l'énergie de surface représente une grande partie de l'énergie totale. Ainsi, il a été trouvé que l'énergie de surface de la phase anatase est 15% plus faible que celle du rutile [29,30]. Ranade et al. [31] ont étudié la stabilité des trois phases de la poudre de TiO₂ par une méthode calorimétrique, cette poudre est préparée par la méthode sol-gel. Ils ont conclu que le rutile est stable quand la taille de particule est supérieure à 200 nm, que la phase brookite est stable entre 40 et 200 nm, et enfin que l'anatase est favorisée pour les plus petites particules inférieures à 40 nm. Zhu et al. [32] ont montré également la présence de trois domaines de stabilité selon la taille des nanoparticules de TiO₂ préparées par sol-gel : la phase anatase est stable lorsque les cristaux ont une taille inférieure à 5 nm, la brookite pour une taille comprise entre 5 et

30 nm et le rutile pour des tailles supérieures à 30 nm. Il est établi aussi que la transition de phase commence au niveau des joints de grains puis se propage vers le cœur du matériau.

Le contrôle de la transition séquentielle entre les phases allotropiques de TiO₂ est encore un sujet d'étude. En plus de la taille des grains, cette transition peut être aussi affectée par plusieurs facteurs : la présence d'impuretés, la présence de gaz réactifs ou la méthode et les conditions de synthèse de TiO₂. Par exemple, Byun et son équipe [33] ont étudié la température de transition anatase rutile sur des poudres et des couches minces de TiO₂. Leurs comportements sont différents même si l'apparition du rutile est à des températures proches (environ de 400°C). Ils ont conclu que dans les films minces, la cinétique de la transition anatase-rutile est plus rapide que dans les poudres. Car, les substrats des films minces offrent des sites de nucléation hétérogènes, donc la population des nuclei sera plus grande dans ce cas. De plus, Jagtap et al. [34], ont étudié la transformation de la phase anatase vers le rutile en fonction de la température de recuit, sous deux atmosphères différentes : l'air et le vide. La température de transformation pour l'anatase dans l'air est de 750 °C, tandis qu'une transformation complète pour l'anatase en rutile se produit à 900 °C. Sous vide, la transformation de l'anatase vers le rutile est bloquée par manque de dioxygène et seulement 3% d'anatase est transformé en rutile à 900 °C.

I.1.2 Propriétés optiques

Le TiO₂ sous forme de couche mince est connu pour ses excellentes propriétés optiques, parmi lesquelles son absorbance dans le domaine ultraviolet (280-400 nm), sa transparence dans le visible, sa réflexion très importante dans l'infrarouge et son indice optique élevé. Ces propriétés sont très dépendantes de la méthode et les conditions de préparation. Par exemple, Nusseif et al. [35] ont étudié l'influence de la température de recuit sur les propriétés optiques des films minces de TiO₂ déposée sur verre, par évaporation sous vide. Ils ont trouvé que la transmittance (T%) et l'indice de réfraction (n) des films augmentent de 80 à 90 % et de 1.8 à 2.5, respectivement, avec l'augmentation de la température de recuit de 300 à 500 °C. Ceci est dû à l'amélioration du taux de la cristallinité de TiO₂. Cependant, Seung et al. [36] ont déposé des films de TiO₂ sur verre par deux méthodes le sol-gel dip-coating et l'évaporation par faisceau d'électrons. Pour les deux méthodes, la transmittance (T%) des films diminue de 90 à 80 % et de 95 à 75 % respectivement, avec l'accroissement de la température de recuit de 300 à 500 °C, lié à l'augmentation de la taille des grains. WU et al. [37] ont montré que l'indice de réfraction de

la couche mince TiO₂ augmente de 2 à 2.4 avec l'augmentation de la température de recuit de 400 à 900 °C. Ils attribuent ce phénomène à : la transition de phase de l'anatase vers le rutile, l'accroissement de la taille des grains et la diminution de la porosité du film.

De l'autre côté, Hanini et al. [38] ont élaboré des couches minces de Cu:TiO₂ par la méthode sol-gel, et ils ont étudié leurs propriétés optiques en fonction du taux de cuivre. L'incorporation de ce dernier n'est pas d'effet sur la transmittance (T%) des films. Cependant, ils ont obtenu des valeurs d'indice de réfraction élevés 2.62, 2.77 et 2.83 pour les taux de Cu 0, 3 et 7 at.%, respectivement, ceci est relié à l'élimination des pores et à la densification du film.

I.1.3 Propriétés électriques

Le TiO₂ est un semi-conducteur de type n, présente une résistivité électrique allant jusqu'à 10¹³ Ω.cm. Cette dernière dépend de la méthode et les conditions de dépôt. Le mécanisme de la conductivité dans le TiO₂ est lié à la concentration des défauts ponctuels : les atomes de titane en position interstitielle et les lacunes d'oxygène. Mais il repose fortement sur ces dernières, tel que le manque d'oxygène introduit un excès d'électrons dans le matériau résultant dans l'augmentation de la conductivité électrique [16].

A température ambiante, le TiO₂ possède une large bande interdite (E_g), où, la bande de valence (BV) est constituée des états 2p de l'oxygène, et la bande de conduction (BC) des états 3d du titane. La nature et la valeur de E_g sont directement liées à la phase cristalline de TiO₂ : l'anatase est à gap indirect de 3.26 eV, le brookite est à gap direct de 3.14 eV, alors que le rutile est qualifié de quasi-direct parce qu'il présente un mélange des deux types : un gap direct de 3.06 eV et un gap indirect de 3.10 eV [39,40].

Le type du gap (E_g) a une importance fondamentale dans la durée de vie d'une paire électron-trou formée. En effet, la probabilité des recombinaisons électron-trou est plus faible pour une transition électronique s'effectuant à travers un gap indirect. Ceci est dû au fait que, pour retourner à l'état fondamental, l'électron photo-excité doit perdre une certaine quantité de mouvement alors qu'à travers un gap direct, il migre sans variation de cette quantité.

I.1.4 Applications du TiO₂

Grace à ses remarquables propriétés, le TiO₂ est un élément clé dans de nombreux processus de fabrication industrielle :

- Le faible taux de recombinaison (e^-/t^+) de l'anatase par rapport au rutile, font de lui un candidat adéquat pour des applications en énergie : les cellules solaires à colorant (DSSC) et la production d'hydrogène par l'électrolyse de l'eau [24,41].
- Il est sensible à la détection de plusieurs gaz (CO, O₂, H₂O) et des composés organiques volatils (éthanol, méthanol, acétone) [42].
- Grace à son opacité et son indice de réfraction élevés, ainsi que sa forte résistance à la décoloration, la majorité de la production mondiale de nanoparticules de TiO₂ est utilisée comme pigment blanc dans : les peintures, les papiers, les plastiques, les dentifrices, les médicaments et aussi comme un colorant alimentaire (E171) [43].
- L'absorption de la lumière UV et la forte réflectivité dans le visible des poudres de TiO₂ permet sont utilisation dans les crèmes solaires, les produits cosmétiques à haut indice de protection et dans les emballages alimentaires [44].
- Il est utilisé pour l'élimination des bactéries et les cellules tumorales. Aussi, les films de TiO₂ peuvent être particulièrement utiles dans les lieux publics où les conditions stériles sont importantes comme les hôpitaux, les hôtels, les restaurants..., ce qui suppriment le besoin de soin continu avec les produits de nettoyage [45].
- Due à ses propriétés photocatalytiques, le TiO₂ est utilisé pour purifier l'eau, purifier l'air et comme revêtement autonettoyant de surfaces [46]. Le processus photocatalytique sera détaillé dans le deuxième chapitre.

Vue l'intérêt de ce matériau, de nombreuses techniques physiques et chimiques ont été largement utilisées pour la fabrication des couches minces de TiO₂, telles que : le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt physique en phase vapeur (PVD), l'ablation laser, la pulvérisation cathodique magnétron, le dépôt par spray pyrolyse et l'électrodéposition. Le procédé sol-gel [26,36-38,50-52] est particulièrement adapté pour déposer des films de TiO₂ de manière simple, peu coûteuse et hautement contrôlé.

PARTIE 2 : La méthode sol-gel

Le procédé sol-gel a été découvert en 1845 par le chimiste français J. J. Ebelmen, mais ce procédé n'a pas été exploité avant le milieu du 20^{ème} siècle. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939 pour la fabrication de rétroviseurs par la société allemande Schott-Glaswerke [48].

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, c'est-à-dire à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Elle permet la synthèse d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations : monolithes, films minces, fibres optiques, poudres. Cette grande diversité a rendu ce procédé très attractif dans plusieurs domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les détecteurs, les guides d'ondes optiques... [49].

I.2.1 Principe

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation de solution-gélification. En effet, le sol est constitué d'une dispersion stable de particules solides au sein d'un liquide, la taille de ces particules, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation. Ce sol se transforme en un gel, après un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse-condensation), le plus souvent à température ambiante (figure I.2) [50]. Le gel est défini comme un système bi-phasique (solide-liquide) dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans le réseau solide tridimensionnel.

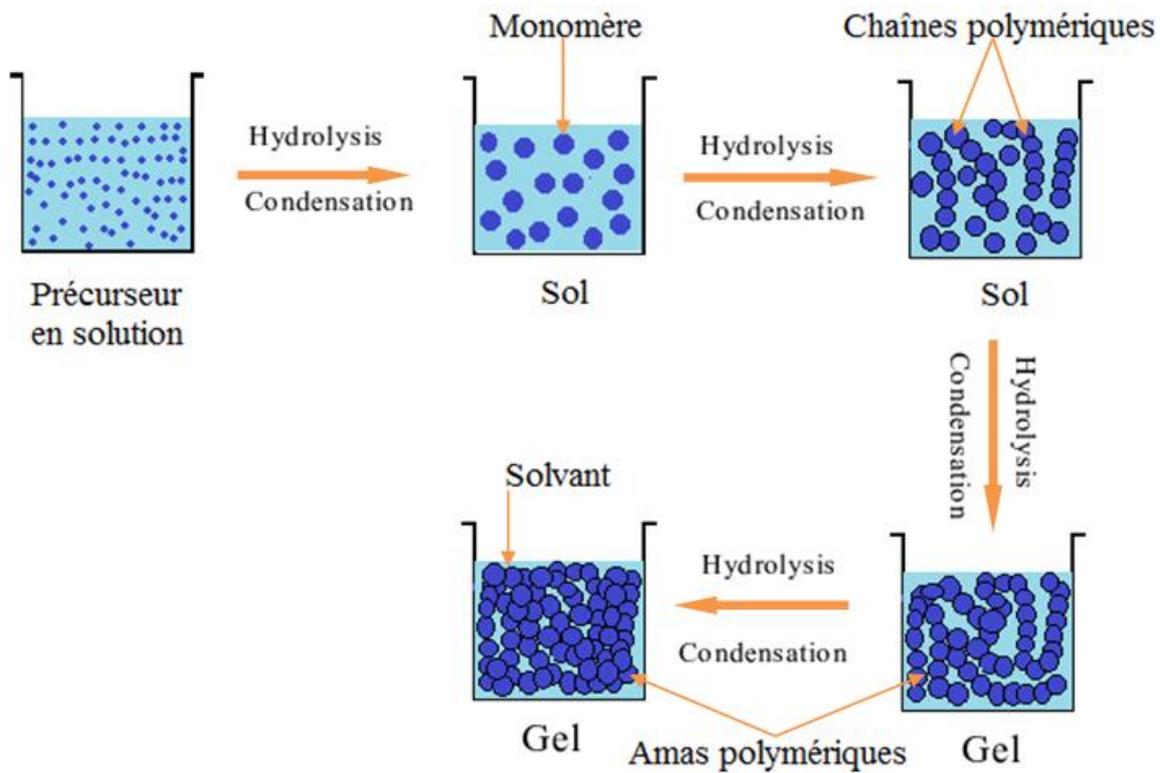


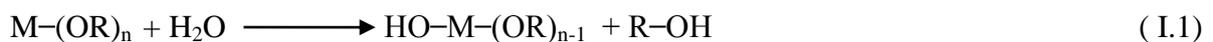
Figure I.2 : Schématisation des étapes de formation du gel.

I.2.2 Mécanismes réactionnels

Le mécanisme chimique de transformation sol-gel se décompose en deux étapes : l'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation, et la condensation qui est l'étape de croissance des chaînes [50,51].

I.2.2.1 Hydrolyse

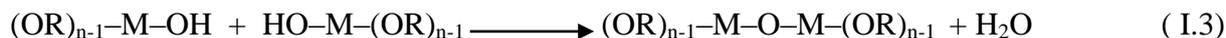
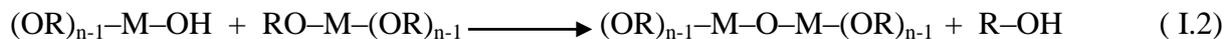
L'hydrolyse est une substitution d'un ligand -OR d'un alkoxyde métallique $M(OR)_n$ par un ligand -OH. Elle s'accompagne, à la fois, d'une consommation d'eau et une libération d'alcool pour la formation de monomères réactifs (Eq.I.1). Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation [52].



I.2.2.2 Condensation

Les groupements -OH générés au cours de l'hydrolyse sont des bons nucléophiles et vont, au cours de la condensation, entraîner la création des ponts oxygènes entre deux noyaux

métalliques (M-O-M) (Eq.I.2 et 3). La condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinence [52].



I.2.3 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, la viscosité devient également infinie, c'est le point de transition sol-gel (figure I.3). À partir de cet instant (t_g), l'amas infini appelé fraction gel continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. Ce gel contient encore des masses liquides emprisonnées (eau et alcool) leurs éliminations se fait par l'évaporation [50].

La figure I.3 traduit aussi le comportement mécanique de la solution car elle présente l'évolution de la constante élastique (G) avec le temps. Une fois que le gel est complètement formé, la viscosité devient infinie et la constante G tend vers sa valeur minimale.

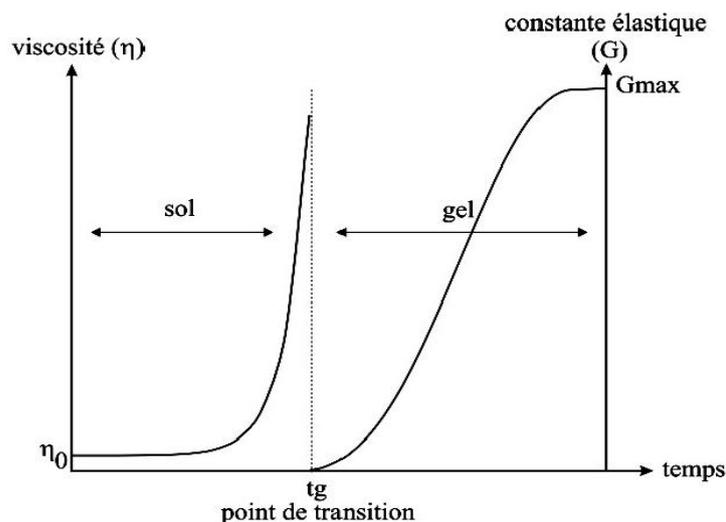


Figure I.3 : Schéma de l'évolution de la viscosité d'un sol et celle du module d'élasticité du gel en fonction de temps [50].

I.2.4 Paramètres influençant la cinétique des réactions

Dans la méthode sol-gel, plusieurs paramètres permettent d'influer sur les cinétiques de réaction et donc sur les structures des matériaux que nous avons réalisées :

- **Température** : Elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.
- **Type de précurseur et sa concentration** : Le choix du précurseur, se fait en fonction du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Sa concentration dans le sol, est surtout importante lors de la condensation; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions et vice versa [54].
- **Taux d'hydrolyse** : C'est le rapport du nombre de mole d'eau ajoutée au nombre de mole de métal M. Son influence sur les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation apparaît assez complexe car l'eau ajoutée n'est en général pas totalement consommée, et parce que les molécules d'eau résiduelles, régénérées au moment de la condensation ou formées par estérification, sont aussi à prendre en compte. Une quantité importante de groupements -OH liés au métal peut bloquer la polymérisation et causer la précipitation [55].
- **Solvant** : Les alkoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser un alcool correspondant au ligand -OR de l'alkoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions [56].
- **PH du sol ou le choix du catalyseur** : Un milieu acide favorise l'hydrolyse, où le cation H₃O⁺, attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH, et conduit à la formation d'amas longitudinaux. Le gel formé est appelé **gel polymérique**, et a une structure dense [57]. Alors qu'un milieu basique accélère la condensation, où l'anion OH⁻, attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M, et mène à des amas sphériques. Le gel formé est appelé **gel colloïdal**, et possède une structure à larges pores [58].

I.2.5 Élaboration des couches minces par la méthode sol-gel

Quatre méthodes ont été développées pour le dépôt des couches minces par la voie sol-gel sur un substrat donné : le trempage-tirage ou dip-coating, la centrifugation ou spin-coating, l'enduction laminaire ou roll-coating et l'aérosol-gel ou spray-coating.

I.2.5.1 Trempage-tirage ou dip-coating

I.2.5.1.1 Principe

C'est la technique employée durant ce travail de thèse. Son principe est extrêmement simple, il peut être décomposé en quatre étapes schématisées sur la figure I.4. Il consiste à immerger verticalement le substrat dans la solution et à le retirer avec une vitesse constante pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Avant de retirer le substrat, on le maintient dans la solution pendant quelques temps au repos pour favoriser un mouillage complet et régulier au niveau du ménisque. Lors du retrait, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme et poreuse [60,61].

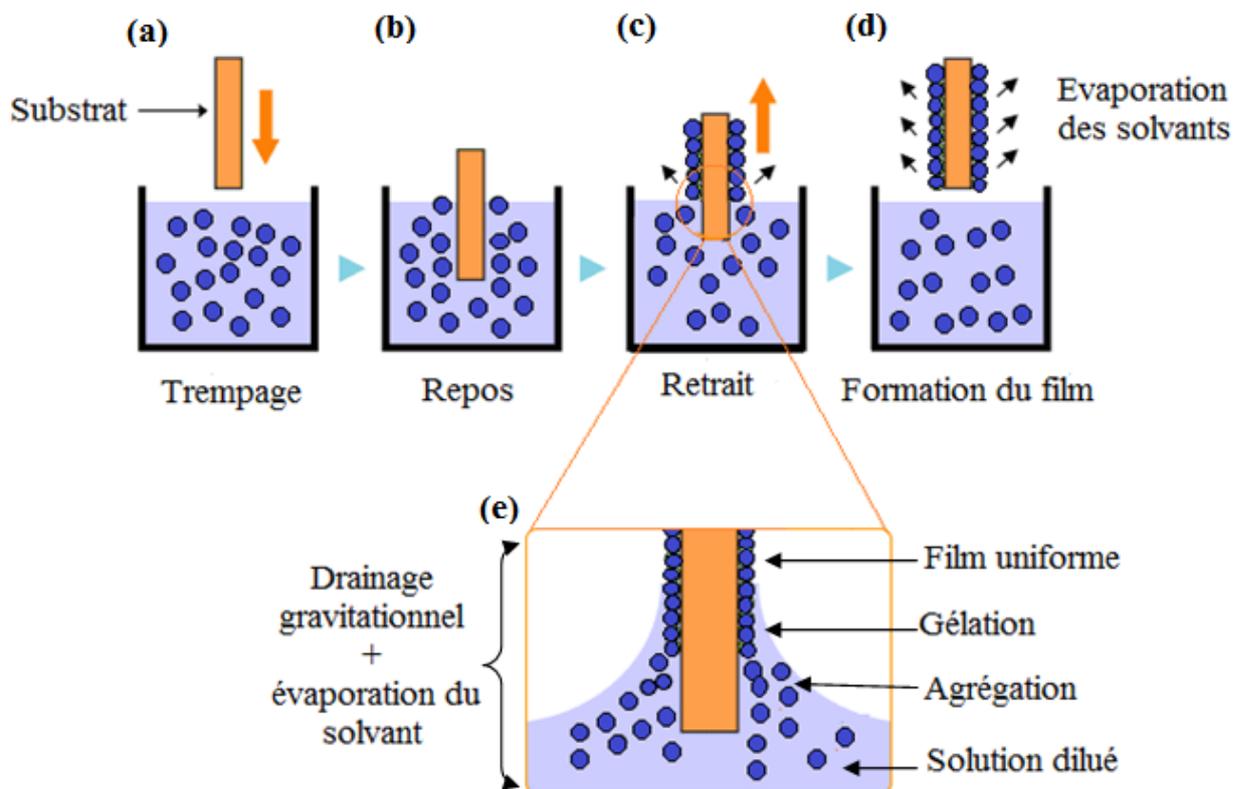


Figure I.4 : Schéma représentant les étapes et le principe du trempage-tirage pour la formation du film (a, b, c, d et e).

La figure I.4.e de l'étape du tirage montre clairement les changements structuraux du film déposé par dip-coating. Ces changements sont produits par : les forces capillaires, le drainage de la solution, la gélification et l'évaporation des solvants [62]. Tous ces phénomènes physico-chimiques ont lieu simultanément. 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 des gels massifs, du fait de la faible quantité de liquide déposé.

I.2.5.1.2 Epaisseur du film

Comme montré sur la figure I.5; lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un film fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l'accompagne dans son ascension, tandis que l'autre retourne dans le récipient. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la gravitation [50]. La position de cette ligne détermine l'épaisseur du film déposé.

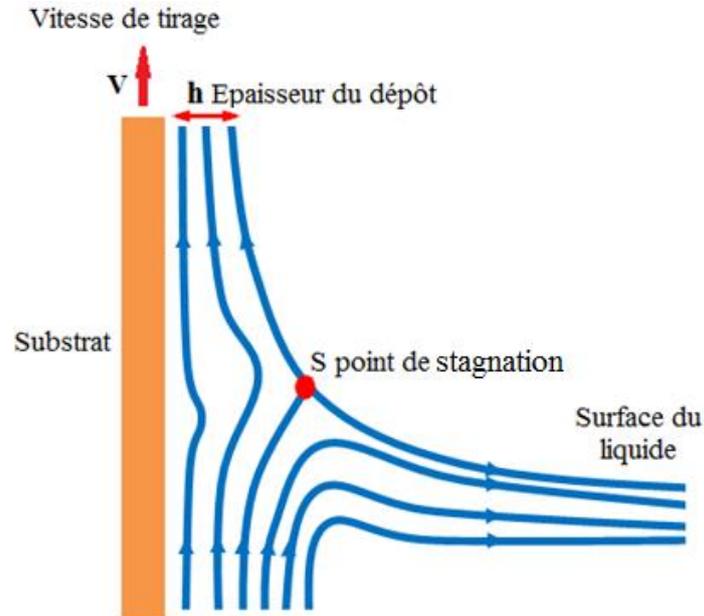


Figure I.5 : Aspect physique du dépôt de la couche mince sur un substrat par dip-coating [50].

L'épaisseur du film déposé peut être déterminée par deux formules selon les valeurs de la viscosité du sol et la vitesse de tirage du substrat :

1- D'après Landau-Levich, en présence d'un liquide newtonien de viscosité (η) élevée et d'une vitesse de tirage du substrat (V) importantes pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur (h) est donnée par la relation suivante [63] :

$$h = 0.8 \sqrt{\frac{\eta V}{\rho g}} \quad (\text{I.4})$$

Où η est la viscosité du sol en $\text{Kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$, V est la vitesse de tirage en m.s^{-1} , ρ est la densité de la solution en Kg.m^{-3} et g la constante de gravité en N.Kg^{-1} .

2- Cependant, pour une vitesse de tirage du substrat et une viscosité faibles, qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel, l'épaisseur (h) est donnée par la relation de R.P. Spiers, on tient compte de la tension de surface γ_{lv} [64] :

$$h = 0.94 \frac{(\eta V)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{lv}^{\frac{1}{6}} (\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{I.5})$$

Ces deux relations montrent que nous pouvons ajuster l'épaisseur de la couche déposée en modifiant la vitesse de tirage du substrat et la viscosité du sol.

I.2.5.2 Centrifugation ou spin-coating

I.2.5.2.1 Principe

Cette méthode a l'avantage d'être facilement mise en œuvre et elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans de petites surfaces (quelques cm^2) [65]. Elle peut être décomposée aussi en quatre étapes schématisées sur la figure I.6 :

- 1- Le dépôt de la solution ;
- 2- Le début de la rotation : 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 des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

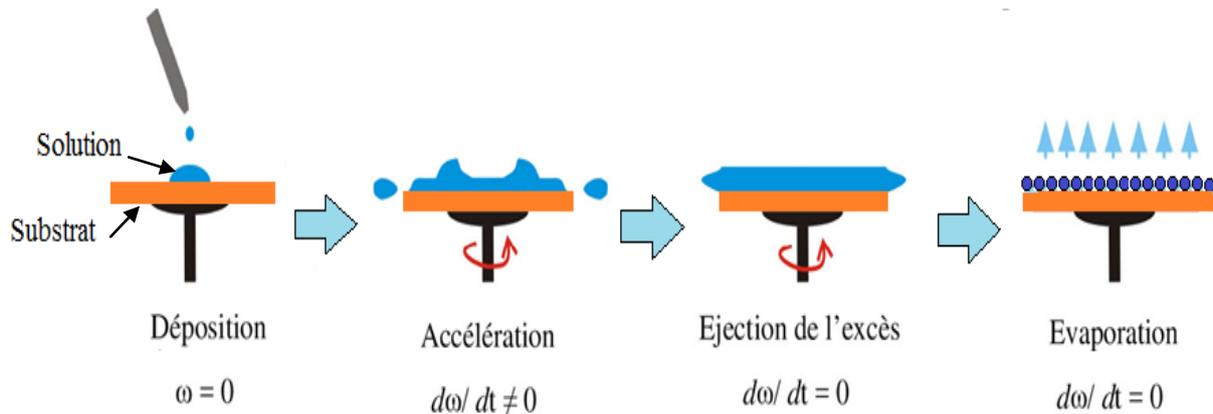


Figure I.6 : Schéma représente les quatre étapes du dépôt de couche mince par centrifugation ou spin-coating (ω : représente la vitesse de rotation du substrat) [66].

I.2.5.2.2 Epaisseur du film

D'après D. Meyerhofer, en contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé selon la relation suivante [67] :

$$h = c \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.6})$$

Avec : c est une constante, η est la viscosité de la solution, e est la vitesse d'évaporation, ρ est la densité de la solution et ω est la vitesse de rotation.

Il est donc possible pour une solution donnée, de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation.

I.2.5.3 Enduction laminaire ou roll-coating

Ce procédé permet le traitement de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel. Son principe est simple comme illustre la figure I.7, on fait défiler le substrat sur un rouleau, dont une partie baigne dans la solution [68].

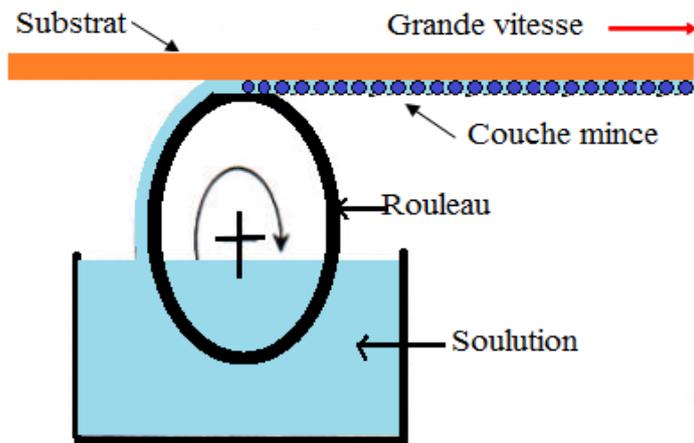


Figure I.7 : Dépôt de couche mince par enduction laminaire [68].

I.2.5.4 Aérosol-gel ou spray-coating

Comme montre sur la figure I.8, ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et de l'amener jusqu'au substrat où il se dépose [69]. Cette technique offre des possibilités particulières très intéressantes, principalement lorsque le substrat possède des surfaces complexes. Cependant son utilisation est difficile pour des grandes surfaces.

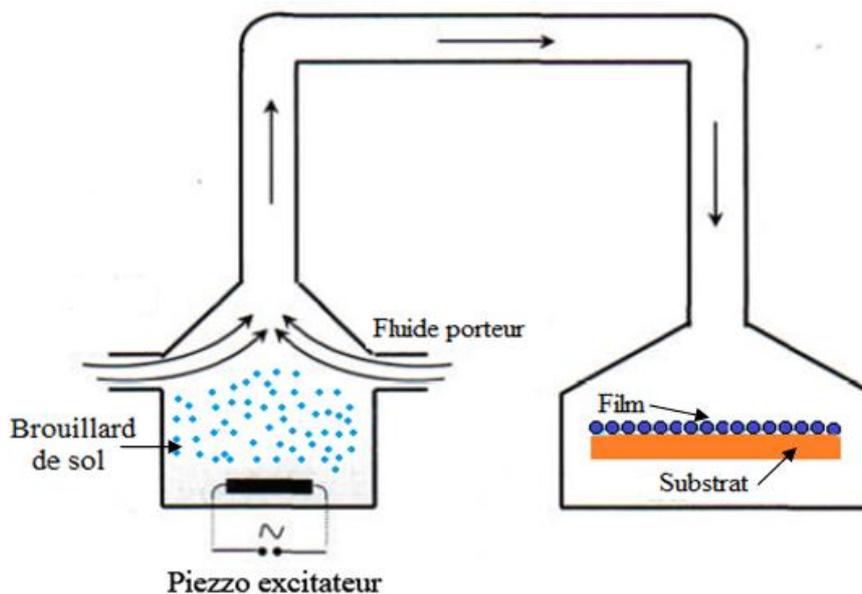


Figure I.8 : Dépôt de couche mince par aérosol-gel [69].

I.2.6 Densification des couches minces

Afin d'obtenir une couche mince de bonne qualité, on suit le dépôt de la couche par deux opérations critiques : le séchage et le recuit (figure I.9).

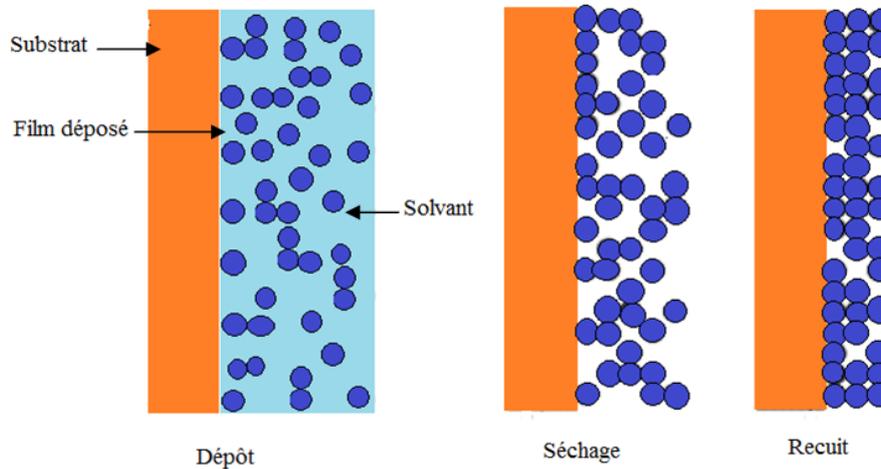


Figure I.9 : Effet du séchage et du recuit sur la couche mince.

1- Le séchage : s'effectue généralement entre 20 et 200 °C, après chaque dépôt de la couche mince. Il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant (eau, alcool) par diffusion à travers les pores de la couche déposée sur le substrat.

2- Le recuit : C'est uniquement après recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. Il permet d'une part l'élimination des espèces organiques résiduelles après séchage (comme les groupements organiques de type alkyles -OR-), et d'autre part la cristallisation du matériau. Le recuit est généralement réalisé à des températures comprises entre 300 °C et 1400 °C selon le type de substrat et le matériau déposé.

I.2.7 Avantages et inconvénients du procédé sol-gel

Chaque méthode de dépôt des couches minces présente des avantages et des inconvénients, et il n'existe pas une technique universelle. Pour l'ensemble des avantages suivants, nous avons choisi d'utiliser le procédé sol-gel afin de synthétiser les matériaux étudiés lors de ce travail de thèse :

- Simplicité technologique de l'élaboration de la phase sol et du gel, ainsi que du dépôt du film ;
- Des températures et pressions de préparation plus basses qu'avec des autres méthodes ;

- Les nombreuses textures réalisables : poudres, fibres, monolithes et couches minces ;
- La pureté du matériau obtenu grâce à la pureté des précurseurs ;
- Les films obtenus par voie sol-gel présentent une grande homogénéité de composition car les précurseurs sont dispersés en solution ;
- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération ;
- La possibilité de dopage relativement simple en phase sol ;
- La possibilité de dépôt sur des substrats de forme complexe et de grande taille ;
- Le contrôle de l'épaisseur grâce au dépôt multicouche ;
- Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur ;
- Facilité d'obtention de dépôts multicouches ;
- Le coût faible de fabrication.

De l'autre côté, ce procédé possède quelques inconvénients tels que :

- Le coût élevé de certains précurseurs comme les alkoxydes ;
- Manipulation de produits organiques volatiles et parfois toxiques ;
- Temps d'élaboration assez longs si l'on désire une haute qualité du matériau final ;
- Élimination non totale des résidus organiques et des groupements hydroxylés (OH, C).

CHAPITRE II

Généralités sur la photocatalyse

&

L'activité photocatalytique

de TiO₂

Ce chapitre expose le principe de la photocatalyse, sa cinétique, ses avantages et inconvénients, ainsi que ses applications. Ensuite, il se focalise sur la propriété photocatalytique de TiO₂ suivie par l'effet de quelques paramètres physico-chimiques sur sa photoactivité. Finalement, nous discutons les résultats des études antérieures obtenus par d'autres chercheurs, sur la performance photocatalytique des matériaux de Sn:TiO₂ et d'Al:TiO₂, sous forme des poudres et des couches minces.

II.1 La photocatalyse

L'évolution des activités industrielles et agricoles de l'homme, ainsi que de son mode de consommation a conduit à une augmentation importante du type et de la quantité des déchets produits. Malheureusement, les effets de ces dernières sur l'environnement et la santé humaine ont été immédiats : contamination des ressources en eau potable, contamination des sols et pollution atmosphérique. Ce que l'homme produit en une heure, la nature prend des années voir des siècles à l'éliminer. Devant la prise de conscience des problèmes de l'environnement ces dernières années, la recherche a beaucoup évolué dans le domaine du traitement de la pollution en particulier en milieu aqueux. En effet, plusieurs traitements sont utilisés pour la dégradation de ces polluantes :

1- Traitements physiques, comme la décantation, la filtration, ou encore l'adsorption sur du charbon actif ;

2- Traitements biologiques, par certaines bactéries ;

3- Traitements chimiques, par l'oxydation à l'ozone ou au chlore.

Toutefois, ces procédés impliquent une mise en œuvre complexe, un coût élevé, et surtout un certain manque d'efficacité, car Ils ne permettent pas l'obtention d'une eau parfaitement potable.

Efficace, économique, et facile à mettre en œuvre, la photocatalyse hétérogène semble donc s'imposer comme la solution optimale. Ce procédé repose sur la formation in situ des radicaux hydroxyles (OH[•]) qui sont capables de minéraliser partiellement ou totalement la plupart des composés organiques grâce à leur potentiel redox élevé de 2.8 V.

La photocatalyse est définie comme étant un processus dans lequel un catalyseur (semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux) générant des agents oxydants capables de dégrader des molécules organiques, et ce catalyseur ne doit être ni consommé ni altéré, à la fin de la réaction. Lorsque le catalyseur est dans un état

physique (solide) différent de celui des polluants (liquide ou gaz), la photocatalyse est dite hétérogène [24].

Le processus de la photocatalyse hétérogène se déroule en cinq étapes consécutives schématisé sur la figure II.1 [70] :

- 1- Transfert du polluant du fluide à la surface du catalyseur ;
- 2- Adsorption du polluant sur les sites actifs à la surface du catalyseur ;
- 3- Réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
- 4- Désorption des produits de réaction ;
- 5- Transfert de ces produits de la surface du catalyseur au fluide.

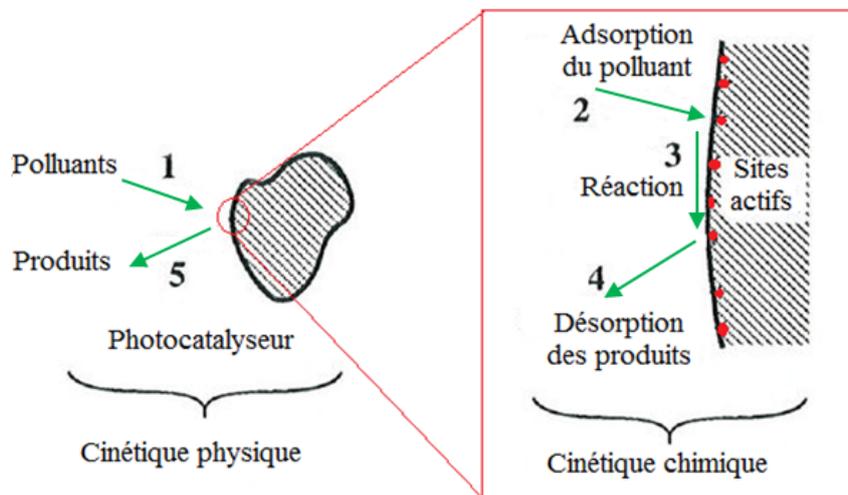


Figure II.1 : Les étapes du processus de la photocatalyse hétérogène [71].

II.1.1 Principe

La réaction photocatalytique se produit lors de l'étape 3 du processus, c'est une réaction d'oxydo-réduction qui s'effectue à la surface du semiconducteur. Comme illustre la figure II.2, son principe dans un milieu aqueux peut être décrit de la manière suivante [72,73]:

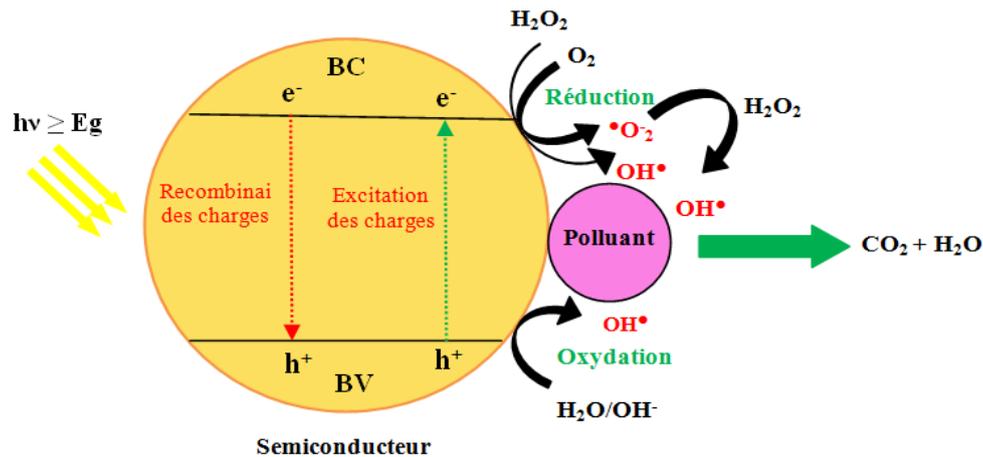
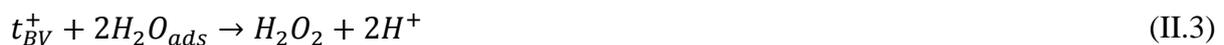


Figure II.2 : Schéma de principe de la photocatalyse.

Sous l'effet du rayonnement lumineux excitateur (lumière solaire ou artificielle) d'énergie égale ou supérieure à la largeur de bande interdite E_g ($h\nu \geq E_g$), un électron du semiconducteur (SC) passe de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), créant un site d'oxydation (un trou t^+) et un site de réduction (un électron e^-) selon l'équation II.1:

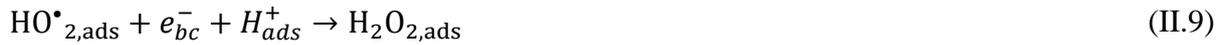


Les trous réagissent avec des substances susceptibles de donner des électrons, donnant lieu à des radicaux oxydants très puissants (OH^\bullet) qui sont capables d'oxyder les molécules organiques adsorbées sur la surface de catalyseur, jusqu'à minéralisation totale en CO_2 et H_2O selon les réactions suivantes :



De leur côté, les électrons réagissent avec des substances susceptibles d'accepter des électrons, à savoir l'oxygène adsorbé (O_2) selon la réaction (II.7) et par la suite la série

de réactions (II.8-12) aboutissant à la fin à la formation de radicaux hydroxyles (OH[•]). Ces derniers, participent à la dégradation des polluants adsorbés selon la réaction (II.13).



Les équations ci-dessus montrent l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique.

Il faut noter aussi que la durée de vie des paires (e⁻/t⁺) photogénérés est très courte, puisque une partie de ces paires peuvent se recombiner dans le volume ou sur la surface de catalyseur, avec l'émission de chaleur selon l'équation (II.14). C'est une réaction très rapide de l'ordre de la picoseconde, lorsqu'elle survient, elle empêche l'acte photocatalytique de se produire. Pour cela, plusieurs recherches sont consacrées à la diminution du taux de recombinaison des paires (e⁻/t⁺) par différentes méthodes.



Le rendement photocatalytique dépend essentiellement des propriétés physico-chimiques du catalyseur ainsi que la nature chimique du polluant, sa diffusivité vers la surface des cristallites et la complexité chimique de sa molécule.

II.1.2 Cinétique de la réaction photocatalytique

La cinétique de dégradation photocatalytique des polluants suit souvent le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Ce modèle est utilisé pour le suivi de la vitesse de dégradation d'un polluant à différentes concentrations, et il est fondé sur les cinq hypothèses suivantes [70] :

1- A l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe ;

- 2- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption ;
- 3- Seules les molécules adsorbées à la surface réagissent ;
- 4- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution ;
- 5- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendantes du taux de recouvrement de la surface.

Dans le cas où ces hypothèses sont respectées, la vitesse de dégradation du réactif (r) est proportionnelle au taux de recouvrement (θ) de la surface du catalyseur par le polluant :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta \quad (\text{II.15})$$

Où : C est la concentration du réactif, t est la durée d'irradiation, k est la constante de vitesse de réaction observée.

A l'équilibre :

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC} \quad (\text{II.16})$$

Où : K est le coefficient d'adsorption du réactif.

- Pour une faible concentration initiale C_0 du réactif ($C_0 < 10^{-3}$ M), l'équation ci-dessus peut être simplifiée en une équation de pseudo ordre 1 :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kKt = K't \quad (\text{II.17})$$

Avec K' est constante de vitesse apparente en min^{-1} .

- Pour des fortes concentrations, la vitesse de réaction atteint son maximum, et la réaction est d'ordre 0 :

$$(C_0 - C) = K't \quad (\text{II.18})$$

II.1.3 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont [70,74-76] :

II.1.3.1 Masse du photocatalyseur

Dans un système à catalyseur en suspension (une poudre nanométrique du catalyseur dispersé dans la solution à traiter), la concentration en catalyseur est déterminante. En effet, pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque, ce qui empêche la pénétration de la lumière et par conséquent diminue le rendement photocatalytique de la réaction. Une masse optimale de photocatalyseur doit donc être choisie selon les conditions expérimentales et la nature des polluants utilisés.

II.1.3.2 Concentration initiale du polluant

Si la concentration initiale des polluants est trop élevée, la surface du catalyseur peut être saturée par le polluant adsorbé, et diminue la formation des radicaux hydroxyles, ainsi que la pénétration des photons à la surface.

II.1.3.3 Longueur d'onde

L'activation du semi-conducteur est directement corrélée avec son spectre d'absorption. Afin d'avoir une activation optimale du catalyseur, les polluants ne doivent pas absorber dans les mêmes gammes de longueurs d'onde.

II.1.3.4 Température

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait que la création de paires (e^-/t^+) se fait par absorption d'un rayonnement lumineux par le semi-conducteur. Cependant, la diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au-dessus de 80 °C, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée, et provoque la diminution de la vitesse de dégradation.

II.1.3.5 PH

Selon le pH de la solution, la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. Par exemple, en milieu aqueux et à pH acide, la surface de TiO₂ est chargée positivement (TiOH₂⁺), favorisant ainsi l'adsorption des anions par attraction électrostatique. Alors qu'en milieu basique, la surface est chargée négativement (TiO⁻) et attire les cations. Herrmann et al. [77] ont indiqué, qu'une élévation de pH au-dessus de 10 provoque une augmentation du taux de réaction, due à une augmentation du taux de formation de radicaux OH. Cependant, suivant la nature du composé organique l'adsorption est défavorisée et l'efficacité photocatalytique est fortement diminuée. Guillard et al. [78] ont

étudié l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique des différents colorants (rouge congo (RC), orange G (OG), bleue de méthylène (BM)...) en présence de TiO₂. Ils ont trouvé une meilleure dégradation du BM à pH élevé, où il se présente sous sa forme cationique. Elle favorise son adsorption sur la charge négative de TiO₂. Contrairement, la charge négative d'oxygène, qui a empêché son adsorption à pH élevé.

II.1.4 Applications de la photocatalyse

La photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement [76] :

- La Purification de l'eau (produits organiques de synthèse, solvants, pesticides, colorants, produits pharmaceutiques et médicaux...);
- La purification de l'air intérieur et extérieur, comme par exemple l'élimination des oxydes d'azote atmosphériques (NO_x), qui provoquent des pluies acides, et l'élimination des odeurs ;
- L'application dans les revêtements autonettoyant de surfaces : verre, métaux, bétons, ciments...;
- Le traitement du cancer ;
- La production d'hydrogène ;
- La synthèse de composés organiques.

II.1.5 Avantages et inconvénients de la photocatalyse

La photocatalyse comme technique de dépollution est idéale et répond aux demandes industrielles sur plusieurs points [24,44] :

- Installation simple et économique ;
- Fonctionne à température et pression ambiante ;
- La facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction ;
- La capacité de minéraliser une très large gamme de polluants dans l'eau et l'air : les composés chlorés, les phénols, les acides carboxyliques, les composés azotés, les composés soufrés, les virus et les bactéries ;
- Minéralisation totale possible : formation de H₂O et CO₂ et autres espèces ;
- Catalyseur utilisé non toxique et actif sous différentes formes physiques ;
- Nécessite une faible consommation d'énergie ;

- La possibilité d'utiliser la lumière solaire (UV et visible) qu'est une ressource naturelle gratuite et accessible pour tous.

Cependant, ce processus présente aussi des inconvénients :

- Son application reste encore limitée à des débits et des concentrations d'effluents faibles ;
- Récupération nécessaire du photocatalyseur en suspension après réaction ;
- Colmatage des filtres ;
- Efficacité et durée de vie des lampes (UV et visible) artificielles limitées.

II.2 Le photocatalyseur TiO₂

La notion de photoactivité liée au TiO₂ a été décrite pour la première fois en 1921 par Carl Renz [79], où il a observé le changement de couleur des bâtiments contenant ce pigment blanc (TiO₂) après une longue exposition au soleil, en présence de composés organiques. En 1972, Fujishima et Honda [80] ont mis en évidence la décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène en utilisant des électrodes TiO₂ (sous forme rutile) irradiées sous rayonnement UV. Depuis cette découverte, le nombre d'études et de publications sur l'activité photocatalytique de TiO₂ a augmenté très rapidement.

Actuellement, le TiO₂ est le semiconducteur le plus utilisé en photocatalyse. En effet, son faible coût, sa stabilité chimique sous divers environnements (acide ou basique), son insolubilité dans l'eau et sa non toxicité, font de lui un photocatalyseur de choix, par rapport aux autres matériaux tels que ZnO, CeO₂, ZrO₂, WO₃, Fe₂O₃, SnO₂, ... et certains sulfures comme ZnS, CdS [81,82]. Ces matériaux présentent en général des efficacités bien plus faibles que celles du TiO₂, souvent sont instables (en milieu acide et sous irradiation UV), et voire toxiques.

II.2.1 Paramètres physico-chimiques principales influençant la photoactivité de TiO₂

L'activité photocatalytique de TiO₂ est affectée par ses propriétés physico-chimiques en particulier : la structure cristalline, le taux de cristallisation, la taille des particules, la surface spécifique, et la forme (poudre ou supporté sur substrat).

II.2.1.1 Effet de la structure cristalline

La phase cristalline est un facteur important qui fait varier l'activité photocatalytique de TiO₂. L'anatase est reconnue comme étant la phase la plus photoactive par rapport aux rutile et brookite, pour les raisons suivantes [83] :

- L'anatase possède un gap indirect ce qui rend difficile tout retour de l'électron photoexcité de la bande de conduction (BC) à la bande de valence (BV), et par conséquence augmente la durée de vie des paires (e⁻/t⁺). Tandis que le rutile et la brookite ont des gaps directs.
- La masse effective des paires (e⁻/t⁺) photogénérés présente dans la phase anatase est plus légère que pour les deux autres formes cristallines, ce qui induit une migration rapide de ces porteurs de charges jusqu'à la surface diminuant ainsi leur vitesse de recombinaison.
- Le niveau de l'énergie de Fermi est légèrement plus élevé dans l'anatase que dans les deux autres structures, provoquant ainsi une baisse d'affinité de l'oxygène et une augmentation du nombre de groupements hydroxyle (OH^{*}) à la surface. Ce dernier contribue à une activité photocatalytique plus importante.

Cependant, un mélange anatase-rutile (dans un rapport anatase/rutile de 70/30 ou de 80/20) a été développé sur le marché par la compagnie allemande Degussa. Ce mélange est appelé TiO₂-P25, il est souvent trouvé dans la littérature comme la structure la plus efficace comparée aux phases anatase et rutile pures [84-86]. En effet, la présence d'une jonction entre l'anatase et le rutile serait la raison de sa plus importante efficacité. Cette interface permettrait le transfert d'électrons de la bande de conduction de l'anatase vers la bande de conduction du rutile, car la position de cette dernière est en dessous de celle de l'anatase, la recombinaison des paires (e⁻/t⁺) se voit diminuée.

II.2.1.2 Effet de la cristallinité de TiO₂

Le taux de cristallisation confère au TiO₂ un ordre suffisant pour limiter les recombinaisons des paires (e⁻/t⁺), ce qui n'est pas le cas de TiO₂ amorphe. Cette cristallisation améliore donc l'activité photocatalytique du matériau. Vorontsov et al. [87] ont observé un maximum de la vitesse de dégradation photocatalytique de l'acétone en phase gazeuse en fonction de la température de recuit du TiO₂ élaboré par sol-gel. Ceci est expliqué par l'augmentation de la taille des cristallites (de 11 à 17 nm) avec la température de recuit

(de 360 à 500 °C), qui provoque l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge vers la surface des cristallites.

II.2.1.3 Influence de la surface spécifique et de la taille des particules du TiO₂

En effet, la taille des particules du catalyseur est inversement proportionnelle à sa surface spécifique, alors, elle possède une grande importance dans le rendement photocatalytique. De plus, la diminution de la taille des particules implique la diminution de la probabilité de recombinaison des paires (e^-/h^+) [88]. Ainsi une surface spécifique plus grande augmente le nombre de sites actifs en surface et les vitesses de transfert de charges interfaciales. Turki et al. [89] ont corrélé la taille des cristallites et la surface spécifique avec les activités photocatalytiques des nanotubes de TiO₂. Une meilleure activité a été observée pour les matériaux de TiO₂ présentant une surface spécifique élevée conjuguée avec une faible taille des cristallites. Les mêmes conclusions ont été confirmées dans les travaux de Cheng et collaborateurs [90]. De plus, Ismat et al. [91] ont étudié la photodégradation de 2-chlorophénol solutions sous irradiation UV en utilisant le TiO₂ anatase avec différentes tailles moyennes (12, 17, 23 nm). Les auteurs ont trouvé une meilleure photoréactivité de l'anatase de taille 17 nm.

II.2.1.4 TiO₂ poudre et supporté

Les catalyseurs solides peuvent être utilisés sous forme de poudre nanométrique mise en suspension ou supporté sur un substrat sous forme d'une couche mince [45,92,93] :

- Le TiO₂ en suspension ont été proposées comme les plus efficaces par rapport au film mince, du fait de sa grande surface spécifique et de sa dispersion en solution qui favorisent les interactions lumière/catalyseur/polluant. Cependant, cette forme présente des inconvénients :
 - Une fois la solution dépolluée, le catalyseur doit en être éliminé par filtration. Cette opération augmente la durée globale du traitement et le coût de l'installation ;
 - Le recyclage du TiO₂ qui s'avère être une opération compliquée surtout si les particules sont fortement contaminées ;
 - L'agglomération de ses particules ultrafines en larges particules, ce qui engendre une diminution de l'activité photocatalytique.

- La solution proposée à ces problèmes est le recours à un TiO₂ supporté sur un substrat sous forme d'un film mince. Cette approche présente plusieurs avantages parmi lesquels : la facilité du transport du photocatalyseur, la simplicité de la procédure de séparation catalyseur-polluant et la possibilité d'application même à moyenne échelle, comme les purificateurs d'air en milieu domestique (voiture, bus,...). Néanmoins, elle a aussi des problèmes spécifiques : pendant l'étape du recuit pour fixer la couche mince, une partie de la structure poreuse disparaît, ce qui diminue sa surface spécifique. De plus, seulement une partie du catalyseur (la surface de la couche mince) est en contact avec le polluant.

II.2.2 Limites et amélioration de l'efficacité photocatalytique de TiO₂

Comme déjà cité précédemment, les avantages du TiO₂ comme photocatalyseur sont nombreux. Toutefois, Il existe trois facteurs qui affectent directement l'activité photocatalytique de la couche mince de TiO₂ :

- 1- La faible surface spécifique où autrement dit la faible adsorption du polluant ;
- 2- Le taux de recombinaison des paires (e⁻/t⁺) élevé ;
- 3- L'absorption limitée uniquement au domaine UV, qui représente 5 % de la lumière solaire atteignant la terre [94,95].

En conséquence, de nombreux efforts ont été fournis pour augmenter l'efficacité photocatalytique de TiO₂ en résolvant ces problèmes :

- Le premier pourrait être amélioré en augmentant la surface spécifique du film de TiO₂ par la modification de sa microstructure.
- Pour résoudre les deux autres problèmes, plusieurs méthodes ont été développées parmi les quelles : le couplage de TiO₂ avec un autre semi-conducteur, la modification de sa surface par un colorant sensibilisateur (la polypyridine au ruthénium) ou par des nanoparticules de métal noble (Pt, Au, Ag, Pd, Ru, et Rh), et l'utilisation du dopage.

II.2.2.1 Modification de la microstructure de TiO₂ : La structure poreuse

L'amélioration de la surface spécifique sans augmentation de la surface géométrique a longtemps été considérée d'une grande importance technologique. Les matériaux nanostructurés de différentes morphologies comme les nanofils, nanofibres, nanotubes et les matériaux poreux...ont attiré beaucoup d'attention due à leurs architectures permettant d'atteindre cet objectif.

Récemment, plusieurs recherches ont attiré l'attention sur la structure poreuse de TiO₂ grâce à sa surface spécifique élevée qui est un facteur déterminant pour la performance photocatalytique, puisque elle permet une augmentation de l'adsorption des molécules organiques durant la réaction photocatalytique [96-99].

En effet, comme montre la figure II.3, dans le cas d'un matériau compact, l'interaction avec le polluant ne se fait qu'en surface externe du matériau. Par contre, pour un matériau poreux, le volume interne de la matière est aussi accessible aux molécules de polluant qui tend à augmenter la surface de contact entre le TiO₂ et le polluant, et accélère par conséquent la décomposition de ce dernier. Il améliore en conséquence l'activité photocatalytique de TiO₂. Également, les pores peuvent agir comme des centres actifs pour capturer les paires (e⁻/t⁺) photo-induits et minimiser leur recombinaison.

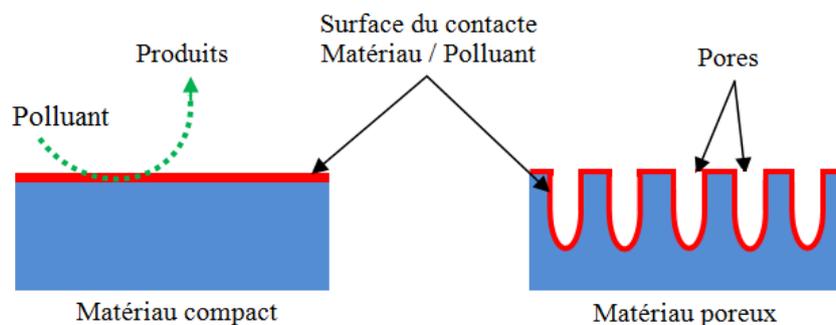


Figure II.3 : Représentation schématique de l'influence de la porosité du matériau sur l'activité photocatalytique.

II.2.2.2 Dopage du TiO₂

Le dopage de TiO₂ par l'un des éléments chimiques du tableau périodique de Mendeleïev avec un taux optimal, est une stratégie qui montre son efficacité pour modifier les différentes propriétés de ce matériau. Il existe deux types de dopage : le dopage anionique (les ions O²⁻ sont remplacés par des ions négatifs comme le C⁴⁻, N³⁻, S²⁻, Cl⁻...) et le dopage cationique (les ions Ti⁴⁺ sont remplacés par des ions positifs comme le Sn⁴⁺, Fe³⁺, Zn²⁺, Li⁺...). Selon le type du dopant, sa source, sa concentration, sa distribution dans le réseau de TiO₂, et la technique et les conditions de préparation, plusieurs propriétés de TiO₂ vont être modifiées [20,100-102] :

- La taille des cristaux, la cristallinité, et la concentration de défauts de la surface ;

- La formation d'un nouveau niveau énergétique du dopage, dans la bande interdite, produisant ainsi une diminution du gap de TiO₂ et entraînent un décalage du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes ;
- Les niveaux d'énergie du dopage deviennent des sites capturant les paires (e⁻/t⁺) photogénèses, diminuant ainsi leur taux de recombinaison, et conduiraient à une augmentation de la photoactivité de TiO₂.

Dans ce travail de thèse, l'étain (Sn⁴⁺) et l'aluminium (Al³⁺) sont les deux cations choisis pour doper nos couches minces de TiO₂ synthétisées par la méthode sol-gel dip-coating.

II.2.3 Travaux antérieurs sur l'activité photocatalytique de Sn:TiO₂ et d'Al:TiO₂

Dans la même optique d'augmentation l'activité de TiO₂ vis-à-vis de la photodégradation de différents polluants dans l'eau, le dopage avec l'étain (Sn⁴⁺) et l'aluminium (Al³⁺) joue un rôle bénéfique, quand leur concentration est maîtrisée. Dans ce qui suit, nous allons présenter et discuter quelques travaux publiés sur ces deux matériaux élaborés avec différentes méthodes, au cours des dernières années.

II.2.3.1 Le photocatalyseur Sn:TiO₂

Sayilkan et al. [103] ont élaboré des poudres de Sn:TiO₂ par l'hydrothermale, ensuite, ils les ont déposées par spin-coating sur du substrat en verre. Les auteurs ont rapporté que la présence de Sn réduit la taille des cristallites et décale l'absorption de la lumière vers le visible avec l'amélioration de la décomposition de la polluante verte malachite (MG) sous la lumière UV et visible.

Xianget al. [104] ont préparé des nanocomposites de Sn:TiO₂/SiO₂ sur verre par sol-gel, avec différents pourcentages atomique de Sn (1, 2, 3, 4 et 5 at.%). Ils ont observé que le film de 3 at.% Sn:TiO₂ présente le grand rendement photocatalytique pour la dégradation de la pénicilline sous l'irradiation UV; ceci est attribué à sa grande surface spécifique et à son faible taux de recombinaison des paires électron-trou par rapport aux autres films.

Fang et al. [105], ont déposé des nanotubes de Sn:TiO₂ sur l'oxyde d'aluminium par le dépôt en phase liquide. Ils ont étudié l'influence du taux de Sn (1.5, 4, 5.6, 8.2 et 12 at.%) sur leurs propriétés microstructurales, photoluminescentes, ainsi que leurs activités photocatalytiques pour l'élimination du bleu de methylene (BM), sous la lumière UV. Les résultats montrent que les films cristallisent sous la phase anatase avec l'apparition

de la phase rutile à partir de 5.6 at.% Sn. Ils ont remarqué également la diminution du taux de recombinaison avec l'augmentation du taux de Sn, qui a atteint sa valeur minimale dans le cas du Sn égale à 5.6 at.%. Cependant, à partir de cette valeur le taux de recombinaison augmente de nouveau, parce que le Sn et les défauts supplémentaires dans le réseau de TiO₂ peuvent servir des centres de recombinaison. Pour cela, ils ont constaté que le meilleur rendement photocatalytique du bleu de méthylène (BM) est obtenu par le film 5.6 at.% Sn:TiO₂.

L'équipe de Xiufeng a étudié [106] la minéralisation du bleu de méthylène (BM) sous l'irradiation visible en présence de 3 quantités de Sn (0.5, 1 et 5 at.%) dans la poudre de TiO₂. Cette dernière est préparée par la méthode de transport chimique en phase vapeur et traité à 400 °C. Ils ont rapporté que la photoactivité augmentait avec le taux de Sn jusqu'à atteindre une valeur optimale de 1 at.% puis diminuait. Les auteurs ont suggéré que cette baisse est due à l'augmentation du taux de recombinaison. D'autre part, ils ont testé l'effet de la température de recuit (300, 400, 500 et 600 °C) sur le rendement photocatalytique de ces échantillons. Ils ont obtenu la meilleure photoactivité à 400 °C, mais celle-ci diminuait à partir de cette température. Selon les auteurs, ce résultat est dû à l'accroissement de la taille des cristallites qui provoquait la réduction de la surface spécifique des particules, ainsi que la transition de la phase anatase vers celle du rutile, en fonction de la température.

Jimin et al. [107] ont utilisé des sphères de polystyrène pour élaborer des monolithes de Sn:TiO₂ par la méthode sol-gel. Ils ont étudié l'effet des faibles proportions de Sn (0.5, 1, 1.5 et 2 at.%) sur la performance photocatalytique sous UV du TiO₂ poreux. Tous les échantillons cristallisent sous la phase anatase avec la diminution du taux de la cristallinité en fonction du taux de Sn. Ils ont trouvé que 1.5 at.% Sn est le taux optimal pour le rendement photocatalytique. Ceci est attribué à sa porosité, son faible taux de recombinaison, ainsi que la grande concentration de groupe hydroxyle (OH⁻) sur sa surface par rapport aux autres monolithes et la poudre de TiO₂-P25.

Vazquez et al. [108] ont travaillé sur l'influence du dopant Sn (0.1, 0.5, 1, 3 et 5 % mol) sur les propriétés structurales et l'activité photocatalytique du TiO₂. La poudre est préparée par la méthode sol-gel. Seule la phase anatase a été observée dans le TiO₂ pur, tandis que l'anatase et la brookite ont été obtenues après le dopage. De plus, la présence de Sn empêche la croissance de la taille des cristallites d'anatase et de brookite de TiO₂, ce qui augmente sa surface spécifique. Ils ont aussi démontré que l'activité photocatalytique du Sn:TiO₂ dépend de la teneur de Sn. En effet, l'acide dichloro-phénoxy acétique est bien

dégradé dans l'UV par 1 mol.% Sn:TiO₂, attribué à son faible taux de recombinaisons (e^-/t^+) résultant de la coexistence de l'anatase et la brookite avec un rapport approprié.

Shining et al. [109], ont déposé des nano-tiges de Sn:TiO₂ sur des substrats d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) par la méthode hydrothermale. Ils ont observé que tous les films cristallisent sous la phase rutile. Ils ont également démontré une réduction de la largeur de la bande interdite jusqu'à 2.90 eV générée par le nouveau état énergétique du Sn en dessous de la bande de conduction (BC). De plus, les meilleurs rendements de dégradation d'orange de methylene (OM) ont été obtenus pour le taux 1.5% Sn en volume, sous UV, alors que les meilleurs résultats ont été obtenus pour le taux 0.5% Sn en volume, sous visible. Ils ont trouvé aussi que la photo-activité du 1.5% Sn:TiO₂ dépend de la nature de la molécule traitée; en effet l'ordre du rendement photocatalytique des différents polluants utilisées est le suivant : Bleu de methylene > Rhodamine B > Orange de methylene, sous la lumière visible et UV.

Yeganeh et al. [128], ont synthétisé des nanoparticules de Sn:TiO₂ par sol-gel, puis ils ont les immobilisé par la technique de dépôt électrophorétique sur substrat d'acier inoxydable (316 LSS). Les auteurs ont constaté que les films de Sn:TiO₂ présentent une grande activité photocatalytique dans UV, le visible et la lumière solaire comparé au TiO₂ non dopé pour l'élimination du bleu de methylene (BM).

II.2.3.2 Le photocatalyseur Al:TiO₂

Pour l'élimination des différents polluants organiques dans l'eau, plusieurs auteurs ont confirmé que l'ajout du dopant Al augmente la photoactivité de la poudre de TiO₂, mais rares sont les exemples d'application de ce matériau sous forme de couches minces.

Shaoyou et al. [111] ont préparé des mésoporeux d'Al:TiO₂ par la méthode réaction à l'état solide. Ils ont utilisé le bromure de cetyl-triméthyl-ammonium (CTAB) comme agent template, pour former les pores dans la matrice de TiO₂. Pour éliminer le rouge du congo (CR) sous la lumière UV, ils ont constaté que la photoactivité d'Al:TiO₂ est supérieure à celle de TiO₂ non dopé.

Le groupe de Shan et al. [112] ont synthétisé des nanoparticules d'Al:TiO₂ avec différents pourcentages molaires d'Al (1, 3, 5, 7 et 10%), par la méthode hydrothermale. Ils ont démontré que 5 at.% Al est la concentration optimale pour la décomposition du phénol sous la lumière visible, attribuée à son faible taux de recombinaison, comparé aux autres poudres.

Murashkina et al. [113] ont aussi élaboré par sol-gel des nanoparticules d'Al:TiO₂ avec différents taux du dopage (0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 et 1.1 at.% Al), pour l'élimination du phénol sous l'UV. Les auteurs se sont aperçus que l'Al diminue l'énergie de gap et la taille des grains et augmente le volume des pores ainsi que la surface spécifique de TiO₂. Ceci améliore son activité photo-catalytique pour un rapport Al/Ti de 0.5 %. À partir de cette valeur, l'Al devient un centre de recombinaison qui influence négativement sur l'activité photocatalytique de TiO₂.

Avec la même méthode, Lee et collaborateurs [114] ont fabriqué des nanofibers d'Al:TiO₂ et ils ont étudié leurs propriétés structurales et photocatalytiques sous UV en fonction des faibles taux d'Al (entre 0.07 et 0.73 at.%). Cette étude a révélé que l'Al diminue l'énergie de gap (de 3.20 à 2.22 eV) et accélère la transition de la phase rutil vers l'anatase (entre 0 et 0.38 at.% Al) et puis vers l'amorphe (entre 0.59 et 0.73 at.% Al). Ils ont rapporté aussi que la dégradation du bleu de méthylène est croissante en fonction du taux d'Al, puis chute à partir de 0.38 at.% Al. Ils ont expliqué cette diminution par l'augmentation du taux de recombinaison des paires (e^-/t^+) et la structure amorphe des nanofibers de l'Al:TiO₂.

Luo et al. [115] ont également préparé des nanoparticules d'Al:TiO₂ par la méthode sol-gel. Ils ont mené une étude sur l'effet de trois sources différentes d'Al (Al₂(SO₄)₃, 18H₂O), AlCl₃ et (Al(NO₃)₃, 9H₂O) et la température de recuit (450 et 600 °C) sur la photodégradation de l'orange acide 7 (AO7), sous la lumière solaire. L'énergie de gap diminue en raison de la formation de nouveau état énergétique d'Al au-dessous de la bande de conduction. Les nanoparticules d'Al:TiO₂ préparées à partir de (Al (NO₃)₃, 9H₂O) présentent la meilleure activité photocatalytique parmi les quatre types d'échantillons, suivies par les nanoparticules préparées avec AlCl₃, (Al₂(SO₄)₃, 18H₂O) et TiO₂ non-dopé. Ces différentes performances sont attribuées aux effets d'énergie de gap, la taille des particules, la morphologie de la surface, la structure cristalline (anatase ou rutil) et les défauts dans la matrice d'Al:TiO₂. De plus, l'augmentation de la température de 450 à 600 °C a un effet négatif sur la photoactivité d'Al:TiO₂, en raison de l'augmentation du taux de la phase rutil ainsi que la diminution de la surface spécifique, qui est attribuée à la croissance de la taille des grains.

O. Beldjebli et al. [116] ont déposé des couches minces d'Al:TiO₂ poreux sur substrat de verre par sol-gel dip-coating. Ils ont étudié l'influence du taux d'Al (1, 3, 5 et 7 at.%) sur les propriétés structurale, morphologique, optique et photocatalytique de TiO₂. Les résultats obtenus seront expliqués dans la partie deux du chapitre IV.

CHAPITRE III

Élaboration et techniques de caractérisation

Dans ce chapitre, nous exposons en premier lieu le protocole expérimental utilisé pour la synthèse des différentes couches minces de TiO₂ non dopées, Sn:TiO₂ et Al:TiO₂ par la méthode sol-gel dip-coating. Alors en second lieu, nous étalons les techniques d'investigations associées à ce travail de recherche, ainsi que le procédé expérimental consacré à la détermination de l'activité photocatalytique.

III.1 Synthèse des couches minces par trempage-tirage (dip-coating)

La réalisation des films de TiO₂ par dip-coating s'effectue en cinq principales étapes :

- 1- La préparation de la solution de TiO₂ non dopée ;
- 2- La préparation des solutions de TiO₂ dopée Sn et TiO₂ dopée Al ;
- 3- Choix et nettoyage du substrat sur lequel la couche va être déposée ;
- 4- Le dépôt de la couche par dip-coating ;
- 5- Finalement, les deux traitements thermiques : le séchage et le recuit.

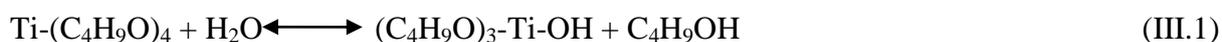
III.1.1 Préparation de la solution de TiO₂

Les différentes étapes de préparation de la solution de TiO₂ et les produits chimiques mis en jeu sont illustrés sur le schéma de la figure III.1.a.

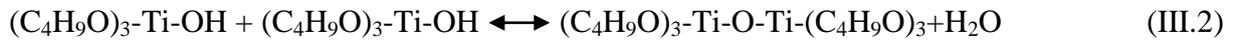
La solution de TiO₂ a été préparée par l'utilisation d'un mélange d'alkoxyde de titane le tétrabutyl-orthotitanate (Ti(C₄H₉O)₄; 99.5%, Fluka-Chemika) comme précurseur, le butanol (C₄H₉OH ; 99.5%, Reidel-de Haën) comme solvant, l'acide acétique (CH₃COOH; 99–100%, Biochem-Chemopharma) comme catalyseur avec l'ajout de l'eau distillée, pour contrôler les réactions de polymérisation [12,13]. Tous ces produits sont mélangés sous une agitation magnétique continue pendant 2 h à la température ambiante.

Le mécanisme réactionnel de polycondensation pour la formation de TiO₂ se fait en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation.

- L'hydrolyse est réalisée grâce à l'eau distillée et l'humidité de l'air de la salle de préparation à la température ambiante. Tel que, l'hydrolyse de l'alkoxyde de titane (Ti-OR), conduit à la formation de fonction titanol (Ti-OH) et d'un alcool (R-OH). Cette réaction se fait en présence de l'alcool correspondant à l'alkoxyde de titane, qui est le butanol (C₄H₉OH). Ce dernier permet aussi d'homogénéiser la solution, car l'alkoxyde n'est pas miscible dans l'eau (Eq.III.1) :



- La condensation de la molécule de titanol (Ti–OH), conduit à la création des liaisons titoxane (Ti–O–Ti). Ces liaisons Ti–O conduisent à la formation du gel (Eq.III.2 et 3) :



- Par condensations successives (polycondensation) il peut y avoir la formation de différents types de molécules : dimères (Ti–O–Ti), trimères (Ti–O–Ti–O–Ti) et oligomères linéaires (Ti–O–Ti–O–Ti–O–Ti–O–Ti)_n, qui menant à la formation de réseaux tridimensionnels de TiO₂.

Comme représenté sur la figure III.1.b, la solution de TiO₂ obtenue est homogène de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse, et elle est prête de préparer le matériau souhaité sous forme de couches minces. La solution de TiO₂ reste stable plus de 6 mois, stockée à la température ambiante en vase clos, et plus d’une année si on la conserve à 6 °C.

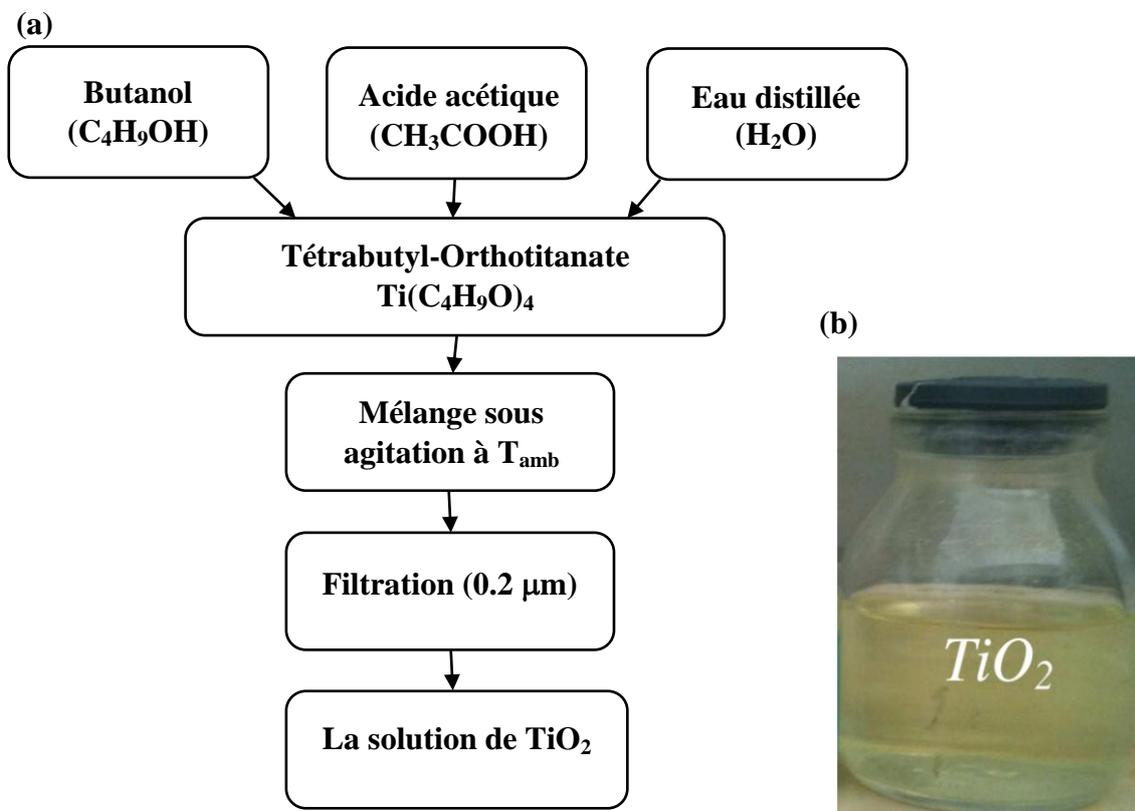


Figure III.1 : (a) Organigramme représentant les différentes étapes de préparation de la solution de TiO₂, (b) photographie de la solution de TiO₂.

III.1.2 Préparation des solutions du dopage

Une solution homogène de Sn est préparée en dissolvant le dichlorure d'étain dihydraté ($\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) dans l'eau distillée et le butanol, sous agitation pendant 30 min. Quelques gouttes d'acide acétique (CH_3COOH) sont ajoutées pour éviter la précipitation du précurseur. Quatre solutions de Sn sont préparées avec différentes concentrations pour but de doper le TiO_2 séparément selon les taux suivants : 1, 3, 5 et 7 at.% Sn. Une fois cette étape est terminée, les solutions de Sn: TiO_2 obtenues sont mises en agitation pendant 2 h à température ambiante. Dans notre cas, l'ajout de 7 at.% Sn mène rapidement à la gélification de la solution de TiO_2 , ce qui fait que la solution de 7 at.% Sn: TiO_2 ne peut pas être utilisée pour déposer des couches minces.

De l'autre côté, la synthèse de la solution d'Al: TiO_2 avec différentes taux du dopage (1, 3, 5 et 7 at.% Al) se fait de la même façon que celle utilisée pour la solution de Sn: TiO_2 , il suffit de remplacer le dichlorure d'étain dihydraté ($\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) par l'acétate d'aluminium ($\text{C}_4\text{H}_7\text{AlO}_5$) comme source des ions d' Al^{3+} . Finalement, après filtration (filtre 0.2 μm), les solutions de Sn: TiO_2 et d'Al: TiO_2 sont prêtes à déposer sur le substrat souhaité.

III.1.3 Choix et nettoyage des substrats

La qualité du film déposé étant fortement dépendante du type du substrat utilisé. Le choix de ce dernier se fait selon l'application voulu des films : guide d'onde, cellule solaire, photocatalyse.... Pour assurer le bon fonctionnement des films déposés, ce substrat doit permettre une bonne adhérence de la couche, sa température de ramollissement doit être supérieure à la température de traitement thermique et son coefficient de dilatation thermique doit être compatible avec celui du matériau déposé afin de limiter les effets des contraintes lors du recuit. Les substrats choisis pour notre étude sont des lames de verre et des substrats de silicium mono-cristallin d'orientation (100).

III.1.3.1 Substrats de verre

Ces substrats sont des lames de verre ordinaire ($76 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$) avec un indice de réfraction $n = 1.513$ pour une longueur d'onde incidente $\lambda = 632.8 \text{ nm}$. Ce verre est, non seulement, intéressant du point de vue économique, mais il permet aussi de réaliser une bonne caractérisation optique et photocatalytiques des couches minces en raison de leur transparence dans la région UV et visible.

III.1.3.2 Substrats de silicium

Afin d'améliorer les propriétés morphologique, structurales et optiques des films nous avons effectué un recuit à des hautes températures de 600, 800 et 1000 °C. Dans ce cas, l'utilisation des substrats de verre est limitée, car leur température de ramollissement est environ de 600 °C, ce qui détruit les couches minces de TiO₂, et pour cette raison nous utilisons des substrats de silicium Si (100).

III.1.3.3 Nettoyage des substrats

Pour assurer une bonne adhérence du film déposé, avec une épaisseur uniforme sur la totalité de la surface de substrat, ce dernier doit être dépourvu de graisse, de rayures et d'aspérités. D'autre part, la présence de ces contaminants peut empêcher la croissance des grains pendant le dépôt du film ce qui à modifiée ou à détériorée ses propriétés. Les étapes de nettoyage de la surface des substrats de verre sont comme suit :

- Lavage avec un détergeant ;
- Rinçage à l'eau distillée ;
- Rinçage pendant 15 min dans un bain de méthanol activé aux ultrasons ;
- Rinçage à l'eau distillée pendant 15min dans le bain à ultrasons ;
- Séchage des substrats à l'aide d'un séchoir et au papier optique.

Pour les substrats de Si (100), le procédé de nettoyage se fait selon le protocole suivant :

- Rinçage pendant 3 min avec l'd'acide fluorhydrique (HF dilué 10%), pour éliminer la couche d'oxyde juste avant chaque utilisation ;
- Rinçage à l'eau distillée puis le sécher à l'aide d'un séchoir et au papier optique.

Une fois ce processus achevé, nos substrats de verre et de Si (100), seront prêts pour le dépôt des films de TiO₂.

III.1.4 Dépôt des couches minces par la méthode trempage-tirage (dip-coating)

Les conditions de préparation des couches minces de TiO₂ dans un procédé sol-gel influencent grandement les propriétés, ainsi que les applications de ces couches. Dans ce travail, nous avons fixé certains paramètres et nous en avons fait varier d'autres tels que : le nombre du trempage (2, 4 et 6), la nature et le taux du dopage (Sn et Al), la température de recuit et le type du substrat (verre et Si (100)) (voire le tableau III.1).

Tableau III.1 : Différents paramètres de dépôt de nos échantillons.

Paramètres de dépôt de TiO₂	Conditions de dépôt
Vitesse de tirage	0.6 cm.s ⁻¹
Température de la salle	25 °C
Taux d'humidité de la salle	35 %
Température de séchage	100 °C /10 min
Type et taux du dopage	Sn : 1, 3 et 5 at.%
	Al : 1, 3, 5 et 7 at.%
Nombre de trempages	2, 4 et 6
Type du substrat	Verre et Si (100)
Température de recuit pendant 2 h à l'aire libre	450 et 500 °C pour TiO ₂ /Verre
	600, 800 et 1000 °C pour TiO ₂ /Si (100)

Le dépôt des couches minces de TiO₂ sur le substrat est réalisé grâce à un dispositif de dip-coating réalisé par notre équipe d'Opto-Céramique (figure III.2). Le substrat est soigneusement placé perpendiculaire au-dessus de la solution de dépôt contenue dans un récipient de téflon. On fait descendre alors le substrat à une vitesse choisie grâce à un réglage approprié du potentiomètre pilotant le moteur. Une fois le substrat immergé, on le laisse pendant 5 min afin de stabiliser la surface de la solution, puis on le remonte avec la vitesse constante de 0.6 cm.s⁻¹. La stabilité de la surface du sol est primordiale pour éviter la formation de stries sur l'échantillon, qui sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes à la surface du liquide. On laisse le substrat recouvert immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. La couche se forme sur les deux faces du substrat lors du tirage de l'échantillon. Ensuite, cet échantillon subit un séchage à 100 °C pendant 10 min.

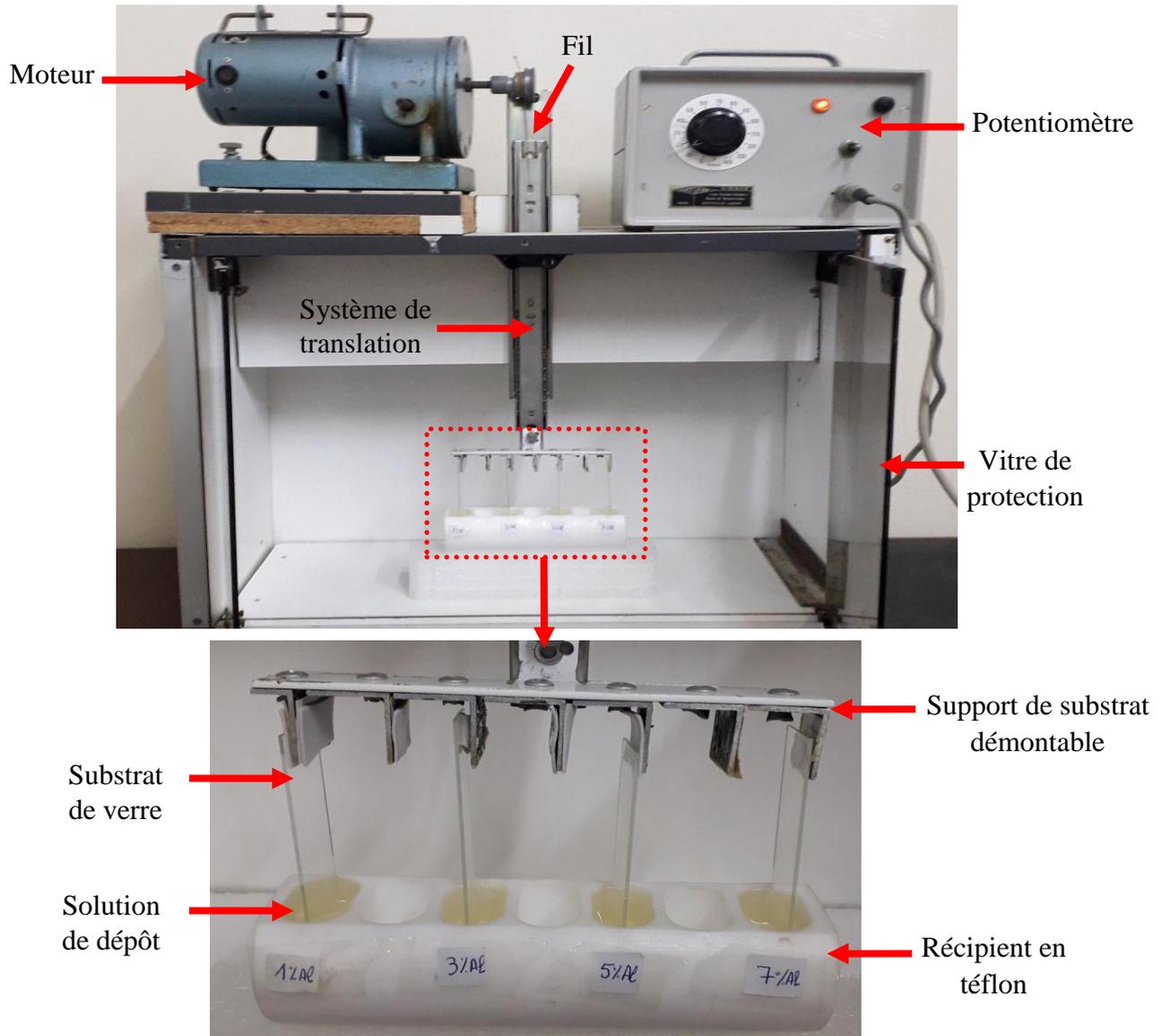


Figure III.2 : Dispositif de dépôt des couches minces par la technique dip-coating.

III.1.5 Traitement thermique

- **Séchage :** Dans notre étude, après chaque dépôt, le séchage de la couche élaborée s'effectue à 100 °C pendant 10 min. Et après avoir attendu quelques minutes pour que l'échantillon se refroidisse, le cycle (trempage-tirage + séchage) est répété plusieurs fois (2, 4 et 6 fois), pour obtenir des différentes épaisseurs. Finalement, lorsque le séchage terminé, l'échantillon subit un recuit à une température donnée.
- **Recuit :** Dans ce travail, le recuit est réalisé à l'air libre, pendant 2 h, aux différentes températures : de 450 et 500 °C pour les films déposés sur verre et de 600, 800 et 1000 °C pour les films déposés sur Si (100).

L'organigramme de la figure III.3 illustre les différentes étapes à suivre pour la préparation des couches minces de TiO_2 , $\text{Sn}:\text{TiO}_2$ et $\text{Al}:\text{TiO}_2$. De plus, un exemple de quelques couches minces obtenues est présenté sur la figure III.4.

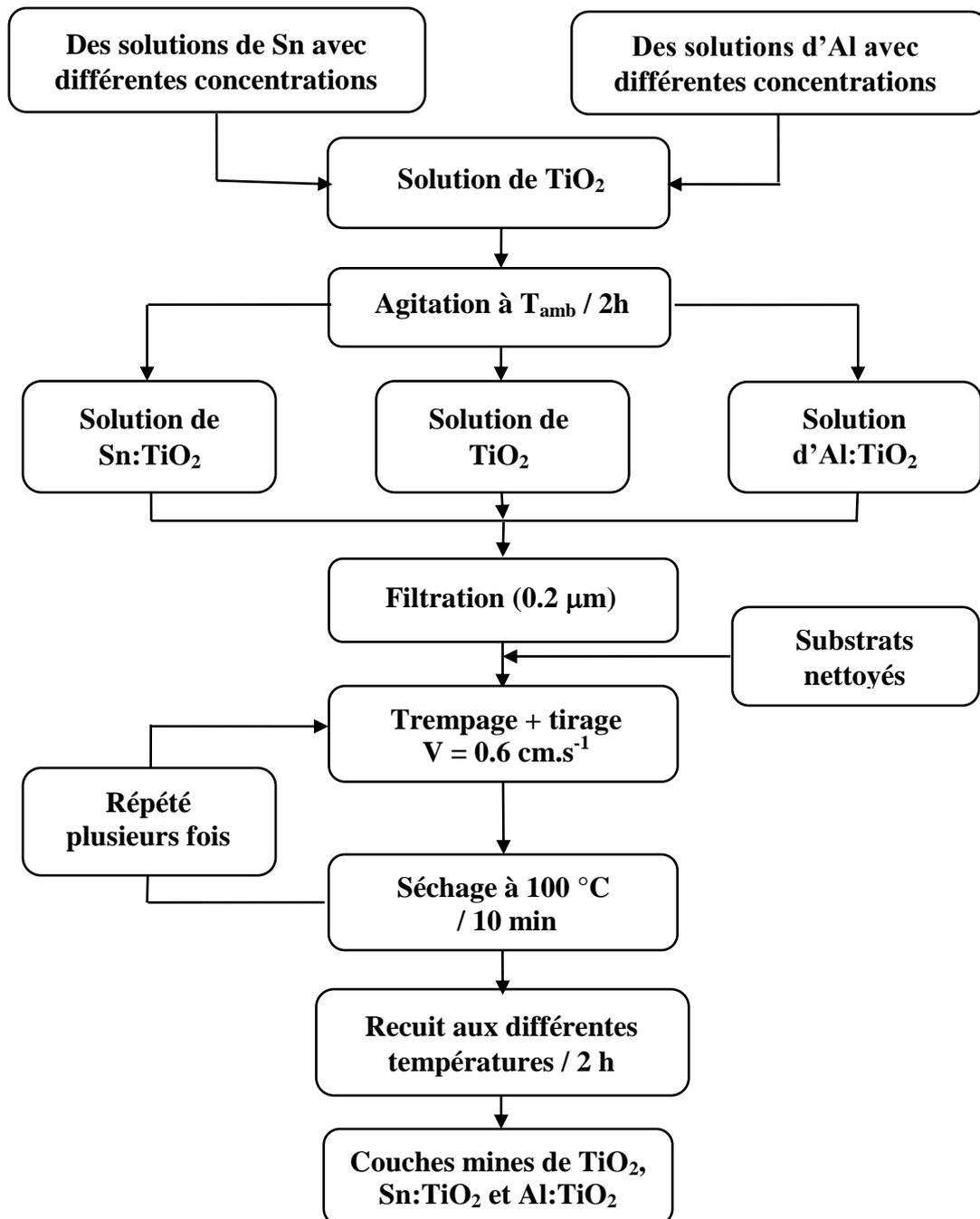


Figure III.3 : Organigramme représentant les différentes étapes de préparations des couches minces de TiO_2 , $\text{Sn}:\text{TiO}_2$ et $\text{Al}:\text{TiO}_2$ par sol-gel dip-coating.

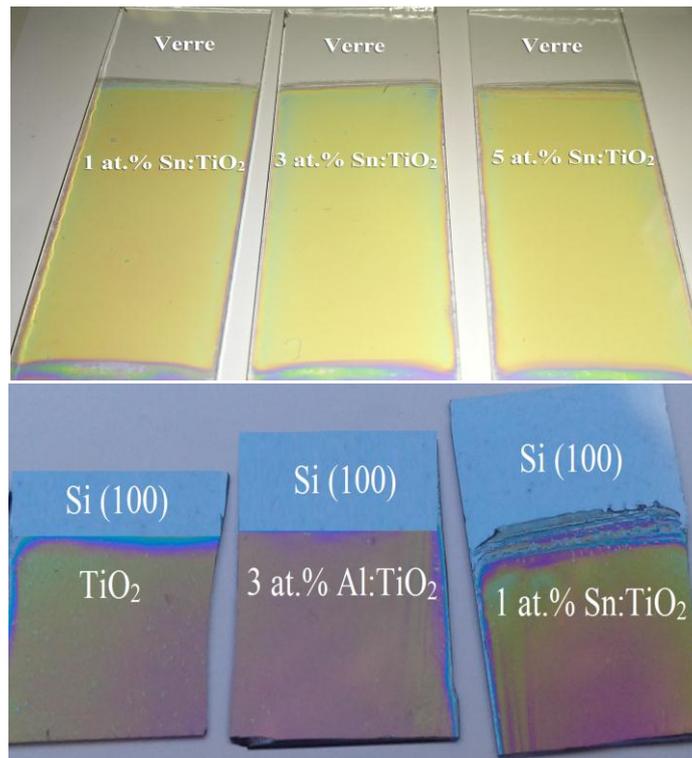


Figure III.4 : Couches minces de TiO₂ synthésées par la voie sol-gel dip-coating.

III.2 Techniques de caractérisation

Dans ce qui suit, nous allons donner, une brève description de principes de fonctionnement des techniques utilisées dans ce travail de thèse.

III.2.1 Diffraction des Rayons X

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet d'identifier la phase cristalline, la taille et l'orientation des cristallites, la mesure des contraintes internes et les paramètres de maille. Son principe repose sur la mesure de l'intensité d'un rayonnement X diffracté par les différentes familles de plans réticulaires du matériau cristallisé (figure III.5), celle-ci étant maximale lorsque la loi de Bragg est satisfaite [116] :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda \quad (\text{III.4})$$

Où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire associée à la famille de plans (hkl), θ est l'angle de diffraction, λ est la longueur d'onde des rayons X employés, et n est l'ordre de diffraction.

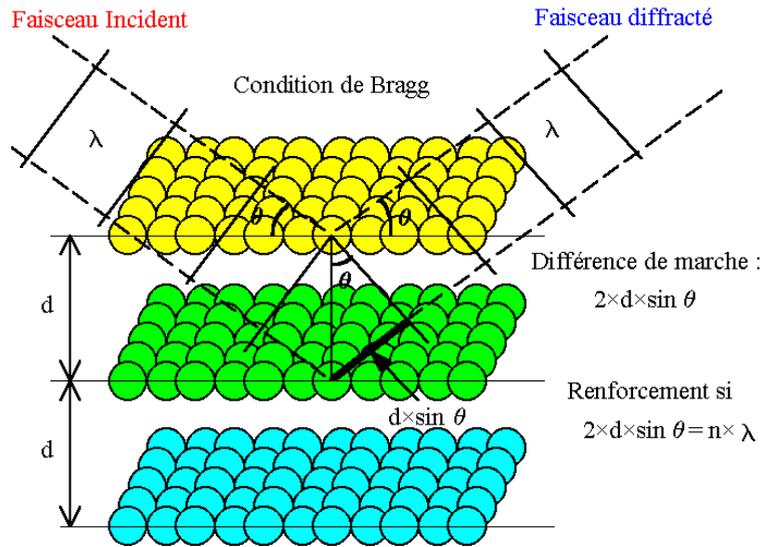


Figure III.5 : Représentation schématique de la loi de Bragg [118].

Pour les deux séries de Sn:TiO₂/Verre recuites à 450 et à 500 °C, la structure cristalline a été déterminée à l'aide d'un diffractomètre en mode θ -2 θ de la marque Philips X-Pert Pro, au sein de laboratoire de Cristallographie à l'Université Frères Mentouri, Constantine 1. Les spectres ont été enregistrés sur l'intervalle $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ avec une anticathode de Cuivre ($I = 40 \text{ mA}$, $V = 45 \text{ kV}$ et $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54060 \text{ \AA}$), un pas de 0.013° , et un temps de 24 sec par pas.

Alors que les échantillons de TiO₂/Si(100), Sn:TiO₂/Si(100), Al:TiO₂/Verre et Al:TiO₂/Si(100) ont été caractérisés par un diffractomètre en mode rasante de la marque Siemens D5000, au sein de Laboratoire des Microstructure et Défauts dans les Matériaux (LMDM) à l'Université Frères Mentouri, Constantine 1. Les spectres de diffraction ont été enregistrés avec une anticathode de Cuivre ($I = 30 \text{ mA}$, $V = 40 \text{ KV}$, $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54060 \text{ \AA}$). Le balayage a été effectué dans la plage angulaire $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ avec un pas de déplacement $0.05^\circ/\text{s}$ et l'angle d'incidence est $\theta = 0.5^\circ$.

III.2.2 Spectroscopie Raman

L'utilisation de la spectroscopie Raman dans l'analyse des différents états de la matière permet l'identification des phases cristallines ou de composés chimiques ainsi que le type de liaison et la détermination de la structure moléculaire.

La spectroscopie Raman est une technique vibratoire basée sur le phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est exposée à une radiation

électromagnétique, de fréquence ν_0 , une partie de la lumière est absorbée et l'autre partie est diffusée [119] :

- Soit à la même fréquence que la radiation incidente, c'est le cas de la diffusion Rayleigh ou diffusion élastique ;
- Soit à une fréquence différente, c'est le cas de la diffusion Raman ou diffusion inélastique.

La figure III.6.a ci-dessous illustre les deux mécanismes de diffusion Raman pour deux niveaux d'énergie séparés par une énergie ($h\nu$). On parle de la diffusion Stokes : si la fréquence (ν_{diff}) du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident (ν_0). On parle de la diffusion anti-Stokes : si la fréquence (ν_{diff}) du photon diffusé est supérieure à celle du photon incident (ν_0).

Tout au long de ce travail, les analyses Raman ont été effectuées au sein de laboratoire de Céramiques de l'Université Frères Mentouri, Constantine 1, à l'aide d'un spectromètre Raman BRUKKER SENTERRA R200L. L'appareil est équipé avec un détecteur CCD et d'un microscope optique Olympus série BX, et l'excitation a été réalisée avec une source laser Ar d'une longueur d'onde de 532 nm. La figure III.6.b, illustre un schéma descriptif représentant les différents composants d'un spectromètre Raman.

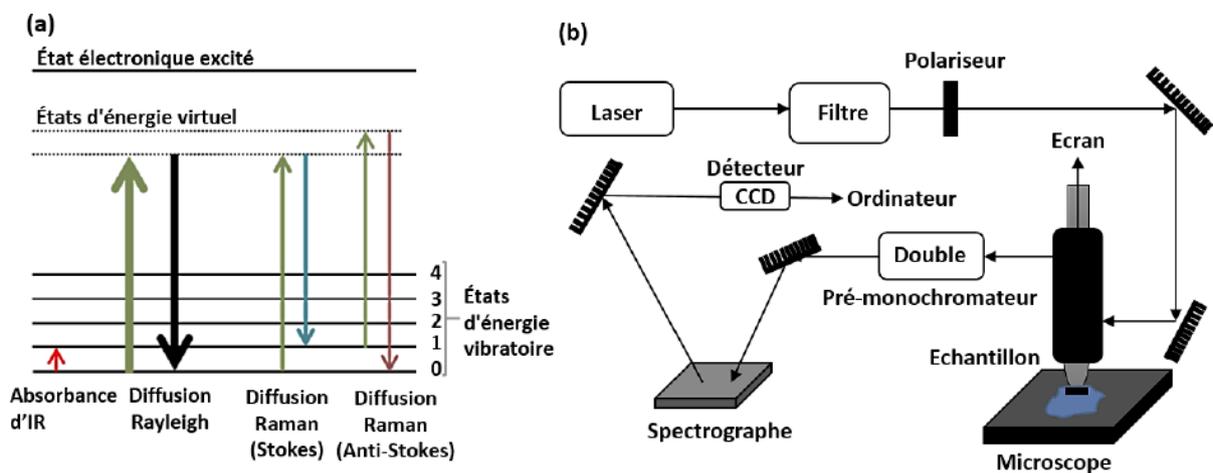


Figure III.6 : (a) Illustration des mécanismes de la diffusion Raman, (b) schéma du principe de spectroscopie Raman [120].

III.2.3 Microscopie à force atomique (AFM)

La morphologie et la rugosité de surface des couches minces, ont été caractérisées par microscope à force atomique (AFM).

Le principe de cette technique repose sur l'utilisation des différentes forces d'interaction entre les atomes d'une pointe et les atomes de la surface de l'échantillon [121]. La variation de ces forces engendre un mouvement de la pointe, cette dernière étant fixée à l'extrémité d'un bras de levier "cantilever". Ce mouvement est enregistré en utilisant un faisceau laser focalisé à l'extrémité du cantilever, et verticale à la pointe « tip », et réfléchi sur un détecteur de position constitué d'un système de photodiodes. La pointe montée sur son cantilever est solidaire d'un dispositif de déplacement utilisant des transducteurs piézoélectriques. Elle peut ainsi être positionnée et déplacée dans le plan de l'échantillon (x, y) ou perpendiculairement à celui-ci (z), le tout avec une précision allant jusqu'à l'échelle atomique. Finalement, le fichier des ces positions permet de donner des images de la surface des échantillons. Le traitement des images permettent aussi de déterminer la rugosité des surfaces, laquelle s'exprime notamment par la rugosité moyenne RMS (Root Mean Square). Le principe de fonctionnement de l'AFM est montré sur la figure III.7 ci- après.

Les images AFM des films ont été réalisées par deux appareils en mode contact : un AFM de type A.P.E-A100 au sein du Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux (LCAM) de l'Université Larbi Ben M'hidi, Oum El-Bouaghi. Alor que le deuxième, c'est un AFM de type MFP-3D Asylum Research, au niveau du Laboratoire de Chimie-Ingénierie des Matériaux et Nanostructures (LCIMN), de l'Université Ferhat Abbas, Sétif 1.

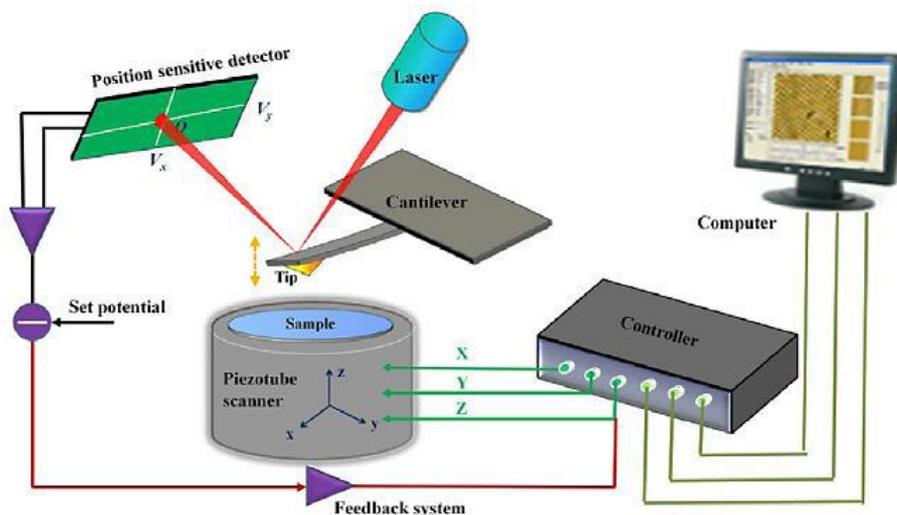


Figure III.7 : Schéma du principe de base de l'AFM [122].

III.2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de la surface à analyser, d'estimer parfois les tailles et les formes des grains qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de la couche mince par une vue latérale.

Son principe est basé sur l'interaction électrons-matière [123]. Dans une enceinte maintenue sous vide, un faisceau d'électrons produit par un filament de tungstène, est dirigé puis focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un système constitué d'un ensemble de lentilles magnétiques et une bobine de balayage (ou de déflexion) déplace le faisceau sur la surface de l'échantillon. Les électrons accélérés portent des quantités importantes d'énergie cinétique, et cette énergie est dissipée sous la forme de différents signaux produits par des interactions électrostatiques lorsque les électrons incidents sont décélérés dans l'échantillon solide. Ces signaux comprennent des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons diffractés rétrodiffusés et les photons et la lumière visible. Les électrons secondaires sont les plus utiles pour montrer la morphologie et la topographie de l'échantillon. Ces électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis par un détecteur qui transmet un signal à un écran cathodique (ou écran vidéo). La figure III.8 illustre le principe de fonctionnement du MEB.

La morphologie et l'état de surface des couches minces de $\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$, $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$ et $\text{Al}:\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$ ont été observées à l'aide d'un MEB de type Jeol JSM-7001F à l'Université de Dicle, Turquie. Alors que, celles de $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$ ont été observées par un MEB de type TESCAN VEGA TS 5130 MM au Laboratoire des Microstructure et Défauts dans les Matériaux (LMDM) de l'Université Frères Mentouri, Constantine 1.

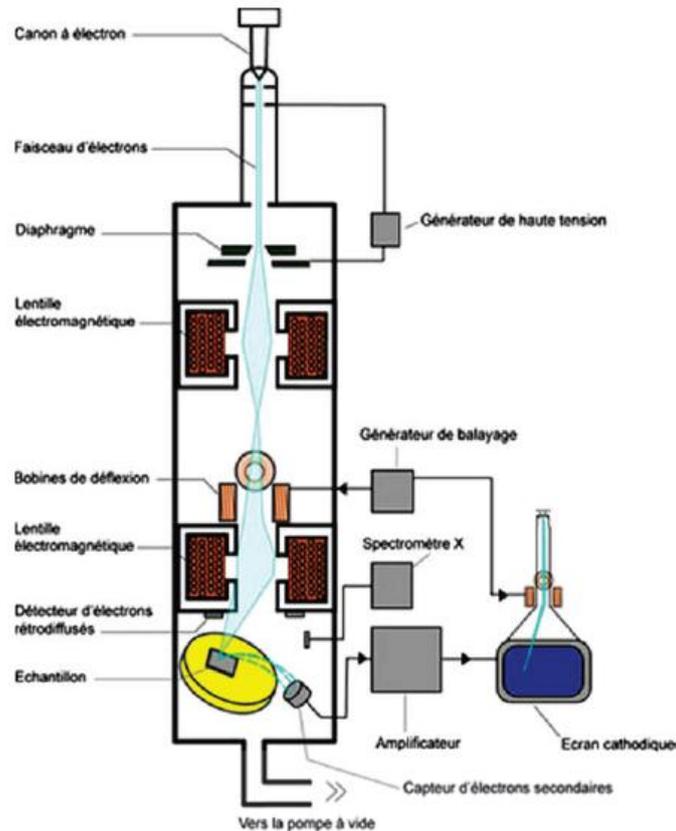


Figure III.8 : Schéma du microscope électronique à balayage [124].

III.2.5 Spectrométrie photoélectronique des rayons X (XPS)

La technique XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) permet l'analyse élémentaire qualitative et semi-quantitative de tous les éléments présents en proche surface (1-12 nm) dans un échantillon donné, excepté l'hydrogène et l'hélium. Cette technique mesure l'énergie cinétique des photoélectrons émis par des atomes soumis à l'irradiation de photons X monochromatiques. Le traitement de ces données permet d'accéder aux énergies de liaison des électrons de cœur et donc au diagramme des niveaux d'énergie qui est spécifique à chaque atome et à son degré d'oxydation, ainsi qu'à son environnement chimique [24]. La figure III.9 illustre l'essentielle des composants d'un spectromètre XPS.

Dans notre étude l'analyse XPS du film de 3 at.% Al:TiO₂/Verre, a été effectuée au niveau du laboratoire de l'Institut d'Electronique, Microélectronique et Nanotechnologie (IEMN) de l'Université de Lille, France, par un spectromètre ESCALAB 220 XL équipé d'une source de rayons X monochromatique Al-K α dont l'énergie cinétique correspond à 1486.6 eV.

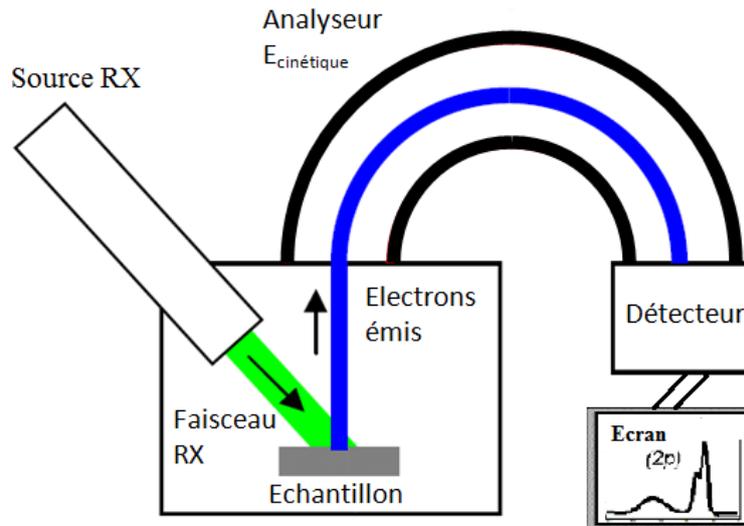


Figure III.9 : Schéma du principe de spectrométrie photoélectronique des rayons X [125].

III.2.6 Spectrométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV/Vis a été utilisée pour mesurer la transmittance (T %), et la réflectance (R %) des couches minces de TiO₂ déposées sur des substrats de verre et de Si(100), respectivement. Cette technique nous permet de déduire l'indice de réfraction n , l'épaisseur de la couche par la méthode de double enveloppe et la largeur de la bande interdite. Elle a également été utilisée pour le suivi du coefficient d'absorption (α) des réactions de photocatalyse en solution.

Comme le montre sur la figure III.10, le spectrophotomètre à double faisceau se compose principalement de deux lampes comme une source lumineuse. Il est muni d'un monochromateur pour la sélection d'une longueur d'onde donnée, est composé de deux fentes (entrée et sortie) et d'un dispositif de dispersion, un photomètre pour séparer la lumière monochromatique en deux faisceaux. Une cellule de mesure qui contient les échantillons à analyser (couches mince ou solution) et la référence, aussi un photodétecteur mesurant l'intensité lumineuse après son passage à travers la cellule de mesure. Ce dispositif possède aussi un logiciel pour le traitement de signal [126]. Les données sont généralement tracées comme une extinction en fonction de la longueur d'onde.

Dans le cadre de ce travail, les spectres d'UV-Visible des couches minces ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU (UV 3101 PC), au sein du laboratoire de Céramiques de l'Université Frères Mentouri, Constantine 1.

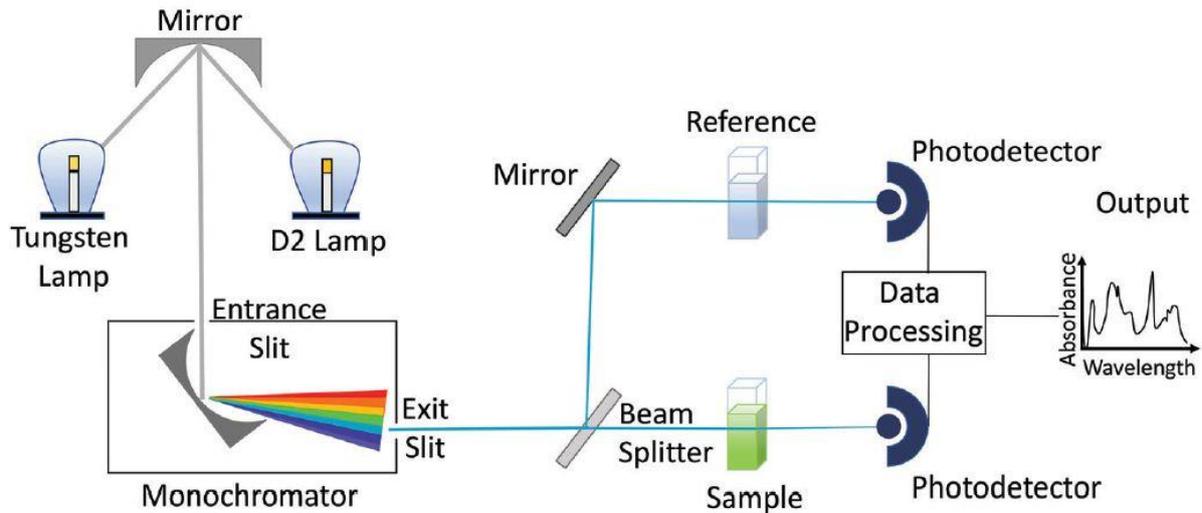


Figure III.10 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [127].

III.2.7 Photoluminescence (PL)

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une méthode non destructive, employée pour déterminer les propriétés semi-conductrices des couches minces tels que : la largeur de bande interdite, les niveaux d'impuretés et les mécanismes de séparation et de recombinaison des porteurs de charges (électron-trou) dans le matériau [72]. Au cours de ces travaux de thèse, on s'intéresse à la compréhension de la séparation et la recombinaison des paires (e^-/t^+), afin de les relier à l'activité photocatalytique du film. La figure III.11 présente les composants d'un spectromètre PL.

Dans cette technique, les photons incidents de la source laser sont dirigés vers la surface du matériau étudié avec une énergie plus élevée que son énergie du gap (figure III.11). Les photons absorbés créent des paires électrons-trous dans le semi-conducteur. Quand l'électron se recombine avec le trou, il y a émission des photons qui composent le spectre de photoluminescence. Les différents pics composant ce spectre reflètent les différents niveaux d'énergie quantique de transitions autorisées dans le matériau.

Les analyses PL de nos films ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre HORIBA équipé d'une source laser He-Cd dont la longueur d'onde est à 325 nm. L'émission a été détectée dans la région 200-870 nm à l'aide d'un détecteur de Hamamatsu refroidi.

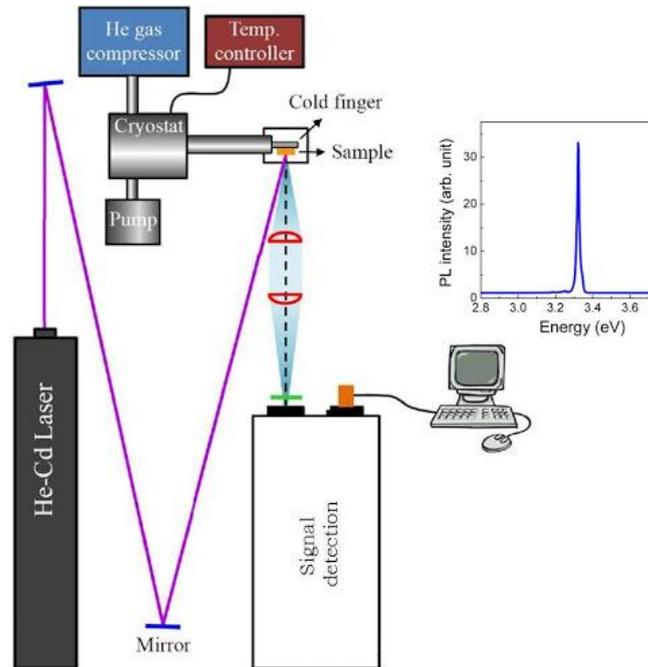


Figure III.11 : Schéma de base d'un montage de spectroscopie de photoluminescence [128].

III.2.8 Tests photocatalytique

Dans le cadre de cette étude, les propriétés photocatalytiques des couches minces synthétisées ont été estimées par le suivi de la dégradation de la Rhodamine B (RhB) en solution aqueuse, en fonction du temps d'irradiation (UV ou visible). Dans cette partie, les composants du système photocatalytique ainsi que le protocole utilisé seront détaillés.

III.2.8.1 Polluant organique examiné en solution : la Rhodamine B (RhB)

La Rhodamine B (RhB) dont la formule chimique et le spectre d'absorption sont illustrés sur la figure III.12.a, est un colorant d'apparence poudre rouge largement utilisé dans le monde du textile grâce à sa forte stabilité pour teindre les tissus tels que la laine et la soie, et également pour teindre le papier, le cuir, le bois et des encres. La présence de ces substances dans les rejets des eaux usées industrielles présente un problème potentiellement grave pour l'environnement, car cet colorant qui a fait l'objet de plusieurs recherches est non biodégradable, très toxique, fortement cancérigène et neurotoxique [116,129,130].

Pour toutes les manipulations, le suivi d'absorption de la solution de RhB a été fixé à 554 nm puisque à cette longueur d'onde, on obtient le pic responsable de la coloration rose de la solution.

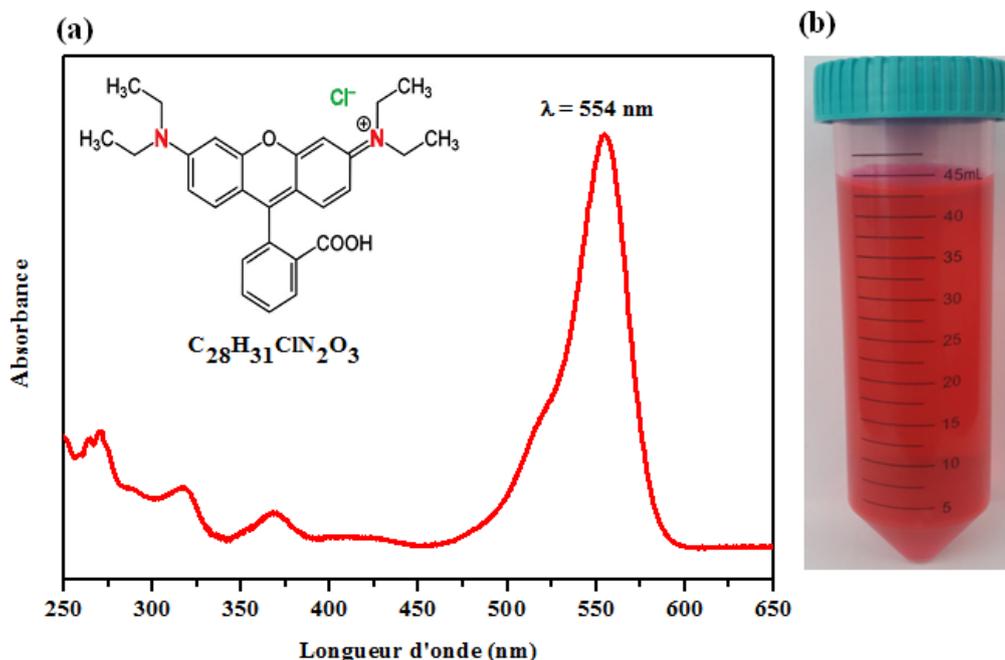


Figure III.12 : (a) Spectre d'absorption du Rhodamine B (insérée) sa structure chimique, (b) la solution de RhB.

III.2.8.2 Dispositif expérimental utilisé

Les tests photocatalytiques de nos films ont été réalisés au laboratoire de Céramiques à l'Université Frères Mentouri, Constantine 1. Le montage expérimental utilisé est illustré à la figure III.13, il est constitué de :

- 1- Une lampe UV (Philips HPN) de 125 W, avec une radiation principale à 365 nm, ce qui correspond à une énergie de l'ordre de 3.4 eV. Cette énergie est supérieure à la largeur de la bande interdite de nos films. Elle permettra donc d'activer le TiO_2 par génération de paires électron-trou. Son intensité peut être ajustée en jouant sur la distance entre la lampe et l'échantillon, dans notre cas cette distance est fixée à 7 cm.
- 2- Une lampe émettrice dans le domaine visible (Lumilux Cool White de Philips-52 W, 4000 K) pour tester les films déposés sur Si (100).
- 3- Une cuve en verre de volume 50 ml, qui contient la solution du polluant (30 ml) à décomposer/décolorer. L'échantillon est orienté de telle façon que la face sur laquelle se trouve le dépôt de TiO_2 soit dirigée vers la lampe.
- 4- Un agitateur et un barreau aimanté pour homogénéiser la solution à dégrader durant l'exposition UV ou visible.

- 5- L'ensemble du cuve/agitateur/lampe se trouve dans une boîte noire pour protéger l'expérimentateur du rayonnement UV.

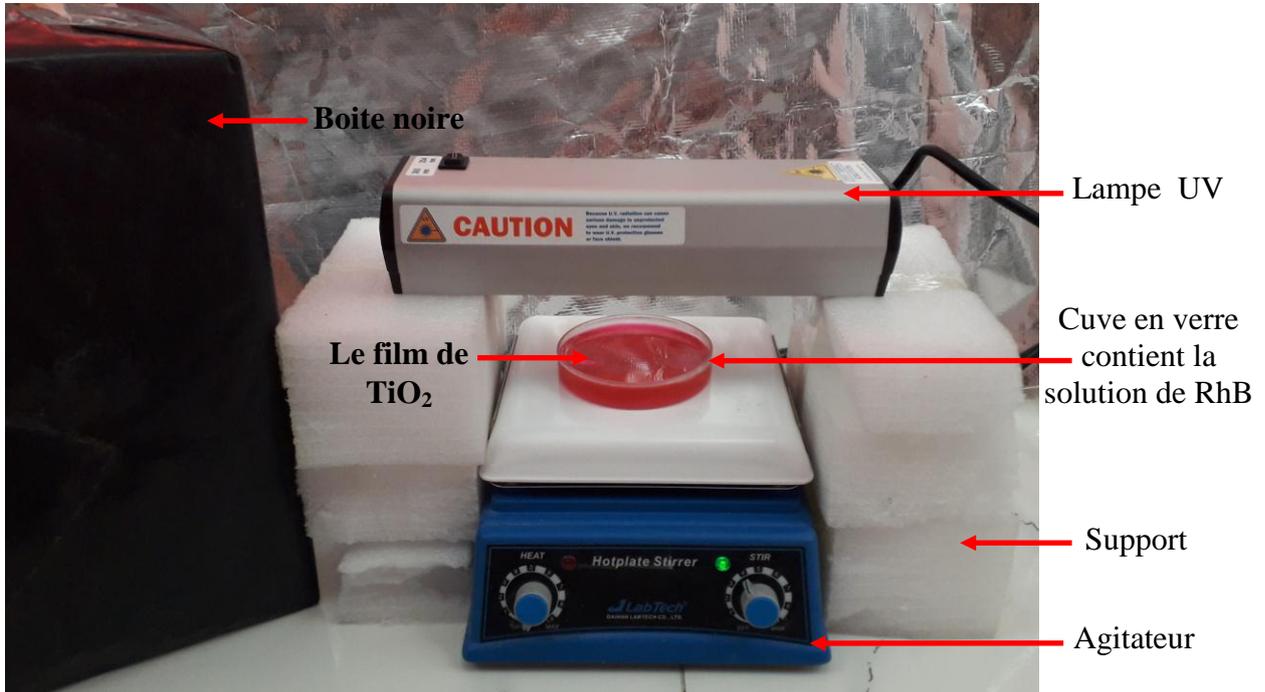


Figure III.13 : Image photographique montre le montage expérimental d'évaluation photocatalytique des films de TiO_2 .

III.2.8.3 Protocole expérimental

Le film à tester est introduit dans la cuve en verre suivi d'un ajout d'un volume de 30 ml de la solution de RhB d'une concentration initiale $C_0 = 10^{-5}$ M.

Tout d'abord, une étape d'adsorption des molécules du polluant RhB en solution à la surface du film est réalisée. Elle consiste en une agitation du mélange (RhB + catalyseur) à l'obscurité pendant 5 h pour atteindre l'équilibre d'adsorption du polluant. Dans notre étude, l'adsorption de tous les échantillons est négligeable. En suit, l'irradiation par la lampe (UV ou visible) est enclenchée et le suivi de la dégradation photocatalytique est commencé en effectuant des prélèvements à des temps réguliers. Généralement, pour chaque mesure, un volume de 3 ml est prélevé, après chaque 60 min d'irradiation. L'absorbance de la solution aqueuse est ensuite mesurée par la spectroscopie UV-Visible, et les spectres obtenus sont utilisés pour calculer la concentration résiduelle de RhB et présenter la cinétique de dégradation en utilisant le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

CHAPITRE IV

Résultats expérimentaux & Discussions

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'effet des paramètres de synthèse sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et photocatalytiques des couches minces de TiO_2 , $\text{Sn}:\text{TiO}_2$ et d' $\text{Al}:\text{TiO}_2$ élaborées par la méthode sol-gel dip-coating. Il se subdivise en deux parties, la première partie prend en considération l'étude des propriétés des films de $\text{Sn}:\text{TiO}_2$, tandis que la seconde partie aborde celle des films d' $\text{Al}:\text{TiO}_2$.

Partie 1 : Couches minces de TiO_2 dopées à l'étain ($\text{Sn}:\text{TiO}_2$)

De même, cette première partie est scindée en deux parties, la première est consacrée aux propriétés des films de TiO_2 et $\text{Sn}:\text{TiO}_2$ déposés sur du verre et la seconde concerne celles des films de TiO_2 et $\text{Sn}:\text{TiO}_2$ déposés sur Si (100). Elle prend en considération l'influence :

- 1** - Du taux du dopant Sn (1, 3 et 5 at.%) sur la viscosité de la solution de TiO_2 , en fonction du temps ;
- 2** - Du nombre de trempages (2, 4 et 6), et plus particulièrement, la température de recuit (450 et 500 °C) et le taux du Sn (1, 3 et 5 at.%) sur les différentes propriétés des films de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ et $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$;
- 3** - Des hautes températures de recuit (600, 800 et 1000 °C) sur les propriétés des films de $\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$ et 1 at.% $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$.

Partie 1.1 Cas des couches minces de $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$, traitées aux basses températures

IV.1.1.1 Influence du taux du dopant Sn sur la viscosité de la solution de TiO_2

Afin de suivre la stabilité des solutions de dépôt et l'effet de l'ajout du Sn sur la viscosité de la solution de TiO_2 , nous avons mesurée leur viscosité à température ambiante pendant un temps de 21 jours, par un viscosimètre. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.1.

D'après ce tableau, nous constatons que la viscosité de la solution de TiO_2 augmente d'une façon significative en fonction du taux du Sn et du temps. Cette évolution s'explique par l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation qui forment le réseau minéral en fonction de l'ajout de la solution du dopant Sn, et conduisent ainsi à la gélification rapide des sols de $\text{Sn}:\text{TiO}_2$ en fonction du temps, par rapport au sol de TiO_2 non dopé.

Tableau IV.1 : Variation de la viscosité (η) de la solution de TiO_2 en fonction du taux du dopant Sn et du temps.

L'âge de la solution	Viscosité (η) en (mPa.s)			
	TiO_2	1 at.% Sn: TiO_2	3 at.% Sn: TiO_2	5 at.% Sn: TiO_2
1 jour	10.08	10.42	10.65	10.73
7 jours	18.22	22.20	58	72.15
14 jours	57	83.11	96.35	107
21 jours	82.46	109	132.40	183

Après 5 mois de vieillissement des solutions de Sn: TiO_2 à température ambiante, nous observons le début de formation du gel, alors que dans la solution de TiO_2 non dopée, le gel apparaisse après 8 mois. Au bout d'une année, nous constatons que les solutions dopées et non dopées se transforment en xérogels. La figure IV.1 illustre un exemple des gels et des xérogels de TiO_2 et 5at.% Sn: TiO_2 obtenus.



Figure IV.1 : Photos des gels et des xérogels de TiO_2 et 5 at.% Sn: TiO_2 .

IV.1.1.2 Influence du nombre de trempages

La première série de dépôt est destinée à l'étude de l'effet du nombre de trempages sur la cristallinité du film de 1 at.% Sn: TiO_2 /Verre. En effet, trois différents nombres de trempages ont été utilisés à savoir 2, 4 et 6 trempages. Tous les échantillons, ainsi déposés ayant subi un recuit à 450 °C pendant 2 h.

La figure IV.2 montre les diagrammes de DRX des films de 1 at.% Sn:TiO₂/Verre, ayant subi un recuit à 450 °C, et pour différents nombre de trempages. Ces diagrammes montrent que les trois films se cristallisent dans la phase anatase de TiO₂. Ils montrent la présence d'un pic intense situé à 25.38° et d'un autre pic de faible intensité situé à 62.80°, correspondent aux plans respectifs (101) et (211). Quand le nombre de trempages augmente à 4 et à 6, on note l'apparition d'un nouveau pic à la position 48.12°, correspondant au plan (200).

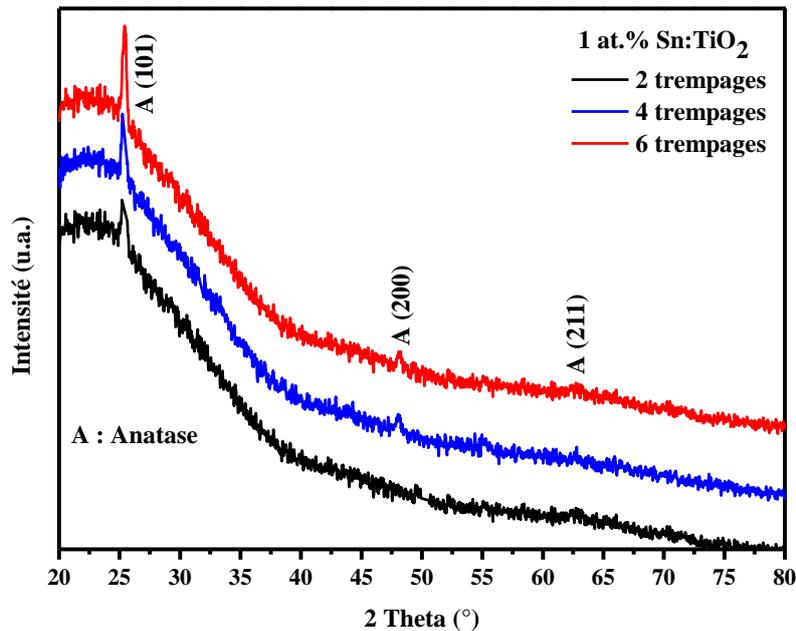


Figure IV.2 : Diagrammes de DRX des films de 1 at.% Sn:TiO₂/Verre traités à 450 °C pendant 2 h, pour différents nombres de trempages.

De plus, l'élévation du nombre de trempages intensifie le pic (101) de l'anatase et provoque la diminution de sa largeur à mi-hauteur, cette variation est attribuée à la croissance de la cristallinité et la taille des cristallites, respectivement. L'accroissement de ces derniers est dû à l'augmentation de la quantité de la matière qui permet une agglomération de plus en plus importante des cristallites. D'autre part, aucun changement des positions des pics n'a été remarqué, ce qui indique que le nombre de trempages n'a pas d'effet sur les paramètres de maille cristalline de TiO₂.

A partir de cette étude, on peut noter que 6 trempages conduisent à la meilleure cristallinité du film de 1 at.% Sn:TiO₂/Verre par rapport aux 2 et 4 trempages.

IV.1.1.3 Influence du taux du dopant Sn et la température de recuit

Dans ces deux séries, le nombre de trempages est fixé à 6, et on a varié que le taux de Sn (0, 1, 3 et 5 at.%) ainsi que la température de recuit (450 et 500 °C, pendant 2h). Les propriétés structurales, morphologiques, optiques et photocatalytiques des films seront étudiées.

IV.1.1.3.1 Caractérisation structurale

IV.1.1.3.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'influence du taux de Sn et la température de recuit est représentée dans la figure IV.3.(a et b).

La figure IV.3.a illustre les diagrammes de DRX des films de TiO₂ et Sn:TiO₂ traités à 450 °C. Le diagramme du film TiO₂ non dopé affiche la présence d'un seul plan (101) de la phase anatase. Cependant, les films de Sn:TiO₂ montrent la présence de deux autres plans (200) et (211) de très faible intensités de la phase anatase selon la fiche (JCPDS 21-1272). Quand le taux de Sn augmente à 3 et à 5 at.%, on note l'apparition d'un nouveau pic de faible intensité à la position 32.50°, correspondant au plan (200) de la phase brookite selon la fiche (JCPDS 29-1360). Il est constaté que l'intensité du plan (101) de l'anatase diminue avec le taux de Sn, traduisant la réduction du taux de cristallinité de l'anatase. Un résultat similaire a été signalé par Vazquez et al. [108], pour la poudre de Sn:TiO₂ (Sn = 0, 0.1, 0.5, 1, 3 et 5 mol.%) préparé par sol-gel et recuite à 400 °C pendant 4 h. Ils ont trouvé que le TiO₂ non dopé se cristallise sous la phase anatase, tandis que tous les poudres de Sn:TiO₂ se cristallisent sous les deux phases anatase et brookite. Ils ont aussi montré que la présence de Sn diminue le taux de cristallinité de l'anatase.

De l'autre côté, la figure IV.3.b montre les diagrammes de DRX des films de TiO₂ et Sn:TiO₂ traités à 500 °C. Nous remarquons que tous les films se cristallisent uniquement selon la phase anatase de TiO₂, dont les pics correspondent aux plans (101), (200), (211) et (204), avec la disparition de ce dernier pour le taux 5 at.% Sn.

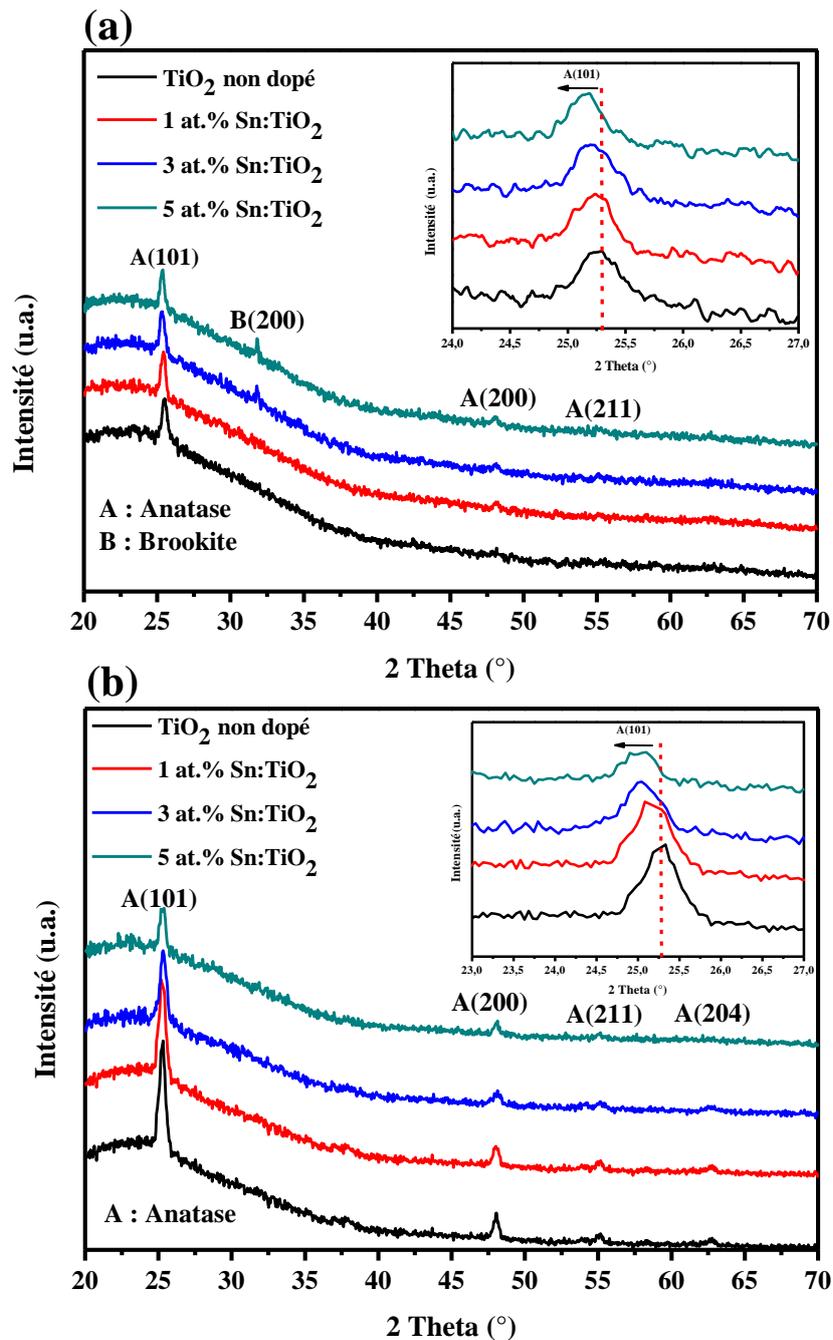


Figure IV.3 : Diagrammes de DRX des films de TiO₂/Verre et Sn:TiO₂/Verre traités à (a) 450 °C et (b) à 500 °C.

D'après, le tableau IV.2 et la figure IV.3.(a et b), il est clair que la variation du taux de Sn influe sur les propriétés structurales du film de TiO₂/Verre, pour les températures de recuit 450 et 500 °C. Tous les films présentent un caractère polycristallin avec une orientation préférentielle suivant le plan (101) de l'anatase. Nous constatons que l'intensité des plans décroît, et leur largeur à mi-hauteur croît en fonction du taux de Sn, en

particulière le pic le plus intense (101). Ce qui indique la réduction de la cristallinité et la taille des cristallites de TiO_2 , respectivement. Par ailleurs, aucune autre phase de Sn, SnO ou SnO_2 n'a été identifiée dans les deux figures, indiquant la solubilité du Sn dans la matrice de TiO_2 . Nous observons aussi le décalage de la position du plan (101) vers les petits angles, en fonction du taux de Sn, pour les deux températures. Ceci indique que nos films ont subi une contrainte expansive, c'est à dire l'augmentation des paramètres de maille a et/ou c.

Ces différentes variations en fonction du taux de Sn, peuvent être expliquées par la substitution de l'ion Ti^{4+} par l'ion Sn^{4+} . Comme le rayon de Sn^{4+} (0.69Å) est plus grand que le rayon de celui de Ti^{4+} (0.61Å), cette substitution crée une contrainte expansive dans le réseau cristallin et peut empêcher la croissance des cristallites de TiO_2 , ce qui conduit à une détérioration dans la qualité cristalline des couches minces de Sn: TiO_2 [108,131,132].

D'autre côté, la figure IV.3.(a et b) montre que l'élévation de la température de recuit de 450 à 500 °C, provoque d'une part la disparition du pic (200) de la phase brookite, et d'autre part l'intensification et le rétrécissement des pics de l'anatase, et ceci quel que soit le taux de Sn (tableau IV.2). Ce qui signifie l'augmentation de la cristallinité et la taille des cristallites de l'anatase de TiO_2 . En effet, lorsque la température de recuit augmente, les atomes ont suffisamment d'énergie pour diffuser et occuper une position normale de faible énergie dans le réseau, ce qui a pour conséquence une élévation de la cristallinité et de la taille des cristallites de TiO_2 . Ces résultats sont en bon accord avec les travaux [133-135].

IV.1.1.3.1.1 Taille des cristallites et microdéformation

La taille moyenne des cristallites (D) des films de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ et Sn: $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ est calculée à partir de la formule de Scherrer [136] :

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{IV.1})$$

Où : K est égale à 0.94, λ est la longueur d'onde des rayons X ($\lambda (\text{CuK}_\alpha) = 1.5406 \text{ \AA}$), β est la largeur à mi-hauteur du pic (101) de la phase anatase, et θ est l'angle de diffraction.

Alors que la microdéformation (ϵ) est calculée à partir la formule suivante [137] :

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{IV.2})$$

Les différents résultats obtenus de la taille des cristallites D et la microdéformation ϵ sont regroupés dans le tableau IV.2 et tracés sur la figure IV.4.

Tableau IV.2 : Paramètres structuraux des films de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ et $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$ recuits à 450 et à 500 °C : position de l'angle (2θ), intensité (I), largeur à mi-hauteur (β), taille des cristallites (D), microdéformation (ϵ) et paramètres de maille (a et c).

Echantillons		$2\theta_{(101)}$ (°)	$I_{(101)}$ (u.a.)	β (°)	D (nm)	$\epsilon \times 10^{-2}$	a (Å)	c (Å)
450 °C	0 at.% Sn	25.28	200	0.34	25.02	14.46	/	/
	1 at.% Sn	25.26	187.03	0.36	23.62	16.10	3.801	9.517
	3 at.% Sn	25.21	178.38	0.41	20.74	17.44	3.820	9.519
	5 at.% Sn	25.19	169.42	0.45	19.01	19.03	3.832	9.520
500 °C	0 at.% Sn	25.27	827.02	0.32	26.57	13.26	3.790	9.515
	1 at.% Sn	25.25	778	0.35	24.29	14.89	3.80	9.517
	3 at.% Sn	25.21	562.16	0.40	21.26	17.02	3.821	9.519
	5 at.% Sn	25.19	357.04	0.43	19.77	18.30	3.831	9.522

Afin de mieux visualiser la variation de la taille des cristallites (D) avec la microdéformation (ϵ), pour les deux températures 450 et 500 °C, leurs valeurs sont rapportées sur la figure IV.4. Ces deux quantités sont variées inversement. En effet, nous observons, la diminution de la taille des cristallites de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ au fur et à mesure que le taux de Sn augmente, par contre, la microdéformation augmente, et ceci indépendamment de la température de recuit. De l'autre côté, nous notons aussi que l'augmentation de cette dernière de 450 à 500 °C, fait augmenter la taille des cristallites de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ et diminuer sa microdéformation, et ceci quel que soit le taux de Sn.

L'augmentation de la microdéformation (ϵ) avec le taux de Sn est engendrée par l'accroissement de la quantité des défauts dans la structure cristalline de TiO_2 (le dopage, les joints de grains, lacune d'oxygène, les dislocations...). D'autre part, la présence de ces défauts entrave le processus de fusion des petites cristallites ce qui empêche leur croissance. Il a été rapporté dans la littérature que l'augmentation de la quantité de défauts conduit à la détérioration de la structure cristalline, et vice-versa [138-141]. Pour cela, l'élévation de la température de recuit de 450 à 500 °C, provoque la réduction de la microdéformation de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ et par conséquent l'élévation de la taille des cristallites.

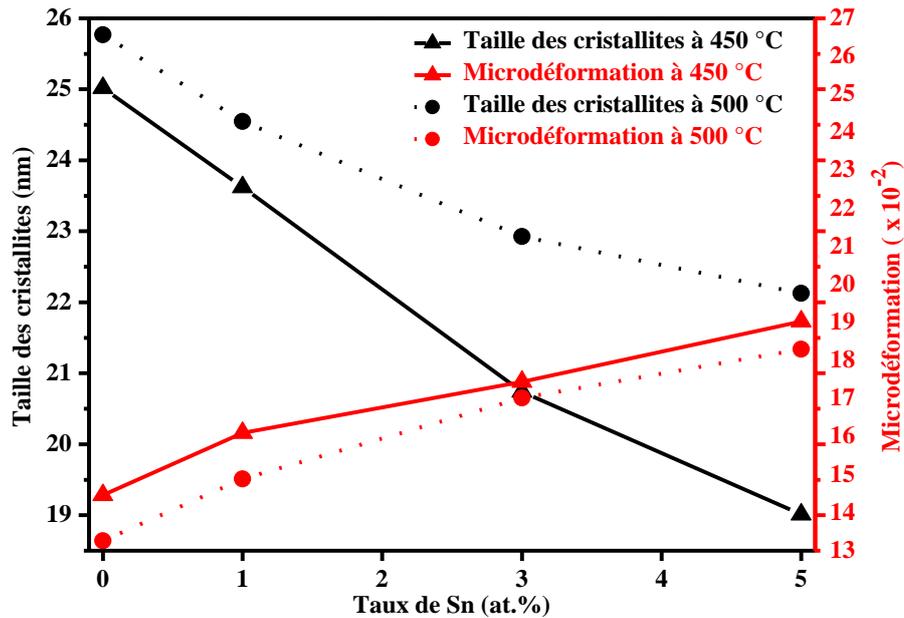


Figure IV.4 : Variation de la taille des cristallites et la microdéformation du film de TiO₂/Verre en fonction du taux de Sn et la température de recuit.

IV.1.1.3.1.1.2 Paramètres de maille

Le paramètre de maille est un facteur important, il nous donne des renseignements sur l'absence ou l'existence des contraintes, ainsi que le type de ces contraintes : compression si le paramètre de maille de la couche est inférieur à celui du massif, ou une dilatation si le paramètre est supérieur à ce dernier.

On déduit les paramètres de maille (a et c) de TiO₂ à partir des spectres de DRX en utilisant la relation de Bragg (III.4) et la relation liant la distance inter-réticulaire (d_{hkl}) aux indices de Miller (hkl) qui est donnée pour un système hexagonal par l'équation suivante [142] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{IV.3})$$

Les résultats du calcul des paramètres de maille (a et c) de la phase anatase pour les deux pics (101) et (200) des différents diagrammes sont présentés dans le tableau IV.2.

Pour tous les films quels que soient le taux de Sn et la température de recuit, nous constatons que les paramètres de maille (a et c) du film est supérieur à celui du massif (a = 3.785 Å et c = 9.513 Å). On remarque aussi qu'ils augmentent en fonction du taux de Sn, pour les deux températures. Nous concluons donc que nos films sont soumis à des contraintes

de type dilatation pendant le dépôt, ce qui peut être dû à la substitution de Ti^{4+} (0.61 Å) par l'ion d' Sn^{4+} (0.69 Å). En effet, cette substitution s'accompagnerait d'une faible dilatation du réseau, en raison de la petite différence entre leurs rayons ioniques.

Cette évolution des paramètres de maille en fonction du taux de Sn a été également observée par Vzquez et al. [108], Tripathi et al. [132] et Duan et al. [143] pour des poudres de Sn:TiO₂ préparées par différentes méthodes.

En outre, l'élévation de la température de recuit de 450 à 500 °C, n'a pas d'effet significatif sur les paramètres de maille des films, tel que les valeurs de ce dernier sont presque identique pour ces deux températures, quel que soit le taux du Sn.

IV.1.1.3.1.2 Spectroscopie Raman

L'utilisation de la spectroscopie Raman nous permet de confirmer et de fournir des informations complémentaires à celles données par la diffraction des rayons X.

La figure IV.5.a représente les spectres Raman des films de TiO₂/Verre et Sn:TiO₂/Verre traités à 450 °C. Ces spectres exhibent des bandes caractéristiques des modes de vibrations de l'anatase qui sont localisés autour de 144 cm⁻¹ (E_g), 198 cm⁻¹ (E_g), 396 cm⁻¹ (B_{1g}), 515 cm⁻¹ (A_{1g} + B_{1g}) et de 637 cm⁻¹ (E_g) [144,145]. Les bandes qui se situent à 144 cm⁻¹ (E_g) et à 396 cm⁻¹ (B_{1g}) caractérisent les vibrations des liaisons O-Ti-O [146,147]. Alors que, les bandes positionnées à 515 cm⁻¹ (A_{1g} + B_{1g}) et à 637 cm⁻¹ (E_g) correspondent aux modes de vibration des liaisons Ti-O [116,147]. Nous notons également, pour les taux 3 at.% Sn et 5 at.% Sn, la disparition de la bande 198 cm⁻¹ (E_g) de l'anatase et l'apparition d'une faible bande de la phase brookite située autour de 250 cm⁻¹ [148].

La figure IV.5.b montre les spectres Raman des films de TiO₂/Verre et Sn:TiO₂/Verre traités à 500 °C. Ces spectres montrent la présence des bandes situées autour de 144 cm⁻¹ (E_g), 198 cm⁻¹ (E_g), 396 cm⁻¹ (B_{1g}), 515 cm⁻¹ (A_{1g} + B_{1g}) et 637 cm⁻¹ (E_g) de la phase anatase, avec la disparition des deux bandes 396 cm⁻¹ (B_{1g}) et 515 cm⁻¹ (A_{1g} + B_{1g}) pour les taux 3 at.% Sn et 5 at.% Sn.

D'après la figure IV.5.(a et b) et le tableau IV.3, il est clair que le taux de Sn influe sur les spectres Raman pour les deux températures de recuit. Au fur et à mesure que le taux de Sn augmente, nous observons un élargissement et une diminution de l'intensité des bandes Raman de l'anatase avec la disparition des autres. Ces phénomènes sont attribués à la réduction de la taille des grains et le taux de cristallinité de TiO₂. De plus, il n'y a aucune bande caractéristique de Sn, SnO ou SnO₂, ce qui confirme la solubilité du Sn dans la matrice

de TiO_2 . Nous pouvons le constater aussi, pour les deux températures, que la position de la bande la plus intense E_g de l'anatase se décale légèrement vers les petites longueurs d'ondes en fonction du taux de Sn, qui peut être expliqué par : la substitution de l'ion Ti^{4+} par l'ion Sn^{4+} , l'effet de contrainte ou encore la diminution de la taille des grains. Un comportement similaire a été signalé par plusieurs auteurs [108,131,132].

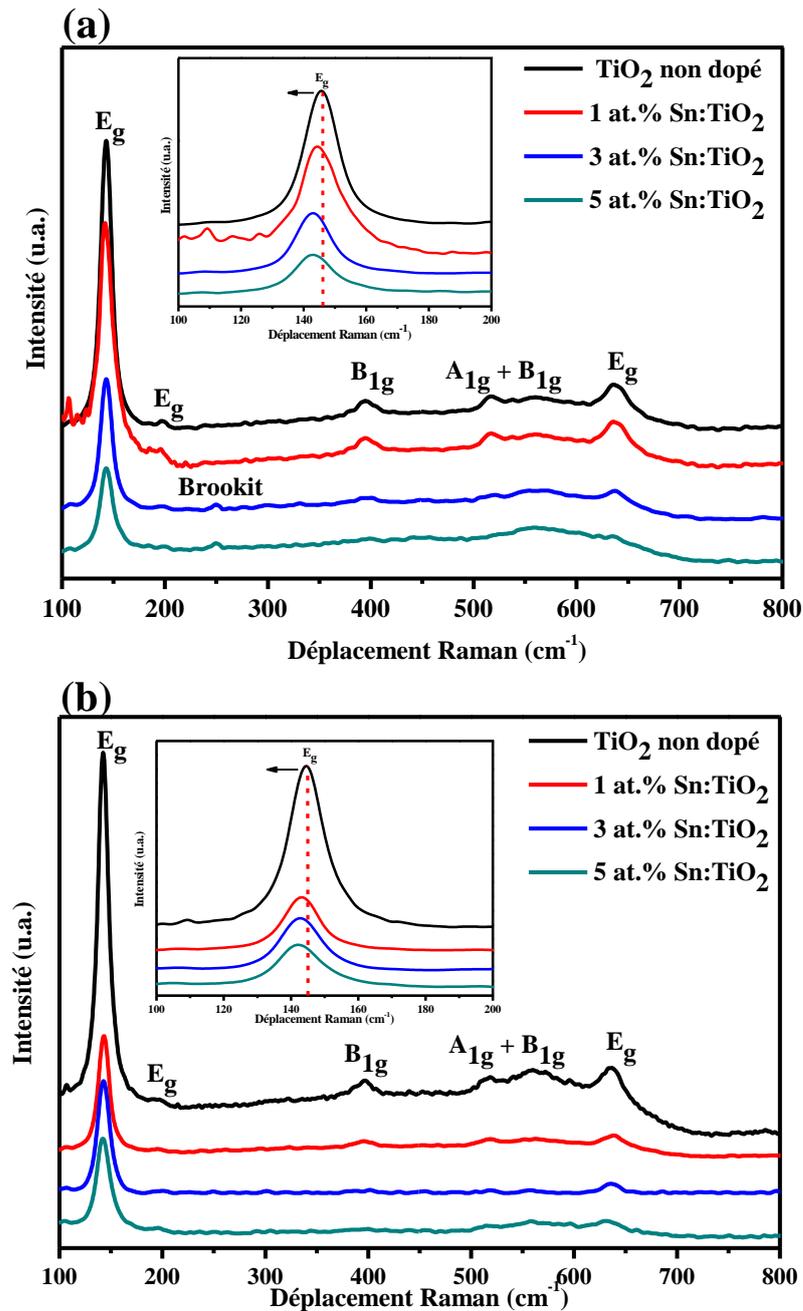


Figure IV.5 : Spectres Raman des films de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ et $\text{Sn:TiO}_2/\text{Verre}$ traités à (a) 450 °C et (b) à 500 °C, pendant 2 h.

En revanche, Il est à observer que l'élévation de la température de recuit de 450 à 500 °C intensifie la bande la plus intense E_g de l'anatase, et provoque la diminution de sa largeur à mi-hauteur β_R (tableau IV.3), et ceci quel que soit le taux du dopage Sn. Ce qui indique l'amélioration de la cristallinité et l'augmentation de la taille des grains de l'anatase avec la température. On note aussi, la disparition de la bande correspondant à la phase brookite pour les films traités à 500 °C.

La relation entre la taille des grains D_R (nm) et la largeur à mi-hauteur β_R (cm^{-1}) de la bande Raman est donnée par la formule de Mathews et al. [149] :

$$\beta_R = A_1 e^{-\frac{(D_R - x_0)}{t_1}} + y_0 \quad (\text{IV.4})$$

Avec : $A_1 = 12.4878$, $x_0 = 16.6998$, $t_1 = 0.2361$ et $y_0 = 12.7468$.

Les valeurs de la taille des grains (D_R) de nos films calculées à partir de la bande intense E_g de l'anatase des spectres Raman sont mentionnées dans le tableau IV.3, et elles sont comprises entre 17.71 et 20.53 nm. Nous notons que la taille des grains D_R croît en fonction de l'élévation de la température de recuit quel que soit le taux de Sn, tandis qu'elle diminue au fur et à mesure que le taux du dopant Sn augmente, pour les deux températures.

Tableau IV.3 : La position de la bande la plus intense E_g de l'anatase, son intensité (I), sa largeur à mi-hauteur (β_R) ainsi que la taille des grains (D_R) des films de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ et $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$ calculées à partir des spectres Raman.

Echantillons		Position de la bande E_g (cm^{-1})	I (u.a.)	β_R (cm^{-1})	D_R (nm)
450 °C	0 at.% Sn	144.82	1506.10	13.30	20.05
	1 at.% Sn	144.75	855.28	14.05	19.19
	3 at.% Sn	144.60	668.66	15.02	18.63
	5 at.% Sn	144.47	414.03	18.51	17.71
500 °C	0 at.% Sn	144.80	2564	13.09	20.53
	1 at.% Sn	144.77	1114.15	13.32	20.01
	3 at.% Sn	144.63	871.20	14.70	18.79
	5 at.% Sn	144.52	664.29	16.05	18.26

Par conséquent, les résultats obtenus à partir des analyses Raman et DRX sont en bon accord. Nous déduisons que, le dopant Sn (1, 3 et 5 at.%) et la température de recuit (450 et 500 °C) jouent un grand rôle dans la formation des phases cristallines et la cristallisation des films de TiO₂/Verre.

IV.1.1.3.2 Caractérisation morphologique

La morphologie et la topographique de la surface des couches minces jouent un rôle non négligeable sur leurs différentes propriétés. L'étude de la morphologie surfacique concerne, qualitativement, la forme géométrique des grains (sphère, type, fil...) et leur distribution sur la surface des films. Alors que, l'étude de la topographie s'intéresse, quantitativement, à la rugosité moyenne des surfaces (RMS). La morphologie et la topographie des surfaces des films de TiO₂, ont été observées à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) et d'un microscope à balayage électronique (MEB).

Les figures IV.6 et IV.7 représentent les images AFM en 2D des films de TiO₂/Verre et Sn:TiO₂/Verre recuits à 450 et à 500 °C. Les valeurs de la rugosité de la surface (RMS) de ces films sont regroupées dans le tableau IV.4.

Les micrographes des films de TiO₂/Verre et Sn:TiO₂/Verre traités à 450 °C, sont exposés sur la figure IV.6. Ces films exhibent une structure homogène et compacte. Le TiO₂ non dopé (figure IV.6.a) révèle l'existence des grains de forme sphérique. Par contre, les films de Sn:TiO₂ (figure IV.6.(b-d)) présentent une morphologie totalement différente à celle de TiO₂. Nous remarquons l'apparition des nano-tiges de différentes tailles (longueur et diamètre), qui sont orientées dans des différentes directions. La taille de ces nano-tiges varie en fonction du taux de Sn.

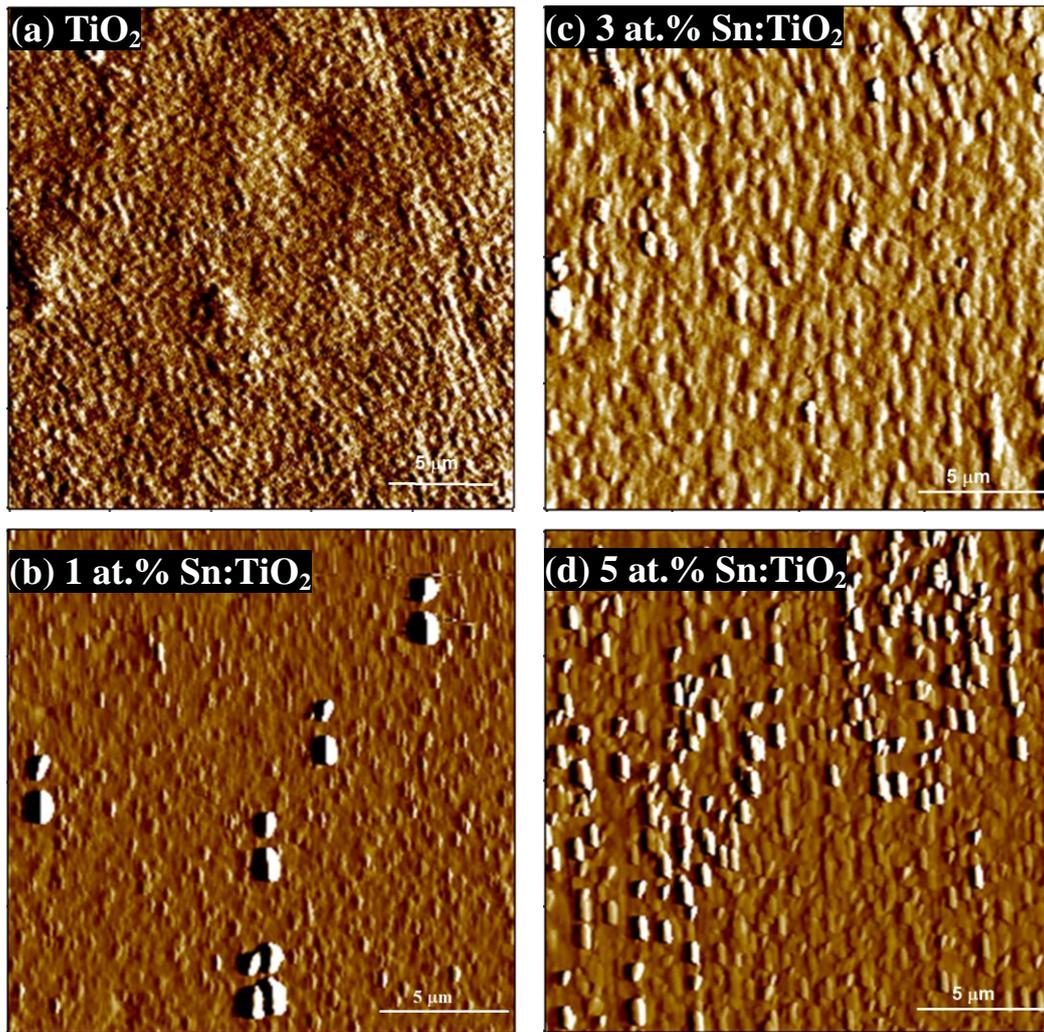


Figure IV.6 : Images AFM en 2D des films de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ et $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$ recuits à 450 °C.

Par ailleurs, les images des films de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ et $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$ traités à 500 °C, sont illustrées sur la figure IV.7.(a-d). Nous avons aussi estimé, à partir de ces micrographies le diamètre et la profondeur des pores, en utilisant le logiciel de Gwyddion 2.34, et les profils de lignes obtenus sont aussi représentés sur la figure IV.7.(e-h).

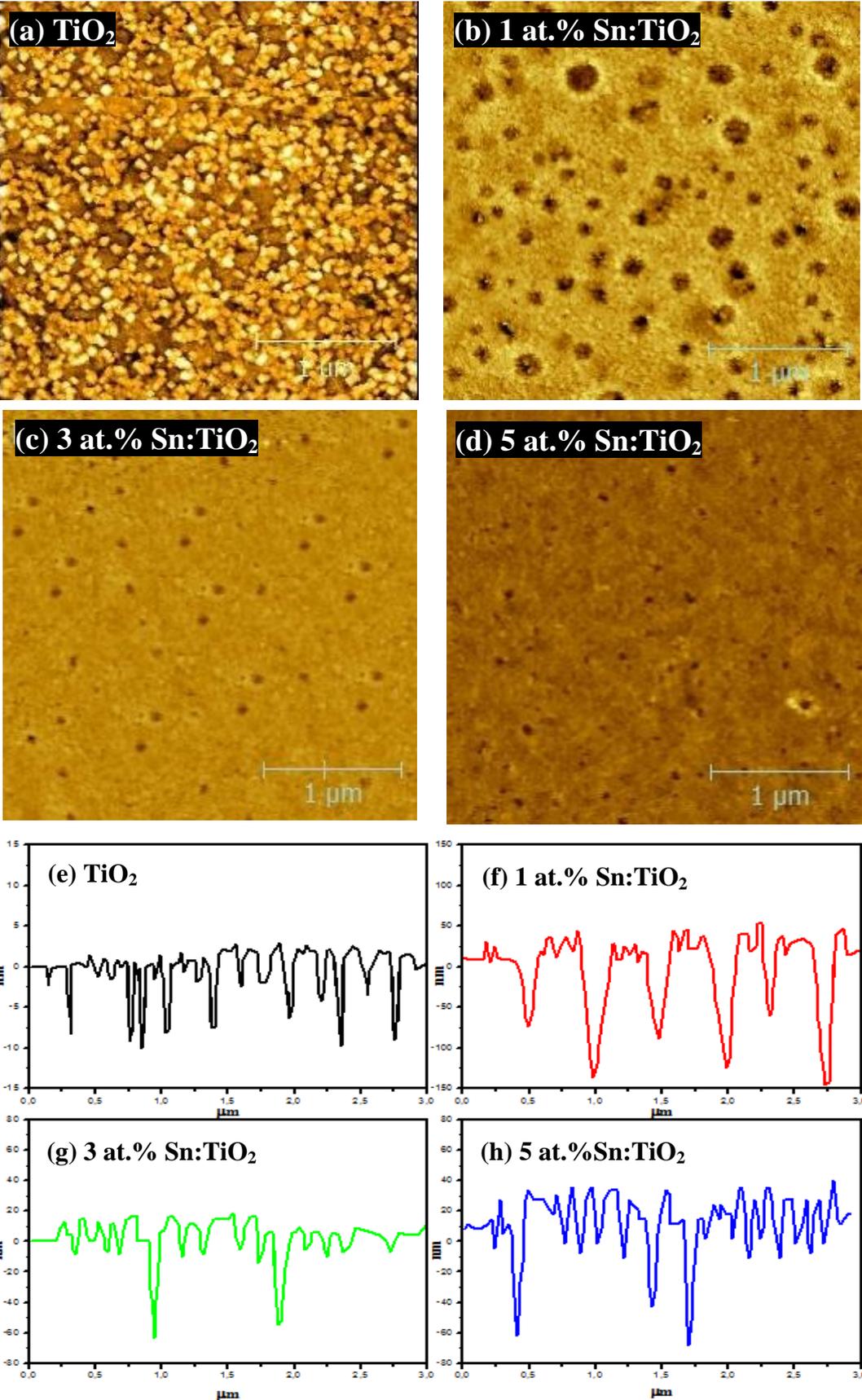


Figure IV.7 : (a-d) Images AFM en 2D des films de TiO₂/Verre et Sn:TiO₂/Verre recuits à 500 °C, (e-h) les profils de lignes des pores.

Il apparaît que l'augmentation de la température de recuit de 450 à 500 °C induit une modification de la morphologie des films. Tous les films ont une surface homogène avec une structure poreuse. Nous notons que le nombre et les dimensions des pores, dans le cas du film de TiO₂ dopé à 1 at.%, atteignent les valeurs les plus grandes. En effet, ce film (figure IV.7.(b et f)) montre une distribution régulière de plusieurs pores avec un diamètre compris entre 46 et 209 nm et une profondeur comprise entre 60 et 147 nm. Ce fait permet d'atteindre une vaste surface spécifique et par conséquent l'amélioration de l'activité photocatalytique de ce film. Cependant, l'utilisation des taux 3 et 5 at.% Sn (figure IV.7.(c, d, g et h)), conduit à la diminution du caractère poreux du TiO₂/Verre, où ces deux films ont presque les mêmes : nombre, diamètre (26-78 nm) et profondeur (40-67 nm) des pores.

Sur la base de ces données, nous concluons que le taux du Sn (1, 3 et 5 at.%) et la température de recuit (450 et 500 °C) affectent la morphologie des nanostructures de TiO₂/Verre. En générale, l'apparition des pores dans les films préparés par la méthode sol-gel est liée à l'évaporation des composantes organiques restantes dans le gel pendant le recuit [150,151]. Donc, leur formation dépend fortement de la composition chimique du sol de dépôt ainsi que le temps et la température de recuit choisis. Dans notre cas, 500 °C est la température optimale pour la formation des pores.

De plus, l'accroissement de la porosité du film de TiO₂/Verre recuit à 500 °C avec le taux de Sn est probablement lié à la nature des sols de Sn:TiO₂. Où, l'ajout de la solution du dopage de Sn dans le sol de TiO₂ peut produire des polymères plus gros, capables de capter plus de solution liquide et, par conséquent, de donner une plus grande taille du pore après recuit (figure IV.8) [152]. Cependant, la diminution du caractère poreux dans les films de TiO₂ dopés à 3 et à 5 at.% Sn peut être aussi due à la variation de la composition chimique des sols et à la diminution de la taille des grains.

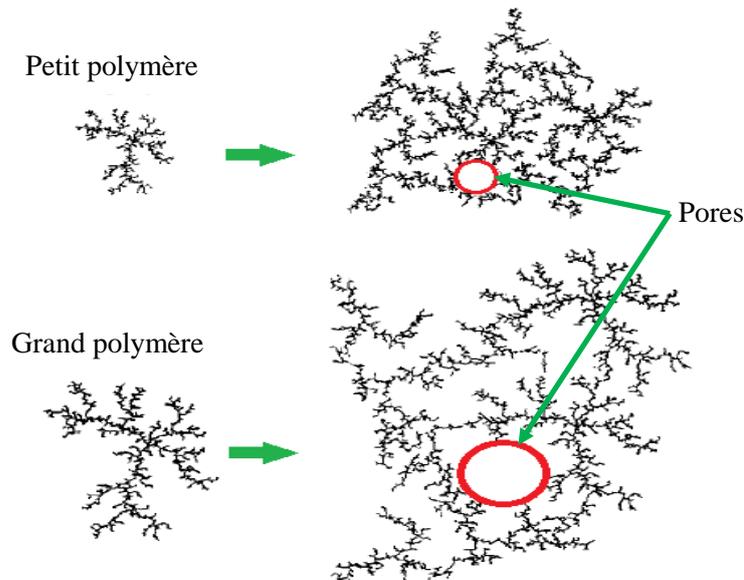


Figure IV.8 : Présentation schématique du mécanisme de création des pores en fonction de la taille des polymères [151].

Grâce à l'importance de la structure poreuse dans des diverses applications (détecteur de gaz, cellules solaires (DDS) et photocatalyse), différents agents templates sont utilisés afin de créer des pores dans les films de TiO_2 . Par exemple, Zhang et al. [96] et Kao et al. [98] ont préparé indépendamment des films poreux de TiO_2 par la méthode sol-gel en utilisant, respectivement, l'octa-décyl-amine (ODA) et le bromure de cétyle-triméthyl-ammonium (CTAB) comme des agents templates. Les résultats obtenus ont montré que l'augmentation de la porosité des films conduit à une activité photocatalytique plus élevée. Cependant, ces agents templates ont un effet négatif sur les propriétés des films de TiO_2 , en raison de la difficulté de leur élimination complète après recuit [99,153]. Dans notre cas, on a pu créer des pores dans les films de $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$, avec une méthode simple et économique, sans l'utilisation d'aucun agent template.

Selon le tableau IV.4, le comportement de la rugosité (RMS) de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$, en fonction du taux de Sn, est identique pour les températures 450 et 500 °C. En effet, les valeurs RMS diminuent avec l'ajout du dopant Sn, mais elles restent supérieures à celles de TiO_2 non dopé. Cette réduction est interprétée par la diminution de la taille des grains et la porosité (à 500 °C) des films de TiO_2 . De plus, les films recuits à 500 °C sont plus rugueux que les films recuits à 450 °C, ce qui peut être dû au changement de la morphologie de la surface de l'état compact vers celui poreux et de l'augmentation de la taille des grains.

Tableau IV.4 : Rugosité de la surface (RMS) des films de TiO₂/Verre et Sn:TiO₂/Verre.

Echantillons	0 at.% Sn	1 at.% Sn	3 at.% Sn	5 at.% Sn
RMS (nm) des films recuits à 450 °C	10.02	18.11	17.50	16.21
RMS (nm) des films recuits à 500 °C	13.06	34.8	30.6	29.04

Des images typiques MEB des films de TiO₂/Verre non dopé et dopé à 3 et à 5 at.% Sn, recuits à 450 °C, sont présentées sur la figure IV.9.(a-c). Ces images confirment les résultats obtenus par l'analyse AFM. Elles montrent que la surface du film de TiO₂ non dopé est compacte et composée des grains sphériques de différentes tailles. Tandis que l'ajout de 3 et 5 at.% Sn provoque la formation des nano-tiges de différentes tailles, dirigées vers différentes directions, ce qui confirme le caractère polycristallin des films.

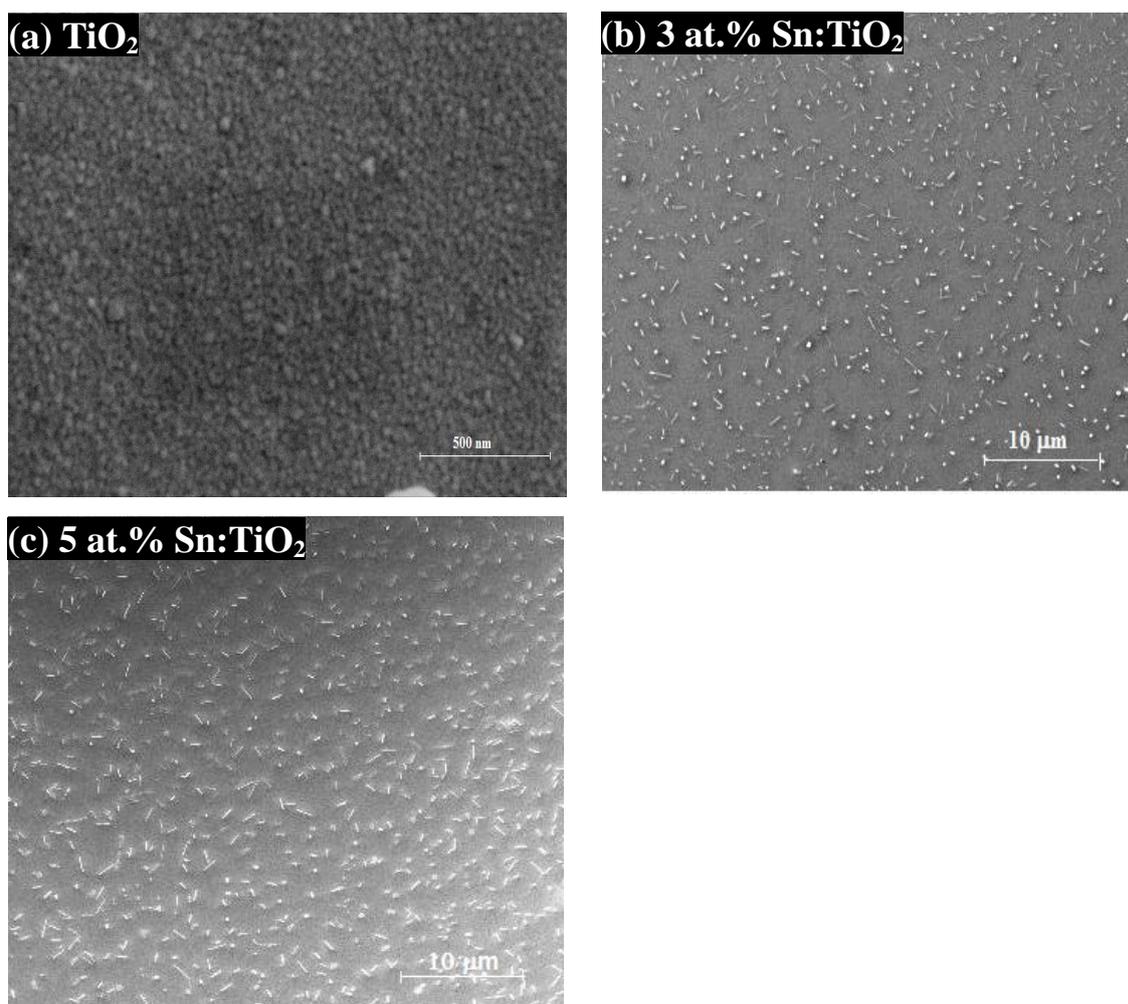


Figure IV.9 : Images MEB des films de (a) TiO₂/Verre, (b) 3 at.% Sn:TiO₂/Verre et (c) 5 at.% Sn:TiO₂/Verre recuits à 450 °C pendant 2 h.

Il a été rapporté dans la littérature que l'élévation de la température de recuit et l'ajout d'un élément dopant affectent la morphologie de TiO_2 . Par exemple, Sarantopoulos et al. [75] ont déposé des films de $\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$ par infiltration chimique en phase vapeur. Ils ont montré que les films préparés à basse température (300-350 °C), présentent une morphologie compacte avec des grains sphériques. Cependant, à haute température (400-600 °C), ils illustrent une morphologie poreuse constituée des grains colonnaires. Mehraz et al. [154] ont préparé des poudres de $\text{Sn}:\text{TiO}_2$ (Sn = 1, 3, 5, 7 et 10 at.%) par l'hydrothermale. À 100 °C, des nano-particules de TiO_2 de formes presque sphériques sont obtenues, leur taille et leur forme ne sont pas affectées par le dopant Sn. Cependant, à 200 °C et pour le cas du film contenant 10 at.% Sn, ces nanosphères de TiO_2 se transforment en des plaques hexagonales. Yuan et al. [155] ont élaboré des poudres de $\text{Cr}:\text{TiO}_2$, par la méthode de réaction à l'état solide à 800 et à 1000 °C. Ils ont trouvé qu'à 800 °C, les particules de TiO_2 non dopé ont une forme sphérique, mais lorsque la température croît à 1000 °C, ces particules prennent les deux formes sphérique et cubique, simultanément. Puis, ces derniers se transforment en colonnes allongées, dans les films contenant du Cr.

IV.1.1.3.3 Caractérisation optique

IV.1.1.3.3.1 Spectrophotométrie UV-Vis

La figure IV.10.(a et b) illustre l'influence du taux de Sn (1, 3 et 5 at.%) et la température de recuit (450 et 500 °C) sur la transmittance des films de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$. Ces spectres sont composés de deux régions :

- Une région de forte absorption située dans la région UV ($\lambda < 380$ nm). Cette forte absorption est due à la transition électronique inter-bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films de TiO_2 .
- Une région de forte transmission située dans la région visible ($380 \text{ nm} < \lambda < 800$ nm). Il faut noter aussi la présence des franges d'interférences dans cette région dues aux réflexions multiples de la lumière aux niveaux des interfaces air/film/substrat. Ceci indique que nos films sont suffisamment épais et uniformes.

La figure IV.10.a montre les spectres de transmission des films de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ et $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$ traités à 450 °C. L'allure générale des spectres est presque identique, et les valeurs de la transmission de ces films sont variées entre 50 et 95 %. En revanche, nous observons que l'augmentation du taux de Sn provoque un blue-shift ou autrement dit un petit

décalage du seuil d'absorption vers les petites longueurs d'ondes, ce qui traduit la croissance de l'énergie de gap de TiO_2 .

Alors que, la figure IV.10.b représente les spectres de transmission des films de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ et $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$ recuits à 500°C . Dans le domaine du visible, la transmission des films est comprise entre 38 et 90 %, et elle augmente avec le taux de Sn. Ceci peut être lié à la structure poreuse des films et la diminution de la taille des grains. Dans la partie UV, nous notons que l'élévation du taux de Sn décale le seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes (un red-shift), ce qui signifie la décroissance de l'énergie de gap de TiO_2 .

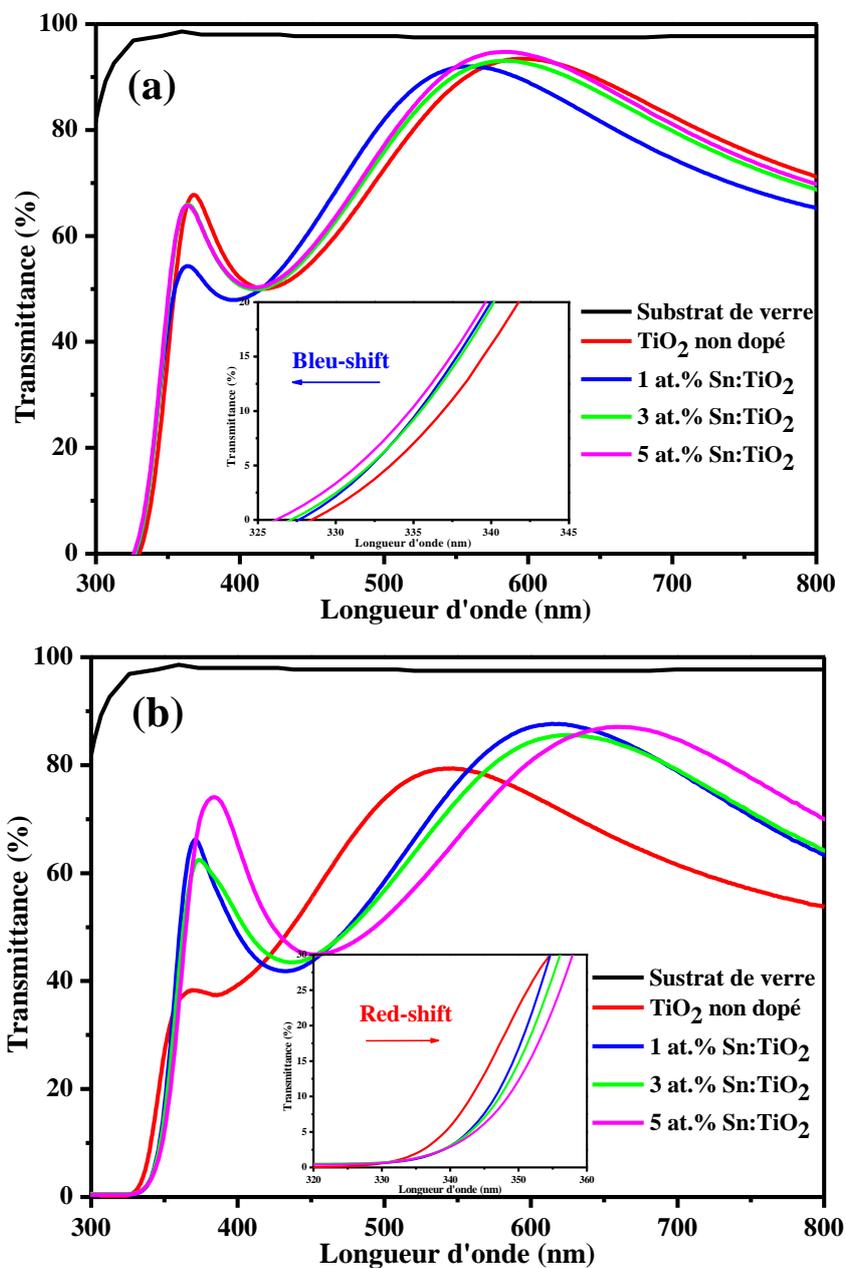


Figure IV.10 : Spectres de transmission des films $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ et $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$ traités à (a) 450°C et (b) 500°C .

Par ailleurs, la température de recuit a aussi une influence sur les propriétés optiques des films de TiO₂/Verre et Sn:TiO₂/Verre. Comme, nous pouvons le constater sur la figure IV.10.(a et b), l'élévation de la température de recuit de 450 à 500 °C réduit le coefficient de transmission de 50-95 % à 38-90 %, qui peut être expliqué par l'augmentation de la taille des grains, la rugosité de la surface (RMS) ainsi que la porosité des films. On note aussi, le déplacement du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes, avec la température quel que soit le taux de Sn, qui traduit la diminution de l'énergie de gap de TiO₂.

L'exploitation de ces spectres de transmission, nous permet aussi de déterminer l'épaisseur des films (e) et plusieurs paramètres optiques comme le gap optique (E_g) et l'indice de réfraction (n).

L'indice de réfraction (n) et l'épaisseur des films (e) peuvent être tirés, en utilisant la méthode des enveloppes développée par Manifacier et al. [156]. Les valeurs de ces deux paramètres sont mentionnées dans le tableau IV.5.

L'épaisseur (e) des films est calculée à partir de l'équation suivante :

$$e = \frac{M \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2}{2|n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1|} \quad (\text{IV.5})$$

Où : M c'est le nombre des oscillations entre les deux extrêmes (M =1 entre deux maxima ou minima consécutifs) ; λ_1 , n (λ_1) et λ_2 , n (λ_2) sont les longueurs d'onde et les indices de réfraction correspondants, respectivement.

Et, les indices de réfraction peuvent être tirés de la relation suivante :

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - n_0^2 n_1^2}} \quad (\text{IV.6})$$

$$N = \frac{n_0^2 n_1^2}{2} + 2n_0 n_1 \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}} \quad (\text{IV.7})$$

Où : n_0 c'est l'indice de réfraction de l'air égale à 1, n_1 est l'indice de réfraction du substrat égale à 1.53, T_{\max} est la transmission maximale et T_{\min} est le minimum adjacent.

Tableau IV.5 : Valeurs de l'épaisseur (e), de l'indice de réfraction (n) et de l'énergie de gap (Eg) des films de TiO₂/Verre et Sn:TiO₂/Verre recuits à 450 et à 500 °C, pendant 2 h.

Echantillons		e (nm)	n	Eg (eV)
450 °C	0 at.% Sn	539	2.29	3.50
	1 at.% Sn	545	2.35	3.52
	3 at.% Sn	539	2.35	3.53
	5 at.% Sn	543	2.36	3.54
500 °C	0 at.% Sn	542	2.34	3.38
	1 at.% Sn	545	2.80	3.27
	3 at.% Sn	539	2.69	3.25
	5 at.% Sn	545	2.69	3.23

D'après le tableau IV.5, l'épaisseur des films est comprise entre 539 et 545 nm, elle ne dépend ni de la température de recuit ni du taux de Sn.

L'évolution de l'indice de réfraction (n) du film TiO₂/Verre en fonction du taux de Sn et la température e recuit, est rapportée dans la figure IV.11. Comme on l'observe, les valeurs de l'indice varient dans la gamme (2.29-2.80), elles augmentent en fonction de l'augmentation de la température de recuit (de 450 à 500 °C) et le taux du dopant Sn (de 0 à 5 at.%). Ce qui peut être expliqué par la variation de la taille et la forme des grains, la structure cristalline, la rugosité de la surface (RMS) et l'apparition des pores, en fonction de ces deux paramètres.

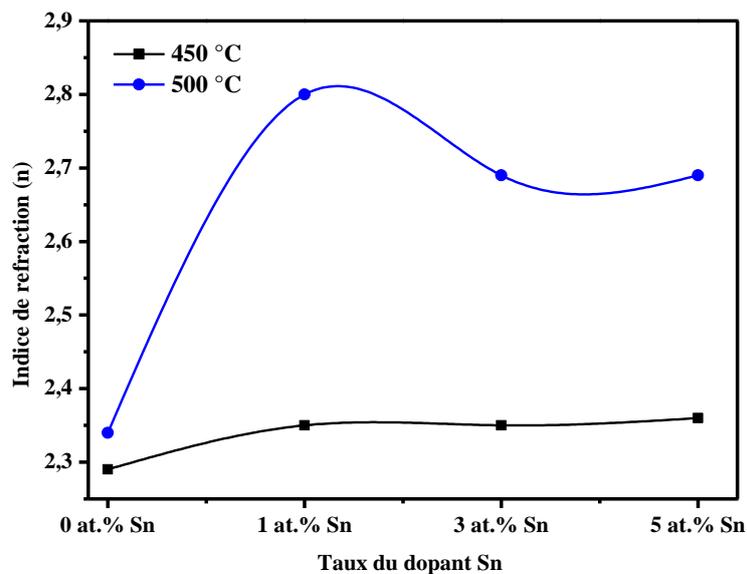


Figure IV.11 : Evolution de l'indice de réfraction du film de TiO₂/Verre en fonction du taux de Sn et la température de recuit.

IV.1.1.3.3.1.1 Gap optique des couches minces

A partir de la région de forte absorption, on peut déduire le gap optique E_g (eV) des films en utilisant la formule suivante [157] :

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad (\text{IV.8})$$

Où: α est le coefficient d'absorption, hv est l'énergie des photons incidents, A est une constante, et n est un indice qui dépend de la nature du gap (il vaut 1/2 pour un gap direct et 2 pour un gap indirect). Pour le TiO_2 sous forme d'anatase, on admet une transition indirecte c'est-à-dire $n = 2$.

Sachant que le coefficient d'absorption (α) et l'énergie de photon (hv) sont déterminés à l'aide de la relation de Beer-Lambert (IV.9) et l'équation (IV.10), respectivement [158] :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \left(\frac{100}{T (\%)} \right) \quad (\text{IV.9})$$

$$hv(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda (\text{nm})} \quad (\text{IV.10})$$

Comme s'indiqué sur la figure IV.12.(a et b), pour estimer les valeurs du gap optique (E_g) des films de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ et $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$, on trace $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de l'énergie de photon (hv), puis on extrapole la partie linéaire de la courbe de $(\alpha hv)^{1/2}$ à l'axe des abscisses jusque à $(\alpha \cdot hv)^{1/2} = 0$. Les valeurs E_g obtenues sont reportées dans le tableau IV.5 et tracées sur la figure IV.12.c.

D'après le tableau IV.5 et la figure IV.12.c, les valeurs de l'énergie de gap varient entre 3.29 et 3.61 eV, et elles sont comparables à celles trouvées par d'autres auteurs [159-161]. Il est clair que l'effet du taux de Sn sur l'énergie de gap de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ dépend fortement de la température de recuit utilisée. En effet, pour les films de $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$ traités à 450 °C, l'énergie de gap augmente de 3.48 à 3.61 eV, quand le taux de Sn varie de 0 à 5 at.%. D'après la DRX, la taille des grains des films recuits à 450 °C est comprise entre 19.01 et 26.57 nm, ce qui est beaucoup plus grand que 10 nm (en dessous de laquelle l'effet de confinement quantique est principalement observé pour le TiO_2), le rôle de l'effet de taille quantique pour augmenter la bande interdite est donc exclu [162,163]. Alors, cette

augmentation de l'énergie de gap, peut être expliquée par l'appariation de la phase brookite, qui a une énergie de gap (3.4 eV) supérieure à celle de l'anatase (3.2 eV) [108].

Cependant, pour les films de TiO₂/Verre et Sn:TiO₂/Verre recuits à 500 °C, le gap d'énergie diminue de 3.44 à 3.29 eV lorsque le taux de Sn croît de 0 et 5 at.%. Ceci peut être expliqué par la formation des nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite de TiO₂, qui sont créés par le dopant Sn et les lacunes d'oxygène [105,109,142,163].

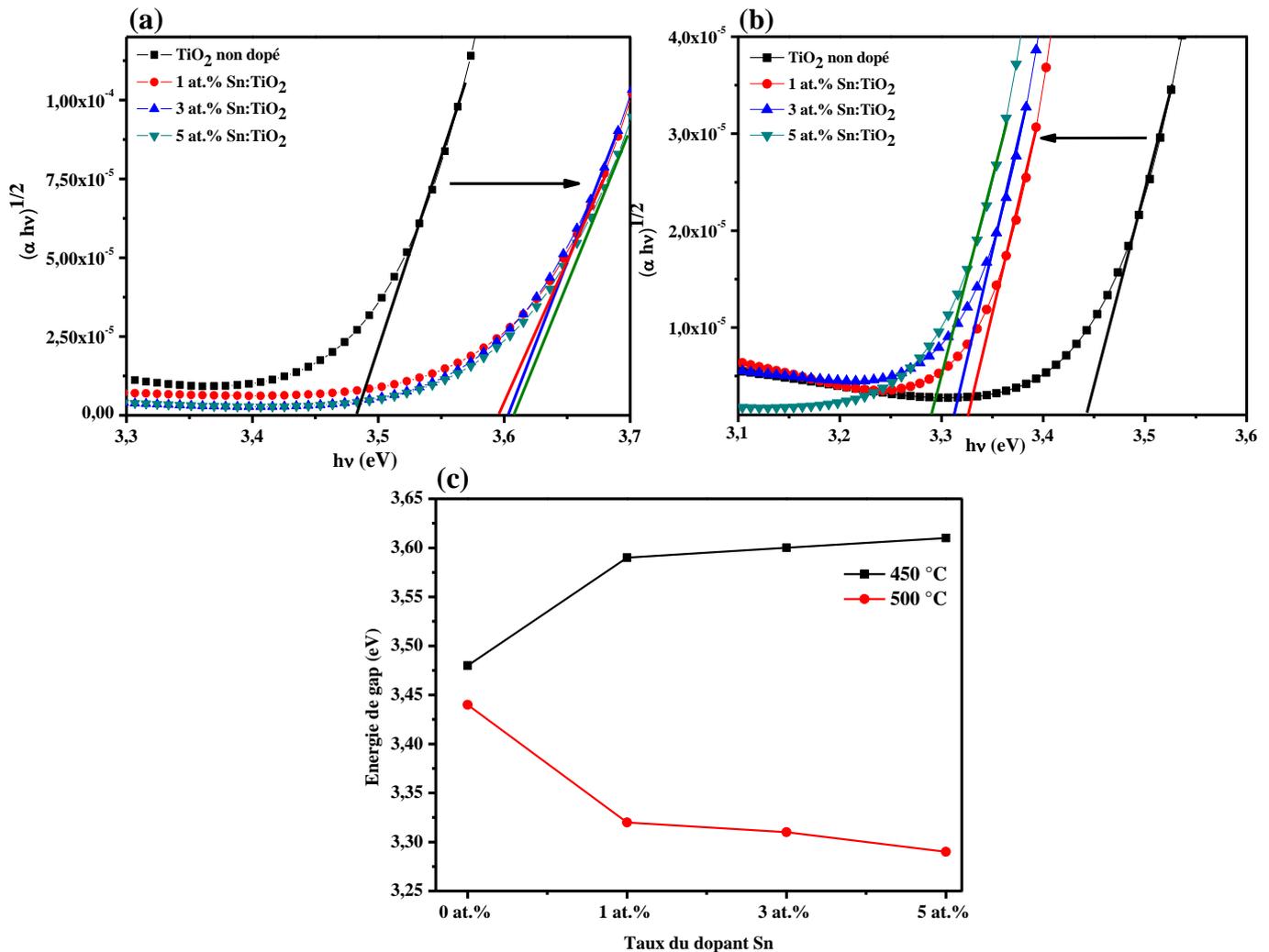


Figure IV.12 : Détermination de la largeur du gap optique (E_g) des films de TiO₂/Verre et Sn:TiO₂/Verre recuits à (a) 450 °C, à (b) 500 °C, (c) variation du gap optique (E_g) en fonction du taux de Sn et la température de recuit.

La figure IV.12.c montre aussi que les couches minces recuites à 500 °C présentent une énergie de gap inférieure à celles recuites à 450 °C, quel que soit le taux de Sn. Cette

diminution peut être liée d'une part, à la taille de grains qui croît avec la température, où les défauts et les impuretés tendent à diminuer provoquant ainsi la diminution de la densité des états localisés dans la structure de bande de TiO_2 , et par conséquent, la réduction de l'énergie de gap [116,164,165].

L'influence du dopant Sn sur l'énergie de gap de TiO_2 varie selon la méthode et les conditions d'élaboration. Zhu et al. [163] ont élaboré des poudres de $\text{Sn}:\text{TiO}_2$ par sol-gel à 500 °C, ils ont trouvé que l'énergie de gap croît de 3.2 à 3.37 eV, avec l'augmentation du taux de Sn de 0 à 15 at.%. De l'autre côté, Mehraz et al. [154], ont rapporté que leurs poudres de $\text{Sn}:\text{TiO}_2$ recuites à 80, 100, 150, 200 et à 220 °C, ont une énergie de gap dans l'intervalle 3.12-3.50 eV. Ils ont montré que l'ajout de Sn diminue l'énergie de gap, pour les cinq températures, due à la transition partielle de la phase anatase de TiO_2 (3.2 eV) vers le rutile (3 eV). Cependant, ils affirment que cette énergie croît avec l'élévation de la température, quel que soit le taux de Sn. Cette augmentation est attribuée par les auteurs à la formation du SnO_2 qui a une énergie de gap (3.6 eV) supérieure à celles de l'anatase et du rutile.

IV.1.1.3.3.2 Photoluminescence (PL)

La figure IV.13 représente les spectres PL à la température ambiante pour les films de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ et $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$ recuits à 500 °C. Tous nos échantillons présentent une émission dans l'UV et plusieurs pics d'émission dans la région visible. La bande de forte luminescence à l'UV correspond à la recombinaison des paires (e^-/t^+) à travers la bande interdite des échantillons [166-168]. Nous constatons que cette bande située autour de 380, 381.01, 382 et 383.86 nm correspond, respectivement, aux films de TiO_2 non dopé, et dopé à 1, 3 et à 5 at.% Sn. Ce décalage vers les grandes longueurs d'onde avec le taux de Sn peut être attribué à la diminution de l'énergie de gap et la taille des grains. Ce qui est en bon accord avec les analyses UV-Vis. Par ailleurs, les bandes observées dans le visible situées entre 400 et 478 nm sont dues probablement aux défauts intrinsèques et aux impuretés extrinsèques dans le TiO_2 comme les lacunes d'oxygène, les atomes de Ti dans des positions interstitielles ainsi que les niveaux créés par le dopant Sn [167,168].

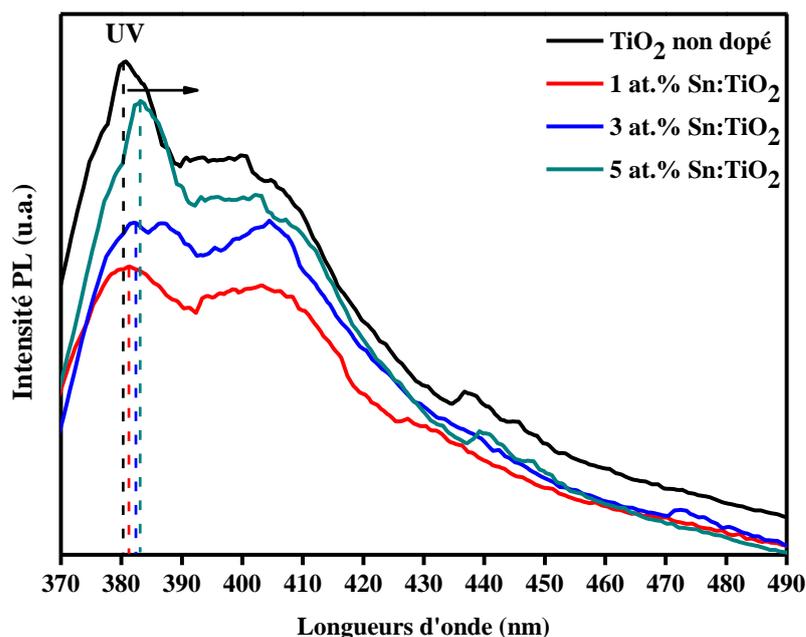


Figure IV.13 : Spectre de la photoluminescence des films de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ et $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$ recuits à $500\text{ }^\circ\text{C}$.

La figure IV.13 montre aussi que l'intensité des bandes de $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$ est inférieure à celle de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$, est plus particulièrement la bande UV. En effet, l'intensité de cette bande diminue avec l'ajout du dopant Sn, et atteint une valeur minimale pour le taux 1 at.% Sn. Ceci traduit la réduction du taux de recombinaison des paires (e^-/t^+), due à la formation de nouveau niveau d'énergie de Sn^{4+} dans la bande interdite de TiO_2 , qui capture les électrons photo-générés et minimise leur recombinaison avec les trous dans la bande de valence [132,142,163]. Cependant, l'élévation du taux de Sn à 3 et à 5 at.% conduit à l'accroissement de cette intensité, ceci est attribué à l'élévation du taux de recombinaison des porteurs de charges due à la présence d'un excès de Sn. En effet, ce dernier agit comme un centre de recombinaison [105,132,142]. Cette variation de l'intensité des bandes PL de TiO_2 avec le taux du dopant Sn, a été trouvée par plusieurs auteurs [105,132,142,163,169].

IV.1.1.3.4 Propriétés photocatalytiques

Dans ce qui suit, nous présentons uniquement les résultats de test photocatalytique des films de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ et $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$ traités à $500\text{ }^\circ\text{C}$, pour la dégradation du RhB sous l'irradiation UV (365 nm). Ce choix est basé sur les résultats précédents, en effet, la structure

poreuse ainsi que la faible énergie de gap des films recuits à 500 °C par rapport aux films recuits à 450 °C, les rendent promoteur pour l'application photo-catalytique.

La figure IV.14 représente la variation de la concentration de RhB en fonction du temps d'irradiation UV pendant 5 h, en présence des films de TiO₂/Verre et Sn:TiO₂/Verre. En premier lieu, dans le cas de photolyse (c'est-à-dire l'évolution de la concentration de RhB sous UV en absence des films) est négligeable, indiquant que la réduction de la concentration de RhB en présence des films et sous la lumière (UV) est due uniquement au processus photocatalytique. En second lieu, nous observons que la concentration de RhB diminue progressivement avec l'extension du temps d'exposition sous l'irradiation UV en utilisant, respectivement : TiO₂ non dopé, TiO₂ dopé à 5, 3 et à 1 at.% Sn. Ceci indique que l'ensemble des films de Sn:TiO₂/Verre présentent une meilleure photoactivité comparée à celle du TiO₂/Verre, et que 1 at.% Sn est le taux optimal. Aucun état de saturation n'a été observé, montrant ainsi l'existence d'un nombre suffisant de sites actifs causé par le caractère poreux de ces films.

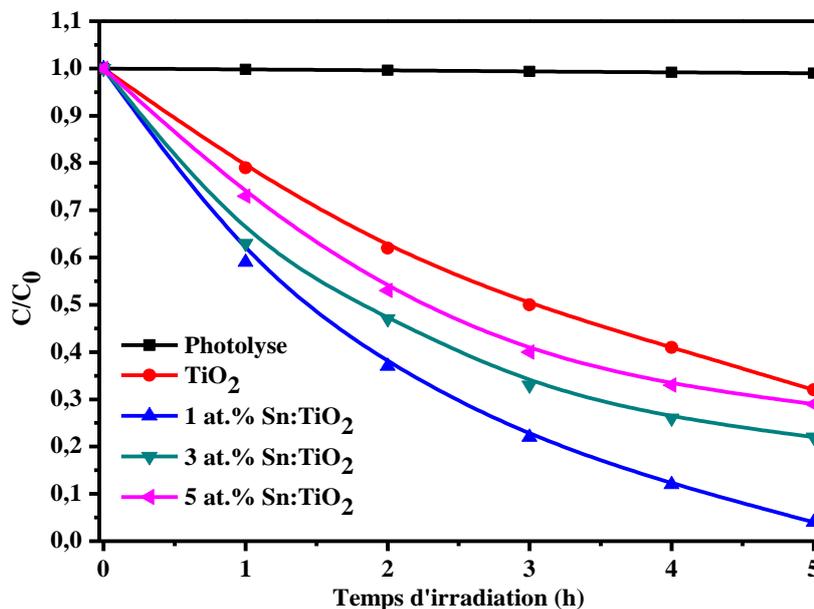


Figure IV.14 : Variation de la concentration (C/C_0) de RhB pendant 5 h sous irradiation UV, en absence du film (photolyse), et en présence des films de TiO₂/Verre et Sn:TiO₂/Verre.

Pour mieux comprendre les propriétés photocatalytiques des films, la constante de vitesse K , ainsi que le taux de dégradation $D\%$ sont calculés.

La dégradation photocatalytique est une réaction de pseudo premier ordre et sa cinétique peut être définie comme suit [149] :

$$\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) = K \cdot t \quad (\text{IV.11})$$

Où : (C_0) est la concentration initiale de RhB (mg/l), (C) désigne sa concentration résiduelle (mg/l), K est la constante de vitesse (min^{-1}) et t est le temps d'irradiation (min).

Comme le montre la figure IV.15.a, pour estimer les valeurs de la constante de vitesse (K), on trace les courbes de $\text{Ln}(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation, et la pente de chaque courbe correspondant à la valeurs de K .

De plus, le taux de dégradation ($D\%$) est une valeur importante, qui exprime la quantité relative du polluant RhB éliminé dans l'eau par rapport à sa concentration initiale, cette valeur est exprimée comme suit [149] :

$$D\% = 100 \times \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \quad (\text{IV.12})$$

L'évolution du taux de dégradation ($D\%$) de RhB, sous l'irradiation UV en présence des films $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ et $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$ est représentée sur la figure IV.15.b.

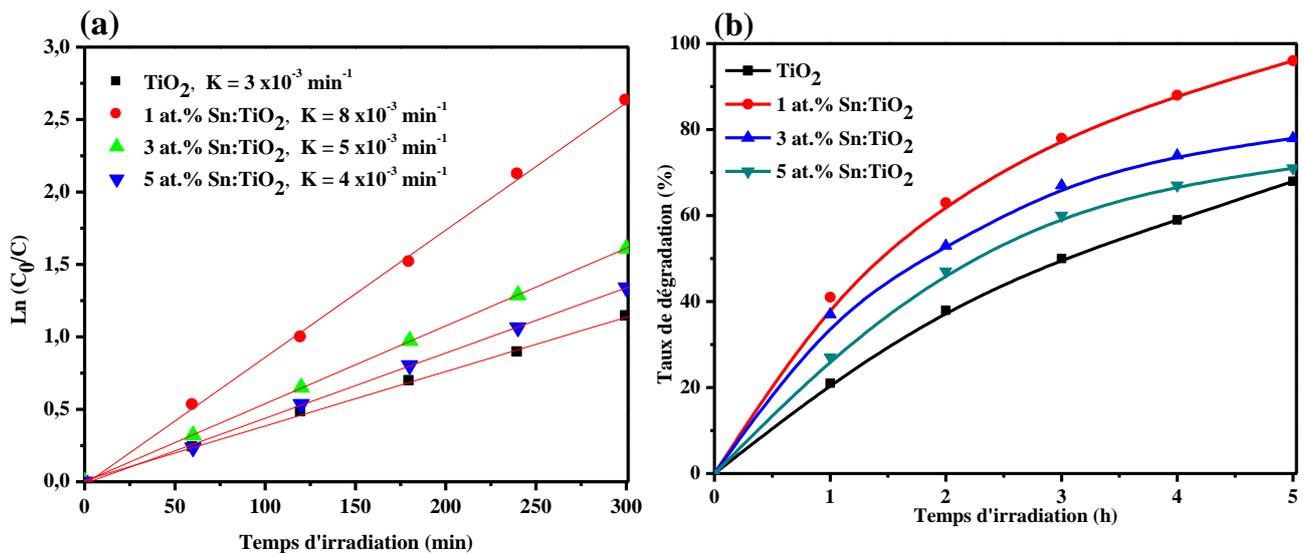


Figure IV.15 : (a) Détermination de la constante de vitesse et (b) évolution du taux de dégradation, sous l'irradiation UV en présence des films de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ et $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$.

Les valeurs la constante de vitesse K et le taux de dégradation $D\%$ obtenues, après 5 h d'irradiation UV, sont représentées dans le tableau IV.6. D'après ce dernier et la figure IV.15.(a et b), nous notons que les valeurs de K et de $D\%$ augmentent de 3×10^{-3} à $8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et de 68 à 96%, respectivement, quand le taux de Sn croît de 0 à 1 at.%, puis elles diminuent à $4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et à 71%, pour le taux 5 at.% Sn, mais elles restent supérieures à celles de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$. Ces résultats prouvent que le dopant Sn améliore l'efficacité photocatalytiques de TiO_2 , et que le film de 1 at.% Sn: TiO_2 représente la meilleure et la plus rapide performance de dégradation de RhB, par rapport aux autres films.

Tableau IV.6 : Valeurs de la constante de vitesse K et le taux de dégradation $D\%$ des films $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ et Sn: $\text{TiO}_2/\text{Verre}$, après 5h d'irradiation UV.

Echantillons	$K (\text{min}^{-1})$	D (%)
TiO_2	3×10^{-3}	68
1 at.% Sn: TiO_2	8×10^{-3}	96
3 at.% Sn: TiO_2	5×10^{-3}	78
5 at.% Sn: TiO_2	4×10^{-3}	71

Il est connu que lors des réactions photocatalytiques, la génération d'électron dans la bande de conduction (BC) et de trou dans la bande de valence (BV) contribue à la production de radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) et anion superoxyde ($\bullet\text{O}^{2-}$) sur la surface de TiO_2 . Ces radicaux contribuent à la décomposition des molécules des polluants adsorbés à la surface du TiO_2 . A partir des analyses physico-chimiques trouvées auparavant, pour les films de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ et de Sn: $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ recuits à 500 °C, le comportement photocatalytique observé ici, peut être expliquée par les raisons suivantes, comme le montre la figure IV.16 :

- D'après les analyses microstructurales, la surface spécifique de TiO_2 augmente pour 1 at.% Sn, grâce à l'élévation de la porosité et la rugosité du film, ainsi que à la réduction de la taille des grains de l'anatase de TiO_2 . Ceci fournit plus des sites actifs pour l'adsorption des molécules de RhB sur la surface de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$, ce qui améliore son rendement photocatalytique. Inversement, lorsque le taux de Sn croît à 3 et à 5 at.%, la porosité des films diminue, et provoque la diminution du rendement photocatalytic.
- A partir de l'analyse PL, le dopage à 1 at.% Sn améliore le taux de séparation (e^-/t^+), ce qui augmente leur durée de vie. En conséquence, plus d'électrons et de trous peuvent

contribuer à la photoréaction, et ainsi augmenter l'élimination des molécules organiques de RhB dans l'eau. Par contre, la recombinaison (e^-/t^+) croît pour les deux taux 3 et 5 at.% Sn, et cause la décroissance également du rendement photocatalytic.

- L'analyse UV-Vis montre la diminution de l'énergie de gap de TiO_2 par l'ajout du Sn, ce qui permet l'absorption d'une plus grande énergie de lumière UV, et par conséquence une génération plus élevée de paires (e^-/t^+) [94,166,170]. Ceci augmente la concentration de ($\bullet OH$) et ($\bullet O^{2-}$) et améliore ainsi l'efficacité photocatalytique des films de $Sn:TiO_2/Verre$ en comparaison avec le $TiO_2/Verre$.

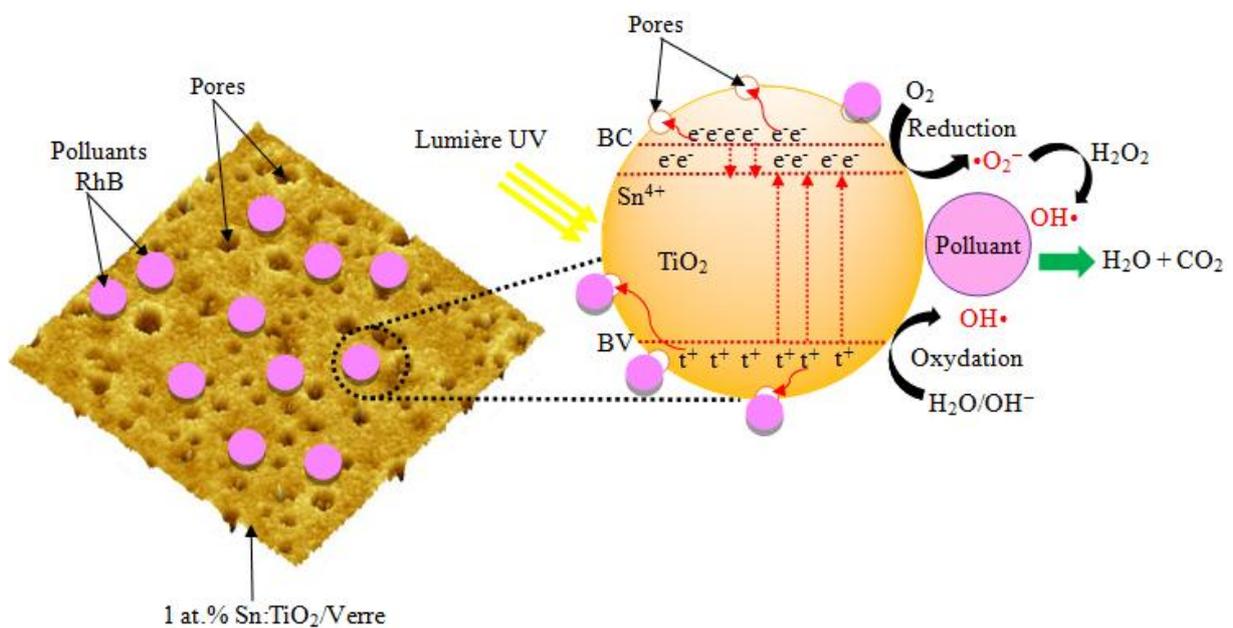


Figure IV.16 : Représentation schématique du mécanisme photocatalytique du film de 1 at.% $Sn:TiO_2/Verre$ sous l'irradiation UV pour la décomposition du polluant RhB.

Partie 1.2 Cas des couches minces de Sn:TiO₂ déposées sur silicium (100), traitées aux hautes températures

Aux basses températures (450 et 500 °C), nous avons constaté uniquement le film qui est dopé à 1 at.% Sn et recuit à 500 °C, pendant 2 h, fait l'objet de résultats prometteurs. En effet, il possède de grande densité de pores, de faible taux de recombinaison (e^-/t^+) ainsi que de meilleur rendement photocatalytique sous UV, par rapport aux autres films. A la lumière de ce que nous avons obtenu, une étude en fonction des hautes températures de recuit a pris place.

Au delà de 600 °C, les substrats de verre diffusent ce qui détruit les films de TiO₂ déposés, pour cela on a utilisé des substrats en silicium. Il faut noter que, la nature du substrat influe aussi sur les différentes propriétés du film de TiO₂.

Dans cette série, seuls les films de TiO₂ non dopé et dopé à 1 at.% Sn ont été déposés sur des substrats en Si(100), puis recuites à différentes températures 600, 800 et 1000 °C, maintenus pendant 2 h. Les propriétés structurale, morphologique, optique et photocatalytique de ces films seront étudiées.

Le tableau IV.7 illustre les valeurs des épaisseurs des films de TiO₂/Si(100) et 1 at.% Sn:TiO₂/Si(100) en fonction de la température de recuit. Les mesures de ces épaisseurs ont été effectuées à l'aide d'un profilomètre. L'épaisseur des films varie entre 509 et 536 nm.

Tableau IV.7 : Epaisseur des films de TiO₂/Si(100) et de 1 at.% Sn:TiO₂/Si(100).

Température (°C)	Epaisseur d (nm)	
	TiO ₂	1 at.% Sn:TiO ₂
600	517	509
800	525	536
1000	531	524

IV.1.2.1 Caractérisation structurale

IV.1.2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'influence de la température de recuit et du dopant 1 at.% Sn sur la structure cristalline de TiO₂/Si(100) est illustrée sur la figure IV.17.(a et b). Le pic situé autour de 32.09°, sur tous les diagrammes de DRX, est attribué au plan (100) du substrat de Si.

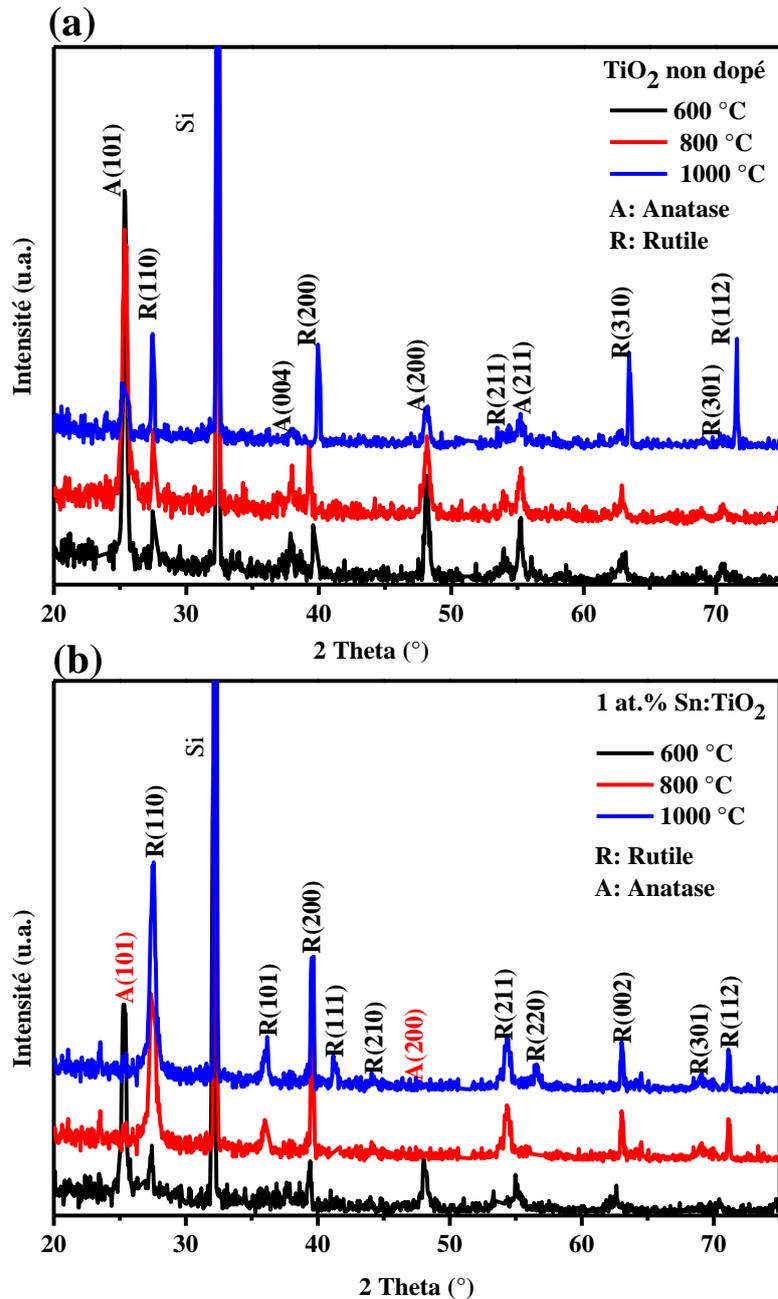


Figure IV.17 : Diagrammes de DRX des films (a) $\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$ et (b) $1 \text{ at.}\% \text{ Sn}:\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$ traités à 600, 800 et à 1000 °C.

La figure IV.17.a montre les diagrammes de DRX des films de $\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$ traités à 600, 800 et à 1000 °C. Tous les diagrammes montrent un caractère polycristallin avec la coexistence des phases anatase et rutile de TiO_2 . A température de 600 °C, le diagramme du film exhibe la présence des plans (101), (004), (200) et (211) de la phase anatase, avec les plans (110), (200), (211), (310), (301) et (112) de faibles intensités de la phase rutile, selon

la fiche (JCPDS 21-1276). L'élévation de la température de recuit à 800 et à 1000 °C provoque d'une part la diminution des intensités des pics de la phase anatase, et d'autre part le rétrécissement et l'intensification des pics de la phase rutile. Ces variations montrent la réduction du taux de cristallinité de la phase anatase et l'élévation de celui de rutile, avec la température de recuit. Ce qui indique que ces hautes températures accélèrent la transformation de la phase anatase vers la phase rutile, dans le TiO₂ non dopé, puisque le rutile devine la phase la plus stable dans ces conditions.

Cette transition de phase peut être expliquée par la variation de la taille des cristallites de TiO₂ et leur énergie de surface en fonction de la température. Il est rapporté que dans le cas de particules de TiO₂ de très faible taille (au-dessous d'une taille critique), l'énergie de surface de la phase anatase est plus faible que celle du rutile, c'est à dire que l'anatase est la phase favorable dans ce cas [29,30,72,163]. Cependant, la croissance de la température de recuit fait augmenter la taille de particules d'anatase de TiO₂ jusque à cette taille critique. Au-dessus de cette taille, le rutile devient la phase la plus stable, en raison de sa plus faible énergie de surface par rapport à celle d'anatase. Ce qui conduit à la transition de phase de l'anatase vers le rutile. Egalement, d'autres chercheurs ont montré que la phase anatase de TiO₂ commence à se transformer de manière irréversible en rutile, dans l'air, à une température proche de 600 °C [171-173]. Cependant, cette température varie entre 400 et 1200 °C dans des autres littératures [174-177]. Cette large gamme de température est due principalement aux diverses méthodes et conditions de synthèse de TiO₂.

La figure IV.17.b montre les diagrammes de DRX correspondant aux films 1 at.% Sn:TiO₂/Si(100) traités à 600, 800 et 1000 °C. De même, ils montrent que tous ces films sont polycristallins. Le diagramme du film traité à 600 °C, affiche la coexistence des phases anatase et rutile de TiO₂, identifiées par deux plans (101) et (200) de l'anatase et cinq plans de faibles intensités (110), (200), (211), (002) et (112) de la phase rutile. Cependant, aux températures de 800 et 1000 °C, nous relevons uniquement les plans caractéristiques de la phase rutile, indiquant la transition totale de la phase anatase vers la phase rutile. On note, également, l'apparition de trois nouveaux plans (101), (210) et (301) de la phase rutile à 800 °C, et deux autres nouveaux plans (111) et (220) de la même phase à 1000 °C. De plus, l'élévation de la température de recuit de 600 à 1000 °C, intensifie et rétrécit tous les pics de rutile. Ceci implique la croissance du taux de cristallinité et la taille des cristallites de cette phase. Aucun pic relatif à l'Sn ou SnO₂ n'a été observé, sur tous les diffractogrammes, indiquant la solubilité complète de Sn dans la matrice de TiO₂.

Ces résultats montrent que la température de recuit et le dopant 1 at.% Sn ont une influence remarquable sur la cristallinité de TiO₂/Si(100). En effet, les températures (600, 800 et 1000 °C) accélèrent la transition de la phase anatase vers la phase rutile, et l'ajout de 1 at.% Sn provoque une transition complète à 800 °C. A titre de comparaison, nous citons le travail de Xiufeng et al. [106], qui ont montré que la transition anatase-rutile peut avoir lieu au environ de 400 °C pour la poudre de 1 at.% Sn:TiO₂, ce qui est environ 150 °C inférieur à celui du TiO₂ non dopé (550 °C). Ils ont mentionné aussi que, pour la même température de recuit égale à 400 °C, l'augmentation du taux de Sn de 0.05 à 5 at.% favorise la transition anatase-rutile.

Plusieurs auteurs [154,163,178] ont expliqué cette accélération par le fait que la phase de cassitérite (SnO₂) est similaire à celle de la phase rutile de TiO₂, et donc l'addition de Sn comme dopant favorise la transformation de la phase anatase vers le rutile à basse température par rapport au TiO₂ non dopé.

IV.1.2.1.1.1 Composition des phases de TiO₂

Les diagrammes de DRX peuvent, aussi, être exploités pour déterminer les proportions des deux phases anatase (f_A) et rutile (f_R), par l'équation de Spurr et Myers (IV.13) [179] et l'équation (IV.14), respectivement :

$$f_A = \frac{1}{1 + 1.26 \frac{I_{R(110)}}{I_{A(101)}}} \quad (\text{IV.13})$$

$$f_R = 1 - f_A \quad (\text{IV.14})$$

Où : $I_{A(100)}$ et $I_{R(110)}$ sont, respectivement, l'intensité relative des plans (100) de l'anatase et (110) du rutile.

L'évolution du pourcentage des deux phases dans les films de TiO₂/Si(100) non dopés et dopés à 1 at.% Sn avec la température de recuit est présentée sur le tableau IV.8 et la figure IV.18. Dans un premier temps, les films de TiO₂ non dopés cristallisent sous forme de rutile et anatase, pour les trois températures. Nous notons l'augmentation du pourcentage du rutile de 17.35 à 73.72 % et la décroissance de celui d'anatase de 82.65 à 26.28 %, en fonction de ces dernières. En outre, dans le cas de 1 at.% Sn:TiO₂, le rutile apparaît à 600 °C comme

une phase minoritaire (19.12 %) et l'anatase comme une phase majoritaire (80.88 %). Alors qu'à 800 et 1000 °C les cristallites de 1 at.% Sn:TiO₂ se trouvent exclusivement (100 %) en phase rutile. Il est aussi constaté que l'incorporation de 1 at.% Sn conduit à l'accroissance du pourcentage de rutile, ainsi que à la réduction de celui d'anatase, pour les trois températures. Ces résultats confirment que la température de recuit favorise la transition de phase anatase-rutile dans les films de TiO₂/Si(100), et que l'ajout de 1 at.% Sn facilite cette transition. Le même comportement est remarqué par Zhu et al. [163].

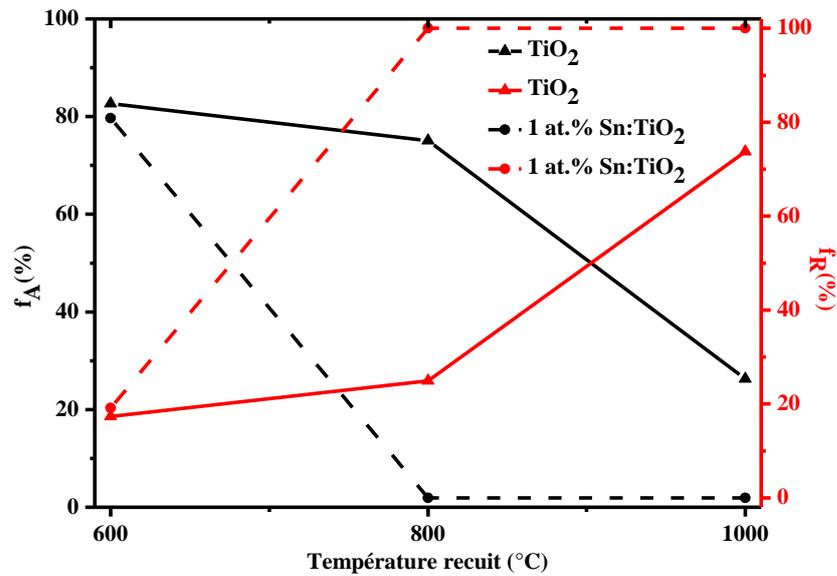


Figure IV.18 : Variation du pourcentage de l'anatase (f_A) et du rutile (f_R) en fonction de la température de recuit pour les films de TiO₂/Si(100) et 1 at.% Sn:TiO₂/Si(100).

IV.1.2.1.1.2 Taille des cristallites et microdéformation

Il est possible d'estimer la taille des cristallites des deux phases à partir de l'équation de Scherrer (IV.1) en utilisant la largeur à mi-hauteur des plans (101) d'anatase et (200) de rutile. Avec ces plans, les microdéformations ont été aussi calculées grâce à la formule (IV.2). Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau IV.8 et sur la figure IV.19.(a et b).

Dans les films de TiO₂ et Sn:TiO₂, nous remarquons que les tailles des cristallites de l'anatase et du rutile augmentent, au fur et à mesure que la température croît. Cet effet de grossissement de cristallites peut être attribué à la minimisation des microdéformations dans ces films (figure IV.19.b) due à la stabilité des étapes de nucléation, de coalescence ainsi que de croissance, quand la température augmente [18,19,22]. En revanche, nous observons que l'ajout de 1 at.% Sn mène à la réduction de la taille des cristallites des deux phases, quelle

que soit la température de recuit. Ceci peut-être expliqué par la croissance de la microdéformation (figure IV.19.b) résultant de l'incorporation du Sn dans la matrice de TiO_2 qui empêche la croissance des cristaux.

Un résultat similaire a été signalé par d'autres auteurs dans leurs travaux [163,180], où la taille des cristallites de l'anatase et du rutile de la poudre de $\text{Sn}:\text{TiO}_2$ augmente en fonction de la température, et par contre, elle diminue en fonction de l'évolution du taux de Sn.

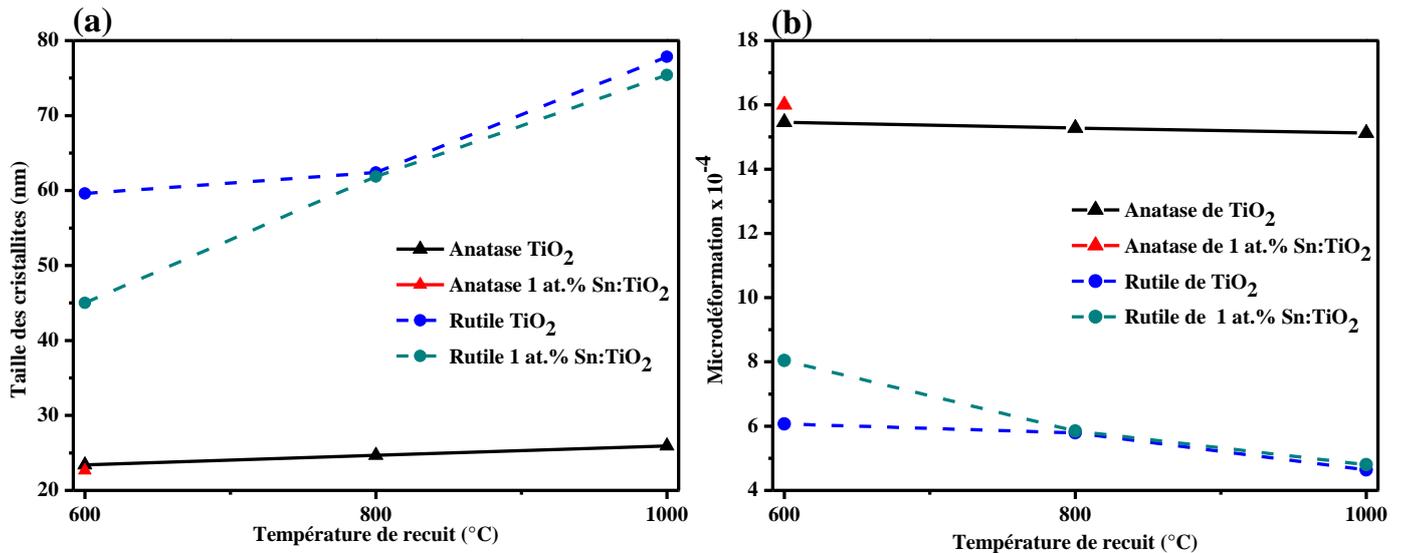


Figure IV.19 : (a) Variation de la taille des cristallites et (b) la microdéformation en fonction de la température, pour les films de TiO_2 et 1 at.% $\text{Sn}:\text{TiO}_2$.

De plus, les films de TiO_2 non dopé et dopé à 1 at.% Sn montrent la dominance de la taille des cristallites de la phase rutile par rapport à celle de la phase anatase, quelle que soit la température de recuit (de 600 à 1000 °C). Ces tailles sont comprises entre 45-77.84 nm pour le rutile et entre 22.65-23.93 nm pour l'anatase (tableau IV.8 et figure IV.19.a).

Tableau IV.8 : Différentes valeurs des paramètres structuraux des films de TiO₂/Si(100) et 1 at.% Sn:TiO₂/Si(100).

Films de TiO ₂		Plans	2θ (°)	I (u.a.)	f _A et f _R	β (°)	D (nm)	ε x10 ⁻⁴
600 °C	Non dopé	A ₍₁₀₁₎	25.36	316.27	82.65	0.357	23.39	15.46
		R ₍₁₁₀₎	27.42	52.68	17.35	0.264	59.61	6.07
	1 at.% Sn	A ₍₁₀₁₎	25.32	198.66	80.88	0.368	22.65	16
		R ₍₁₁₀₎	27.42	37.28	19.12	0.275	45	8.04
800 °C	Non dopé	A ₍₁₀₁₎	25.37	219.98	75.08	0.353	23.67	15.28
		R ₍₁₁₀₎	27.37	57.94	24.92	0.224	62.42	5.79
	1 at.% Sn	R ₍₁₁₀₎	27.44	150.62	100	0.226	61.87	5.85
1000 °C	Non dopé	A ₍₁₀₁₎	25.36	41.17	26.28	0.349	23.93	15.12
		R ₍₁₁₀₎	27.35	91.64	73.72	0.186	77.84	4.64
	1 at.% Sn	R ₍₁₁₀₎	27.44	228.40	100	0.188	75.41	4.80

IV.1.2.1.2 Spectroscopie Raman

La figure IV.20.a présente les spectres Raman des films de TiO₂/Si(100) traités à 600, 800 et à 1000 °C. Les deux pics situés autour de 302 et de 521 cm⁻¹ sont attribués au substrat de Si (100). Les spectres exhibent les mêmes phénomènes que ceux observés sur les diagrammes des rayons X. Ils montrent la coexistence des deux phases cristallines anatase et rutile de TiO₂, pour les trois températures. Un pic intense situé autour de 142 cm⁻¹ correspondant au mode de vibration B_{1g} de la phase rutile, avec trois pics de faible intensité repérés autour de 195, 395 et 637 cm⁻¹ attribués respectivement aux modes de vibrations E_g, B_{1g} et E_g de la phase anatase [144,145]. Lorsqu'on augmente la température, nous remarquons l'élévation de l'intensité des pics de rutile et d'anatase, ce qui peut être lié à l'augmentation de la taille des grains des deux phases.

La figure IV.20.b illustre les spectres Raman des films de 1 at.% Sn:TiO₂/Si(100), traités à 600, 800 et à 1000 °C. Pour le film recuit à 600 °C, le spectre enregistre à nouveau la coprésence des modes de vibrations des phases rutile et anatase. Deux pics de très faibles intensités de l'anatase sont situés à 195 cm⁻¹ (E_g) et 634 cm⁻¹ (E_g), tandis que celles observées à 142 cm⁻¹ (E_g) et à 436 cm⁻¹ (A_{1g}) sont associés au rutile. Un large pic à 226 cm⁻¹ est souvent observé pour le rutile, il est attribué à la diffusion de second ordre soit au désordre dynamique de l'octaèdre TiO₆ [18,181]. Cependant, lorsque la température de recuit augmente à 800 °C et à 1000 °C, les pics observés sont liés à la présence unique de la phase rutile, ce qui affirme

la transformation complète de l'anatase vers le rutile. Nous notons aussi l'apparition d'un nouveau pic situé à 608 cm^{-1} correspondant au mode de vibration B_{1g} du rutile, la diminution de l'intensité du pic situé à 142 cm^{-1} (E_g), sans oublier l'intensification des trois pics 226 , 436 et 608 cm^{-1} de cette phase. Cela signifie la croissance du taux de cristallinité et la taille des grains du rutile dans le film de $1\text{ at.}\%$ Sn:TiO₂/Si(100), quand la température croît. En plus, nous n'observons aucune trace de phases de Sn, SnO ou encore SnO₂, indiquant ainsi la dispersion totale du Sn dans la matrice de TiO₂.

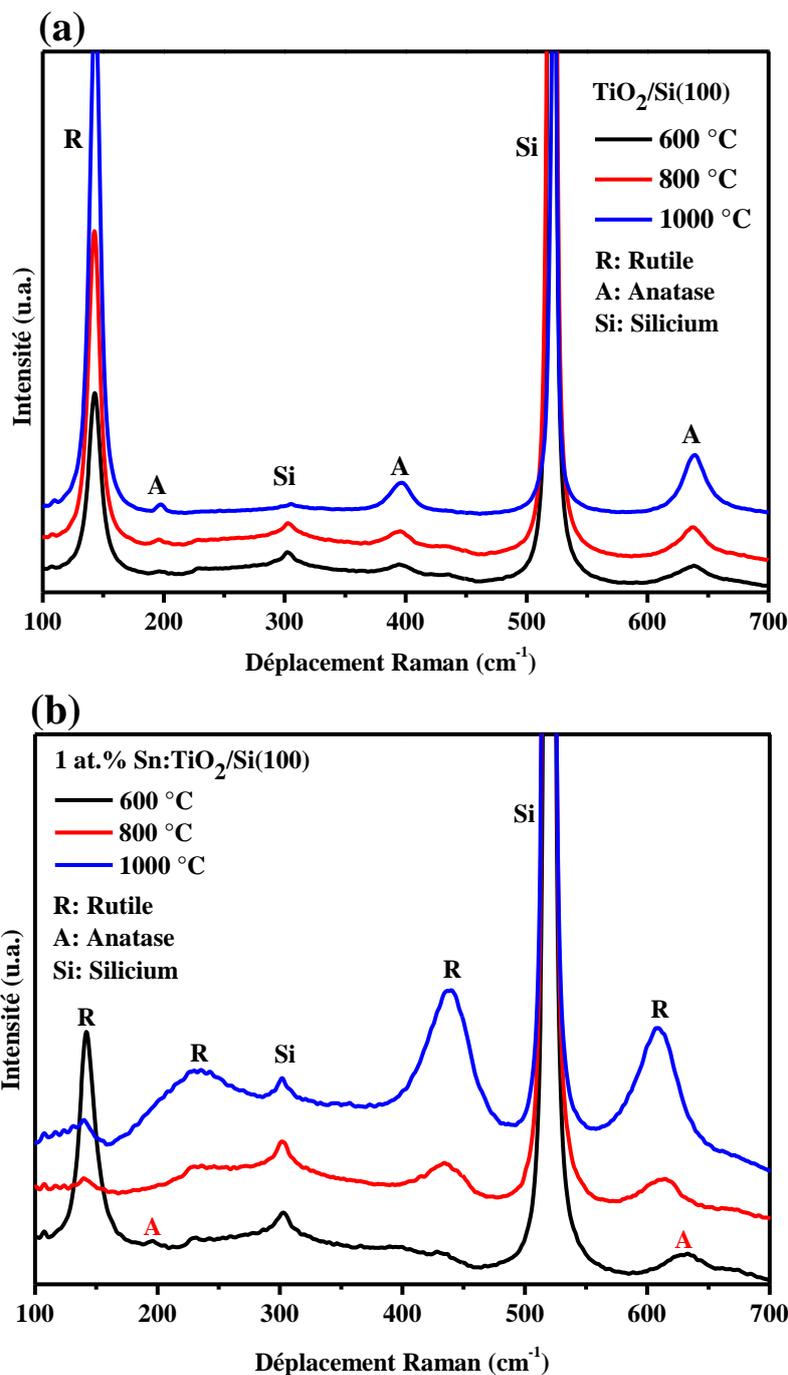


Figure IV.20 : Spectres Raman des films (a) TiO₂/Si(100) et (b) 1 at. % Sn:TiO₂/Si(100) recuits à 600, 800 et à 1000 °C.

Lorsque nous comparons les spectres Raman de TiO_2 et ceux de 1 at. % $\text{Sn}:\text{TiO}_2$ (figure IV.20.(a et b)), nous remarquons que l'addition de 1 at.% Sn provoque d'une part l'apparition des nouveaux pics de rutile (226, 436, 608 cm^{-1}) et la disparition de ceux de l'anatase (195, 395 et 637 cm^{-1}). Cette conséquence provoque la réduction du taux de cristallinité de l'anatase et l'accroissement de celui de rutile. Ceci indique que le dopant Sn accélère la transition de phase anatase-rutile. D'autre part, nous notons que la largeur des pics de rutile dans les films 1 at. % $\text{Sn}:\text{TiO}_2$ est supérieure à celle de TiO_2 non dopé, pour les trois températures. Ceci peut être lié à la réduction de la taille des grains de cette phase après l'ajout de 1 at.% Sn.

En résumé, les analyses Raman des films de $\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$ non dopés et dopés à 1 at.% Sn confirment que les températures de recuit (600, 800 et 1000 °C) engendrent la transition de phase anatase-rutile, et que l'addition de 1 at.% Sn conduit à une transition complète à basse température (800 °C), comparé au TiO_2 non dopé. Elles montrent aussi que la taille des grains des deux phases augmente avec la température de recuit, cependant, un comportement inverse est obtenu en ajoutant 1 at.% Sn. Ces résultats sont tout à fait cohérents avec ceux de DRX.

IV.1.2.2 Caractérisation morphologique

La figure IV.21.(a-f) illustre les micrographies MEB des films de $\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$ et 1 at.% $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$, traités à 600, 800 et à 1000 °C. Les valeurs de la taille des grains déterminées par le MEB (D_{MEB}) sont présentées dans le tableau IV.9. Il est clair que la température de recuit et le dopant 1 at.% Sn affectent la morphologie de la surface de TiO_2 .

La forme et la tailles des grains des films de TiO_2 et 1 at.% $\text{Sn}:\text{TiO}_2$ traités à 600 °C ne sont pas claires (figure IV.21.(a et d)). Tandis qu'aux températures de 800 °C (figure IV.21.(b et e)) et 1000 °C (figure IV.21.(c et f)), les micrographies des films révèlent une morphologie de surface dense, granulaire avec la distribution des grains de différentes tailles et formes (sphérique et pyramidale). Ces micrographies montrent également que les grains sont dirigés dans différentes directions, confirmant la nature polycristalline des films.

Par ailleurs, la structure des films de TiO_2 non dopés est compacte, tandis que celle de 1 at.% $\text{Sn}:\text{TiO}_2$ est poreuse. Ce qui indique que le dopant 1 at.% Sn conduit à la formation des pores dans les films de TiO_2 . Ceci est probablement lié à la variation de la composition chimique du sol de TiO_2 après l'ajout de la solution du dopant Sn. Il est constaté aussi que

la taille et le nombre de ces pores augmentent avec la température, tel que leur diamètre est autour de 34-69 nm et de 103-172 nm pour les températures 800 et 1000 °C, respectivement.

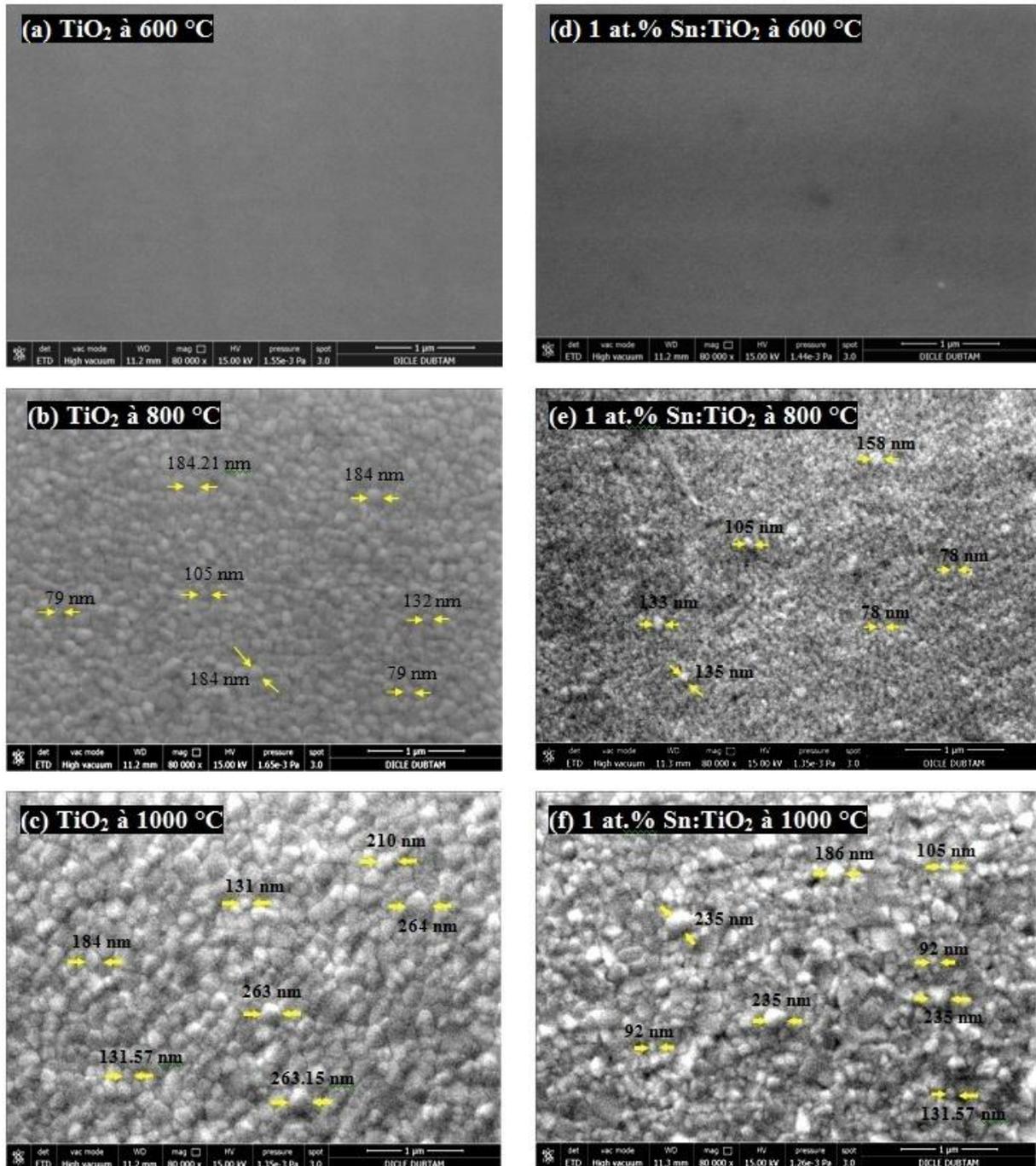


Figure IV.21 : Images MEB des films de TiO₂/Si(100) et 1 at.% Sn:TiO₂/Si(100) recuits à différentes températures.

De plus, d'après la figure IV.21 et le tableau IV.9, nous observons que la taille des grains (D_{MEB}) de TiO₂/Si(100) et 1 at.% Sn:TiO₂/Si(100) augmente en fonction de

la température de recuit, avec la dominance de la taille des grains de forme pyramidale. Cette élévation s'explique par la coalescence des grains entre eux qui devient très importante avec l'accroissement de la température. Par contre, l'ajout de 1 at.% Sn diminue les valeurs de celle-ci, quelle que soit la température de recuit. Ce qui affirme l'effet négatif du dopant Sn sur la formation des grains du film de $\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$.

Ces résultats confirmant le comportement des valeurs de la taille des cristallites déduites à partir des diagrammes de DRX. Cependant, la taille des grains déterminée par MEB (D_{MEB}) est plus grande que la taille des cristallites D (tableau IV.8). Ceci est expliqué par le fait que les grains de grande taille observés par le MEB sont formés par plusieurs cristallites détectés par le diffractomètre de rayons X.

L'étude de la variation de la morphologie du film 1 at.% Sn: $\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$ en fonction de la température de recuit est complétée par les images AFM en 2D et en 3D, qui sont présentées dans la figure IV.22.(a-c). Les valeurs de la taille des grains déterminées par l'AFM (D_{AFM}) et de la rugosité moyenne de la surface (RMS) sont reportées dans le tableau IV.9.

Les micrographes exhibent le même phénomène que celui observé par le MEB. Tous les films présentent une morphologie de surface poreuse, dense et granulaire composée de grains de différentes tailles et formes (sphérique et pyramidale). Ces grains évoluent selon des orientations aléatoires. La taille des grains (D_{AFM}) croît avec la température, et ses valeurs sont très proches à ceux de D_{MEB} (tableau IV.9).

De plus, ces images montrent clairement la dominance de la taille des grains de forme pyramidale, ainsi que l'élévation de leur nombre en fonction de la température. Cette forme des grains favorise l'apparition plus des pores comparée à celle de la forme sphérique, ce qui explique l'augmentation du caractère poreux (nombre, diamètre et profondeur des pores) du film de 1 at.% Sn: $\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$, avec la température de recuit. En effet, la taille de ceux-ci varie autour de 24-56, 54-112 et 62-132 nm, pour les températures 600, 800 et 1000 °C, respectivement.

Le tableau IV.9 montre les valeurs de la rugosité de la surface (RMS) du film de 1 at.% Sn: $\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$, qui évoluent selon les valeurs 10.44, 15.53 et 34.20 nm, correspondant aux températures 600, 800 et 1000 °C, respectivement. Cela peut être expliqué par l'accroissement de la taille des grains, la variation de leur forme de sphérique vers pyramidale, ou encore l'augmentation du caractère poreux, quand la température croît de 600 à 1000 °C.

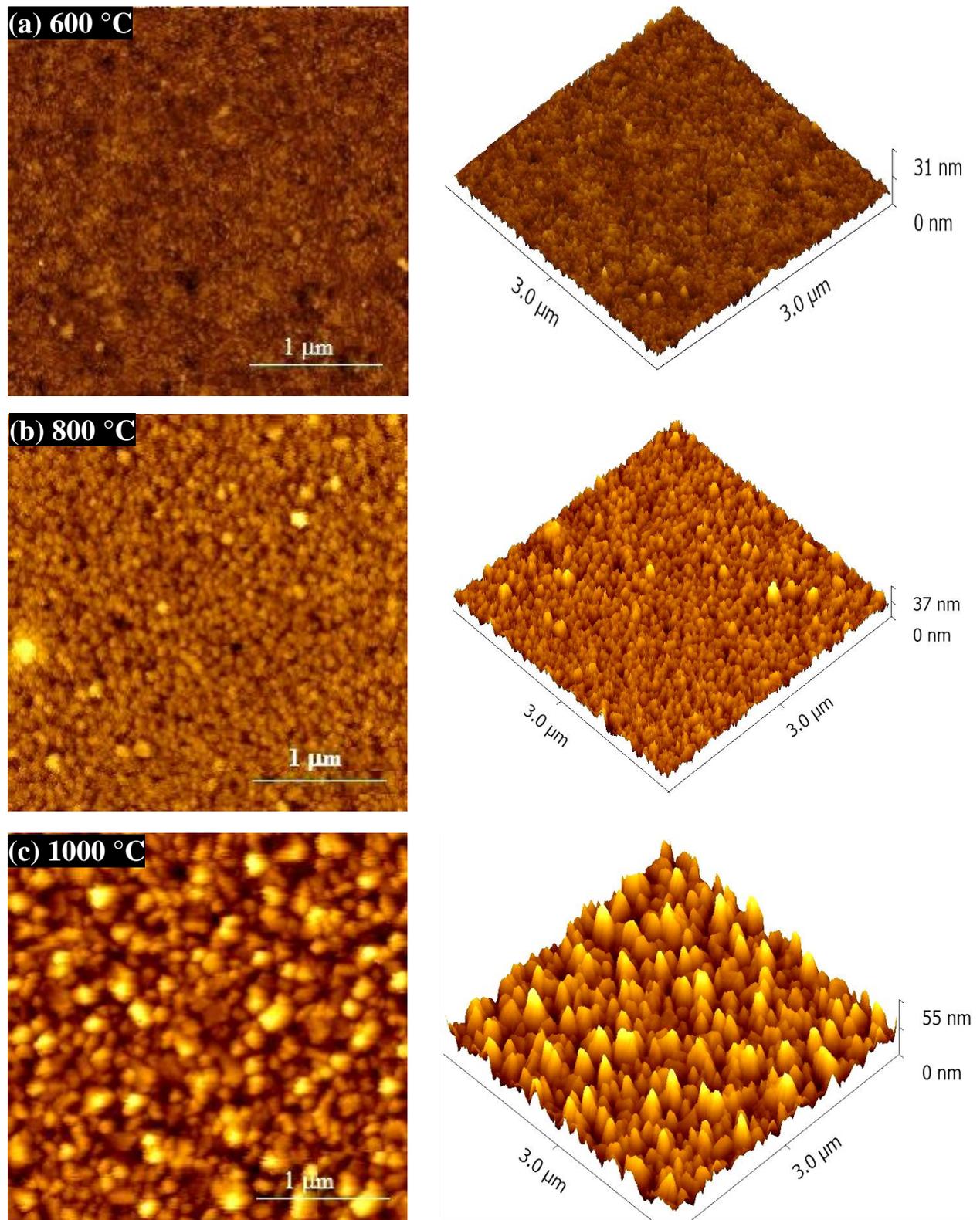


Figure IV.22 : Images AFM en 2D et en 3D des films de 1 at.% Sn:TiO₂/Si(100) recuits à différentes températures.

Tableau IV.9 : Tailles des grains (D_{AFM} et D_{MEB}) et la rugosité de la surface (RMS) des films de $TiO_2/Si(100)$ et 1 at.% $Sn:TiO_2/Si(100)$ traités à 600, 800 et à 1000 °C.

Température (°C)	TiO ₂	1 at.% Sn:TiO ₂	1 at.% Sn:TiO ₂	
	D_{MEB} (nm)		D_{AFM} (nm)	RMS (nm)
600	/	/	47-62	10.44
800	79-184	78-158	62-155	15.53
1000	131-263	92-235	90-246	34.20

En résumé, les résultats obtenus par AFM sont en bon accord avec ceux de MEB. L'étude de la morphologie par ces deux techniques confirme la nature polycristalline des films. Tous les films composés de grains de deux formes sphérique et pyramidale avec la dominance de la taille de cette dernière. La taille des grains croît avec la température de recuit et diminue après l'ajout du Sn. Ce dopant conduit aussi à l'apparition des pores dans le film de TiO_2 . Le nombre et la taille de ces pores ainsi que la rugosité du film dopé à 1 at.% Sn augmentent avec la température de recuit. Ces variations rendent la surface de ce film poreuse et rugueuse, et par conséquent, elle permet d'atteindre une vaste surface spécifique, qui est censée améliorer l'activité photocatalytique du film.

IV.1.2.3 Caractérisation optique

L'influence de la température de recuit et le dopant 1 at.% Sn sur les propriétés optiques du film de $TiO_2/Si(100)$ a été étudiée par la spectrométrie de réflexion, et les spectres enregistrés sont illustrés sur la figure IV.23.(a et b).

Comme on peut le voir sur la figure IV.23.(a et b), l'allure générale de tous les spectres de réflexion (R%) est presque identique. Ils présentent un caractère ondulatoire dans l'intervalle [380-800 nm], dû à l'effet d'interférences (air/film/substrat), indiquant que nos films sont épais et uniforme. Il est clair que les valeurs du coefficient de réflexion (R%) des films de 1 at.% $Sn:TiO_2$ (5-97%) sont supérieures à celles de TiO_2 (7-85%), pour les trois températures. De plus, l'élévation de la température conduit aussi à l'augmentation du coefficient de réflexion. Cette élévation du coefficient de réflexion (R%) avec la température et le dopant 1 at.% Sn peut être liée au changement de la taille et la forme des grains, la composition de phase (anatase/rutile), la rugosité de la surface (RMS), et la morphologie de la surface compacte vers celle poreuse.

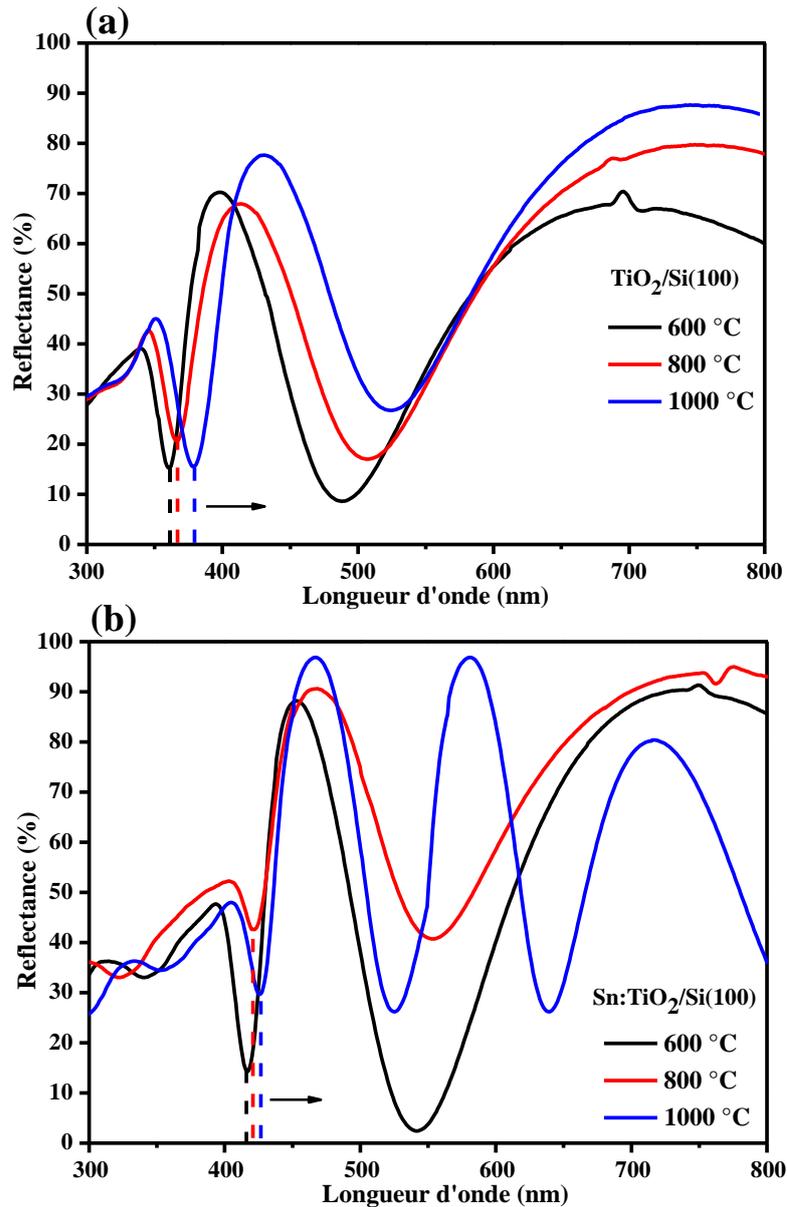


Figure IV.23 : Spectres de réflectance des films de TiO₂/Si(100) et 1at.% Sn:TiO₂/Si(100) recuits à différentes températures.

De l'autre coté, ces spectres montrent aussi une absorption fondamentale dans le domaine UV pour les films de TiO₂, et dans le domaine visible pour les films de 1 at.% Sn:TiO₂, correspondant à la transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction [11,16]. Quant la température de recuit croît de 600 à 1000 °C, un décalage significatif de cette bande vers les grandes longueurs d'onde (red-shift) est observé, de 357 à 380 nm pour le TiO₂ et de 419 à 425 nm pour le 1 at.% Sn:TiO₂. Cela traduit la réduction de la bande interdite de TiO₂. Nous remarquons aussi que les valeurs

de seuil d'absorption des films de 1 at.% Sn:TiO₂ sont supérieures à celles de TiO₂, pour les trois températures. Ce résultat indique que l'ajout de 1 at.% Sn fait décaler la bande d'absorption de TiO₂/Si(100) de l'UV vers le visible, et par conséquent il diminue l'énergie de gap.

Ce red-shift ou autrement dit la diminution de l'énergie de gap (E_g) du film de TiO₂/Si(100) avec la température de recuit et le dopant 1 at.% Sn est une conséquence de :

- (a) L'élévation de la taille de grains avec la température, qui provoque la disparition des défauts et la réorganisation de la structure cristalline de TiO₂ [116,164,165] ;
- (b) L'incorporation de l'étain (Sn) dans la matrice du TiO₂ induit la formation de nouveaux niveaux localisés, situés au-dessous de la bande de conduction (BC) conduisant au rétrécissement de la bande interdite du TiO₂ [109,142] ;
- (c) La transition de la phase anatase vers la phase rutile, cette dernière a une bande interdite (3 eV) inférieure à celle d'anatase (3.2 eV) [105,182].

A titre de comparaison, les auteurs [183] ont montré l'accroissement du coefficient de réflexion R% de 60 à 80 % et la diminution de l'énergie du gap de 3.57 à 3.46 eV des films d'Hg:TiO₂ déposés par sol-gel sur substrat de silicium, lorsque la température de recuit croît de 400 à 1000 °C. Pour des films de TiO₂/Si(001), Toubal et al. [184] ont trouvé que le co-dopage à 3.5 at.% (Cu-Co) et l'évolution de la température de recuit de 800 à 1000 °C, conduisent à l'élévation de leur coefficient de réflexion R%, ainsi que le décalage de leur seuil d'absorption de 325 à 355 nm traduisant l'augmentation de l'énergie de gap.

Dans notre cas, l'absorption des films de 1 at.% Sn:TiO₂/Si(100) dans la région visible est très bénéfique pour la photocatalyse sous la lumière visible.

IV.1.2.4 Propriétés photocatalytiques

L'activité photocatalytique sous la lumière visible ($\lambda = 415$ nm) des films de 1 at.% Sn:TiO₂/Si(100) traités à 600, 800 et 1000 °C a été testée, pour la dégradation du polluant RhB dans l'eau, pendant 5 h.

L'évolution de la concentration de RhB sous l'irradiation visible pour les films de 1 at.% Sn:TiO₂/Si(100), est reportée sur la figure IV.24.a. En premier lieu, la photolyse directe de RhB se révèle négligeable, indiquant que la décroissance de la concentration de RhB avec le temps d'irradiation est due au procédé photocatalytique induit par le TiO₂. Ceci confirme que tous ces films sont actifs sous la lumière visible. En outre, nous observons d'une part que la concentration de RhB diminue plus rapidement en présence du film recuit à

600 °C, montrant que ce film présente une meilleure efficacité photocatalytique comparée aux deux autres films, et d'autre part que cette activité semble diminuer avec la température.

La constante de vitesse K ainsi que le taux de dégradation D % de RhB des différents films ont été déterminés en utilisant l'équation IV.10 (figure IV.24.b) et l'équation IV.11 (figure IV.24.c), respectivement. Les valeurs sont reportées dans le tableau IV.10. Ces deux grandeurs diminuent de 2.5×10^{-3} à $1.27 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et de 52 à 31%, respectivement, quand la température de recuit croît de 600 à 1000 °C. Ces résultats signifient clairement que la photoactivité du film de 1 at.% Sn:TiO₂/Si(100) varie d'une manière inversement proportionnelle à la température de recuit, et que le film recuit à 600 °C possède une activité bien meilleure que les autres films.

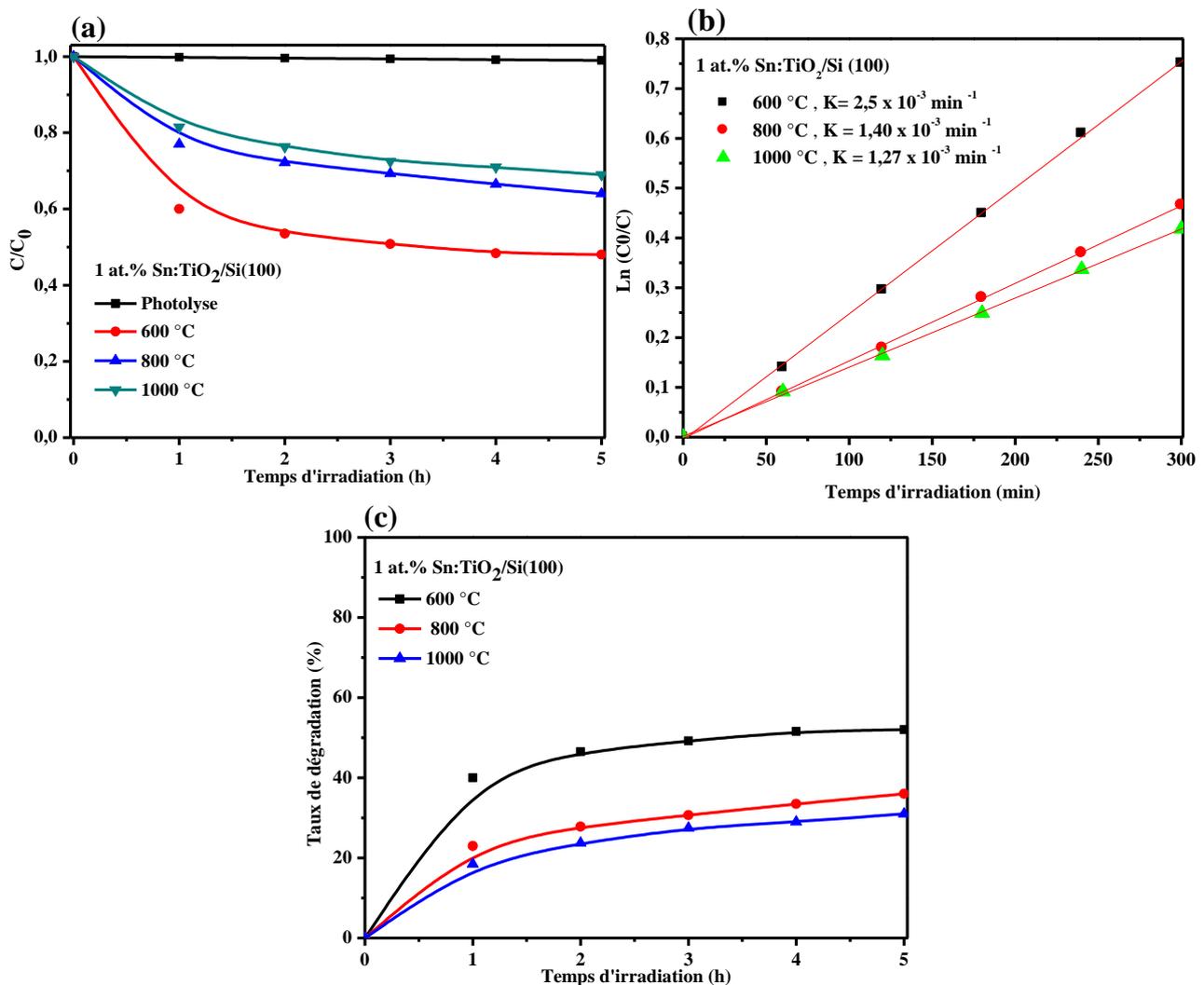


Figure IV.24 : Evolution de (a) C/C_0 , (b) $\ln(C_0/C)$ et (c) du taux de dégradation de RhB, avec le temps d'irradiation visible en présence des films de 1 at.% Sn:TiO₂/Si(100).

Tableau IV.10 : Valeurs de la constante de vitesse K et le taux de dégradation D% des films de 1 at.% Sn:TiO₂/Si(100) recuits à 600, 800 et à 1000 °C.

Echantillons	K (min ⁻¹)	D (%)
600 °C	2.51x10 ⁻³	52
800 °C	1.4 x10 ⁻³	36
1000 °C	1.27 x10 ⁻³	31

Afin d'expliquer ce comportement photocatalytique, on revient aux propriétés structurales des films. Les études par DRX et Raman ont montré que le film de 1 at.% Sn:TiO₂/Si(100) recuit à 600 °C, comprend un mélange d'anatase (80.88 %) et de rutile (19.12 %). La présence d'une jonction entre ces deux phases serait la raison de sa plus importante efficacité. En effet, l'effet synergétique entre l'anatase et le rutile permettrait d'une part, le transfert de l'électron de la bande de conduction (BC) de l'anatase vers la bande de conduction (BC) du rutile car la position de cette dernière est en dessous de celle de l'anatase. Et d'autre part, le trou de la bande de valence (BV) du rutile se transfère aussi vers la bande de valence (BV) de l'anatase car la position de cette dernière est en dessus de celle du rutile. La recombinaison des paires (e⁻/h⁺) photogénérées se voit donc diminuer (figure IV.25) [24,84-86]. Cela conduit à l'amélioration de la photoactivité du film. Par contre, les films recuits à 800 et à 1000 °C, contenaient uniquement la phase rutile, qui a une bande interdite directe, donc leurs charges photogénérées se recombineraient très vite, et par conséquent, elles impactent négativement sur la réponse photocatalytique [72,185].

Des études antérieures ont observé cet effet de synergie, et ont démontré que le système photocatalytique le plus efficace comprenait à la fois les deux phases anatase et rutile, et non seulement une seule phase (soit anatase ou rutile) [72,99].

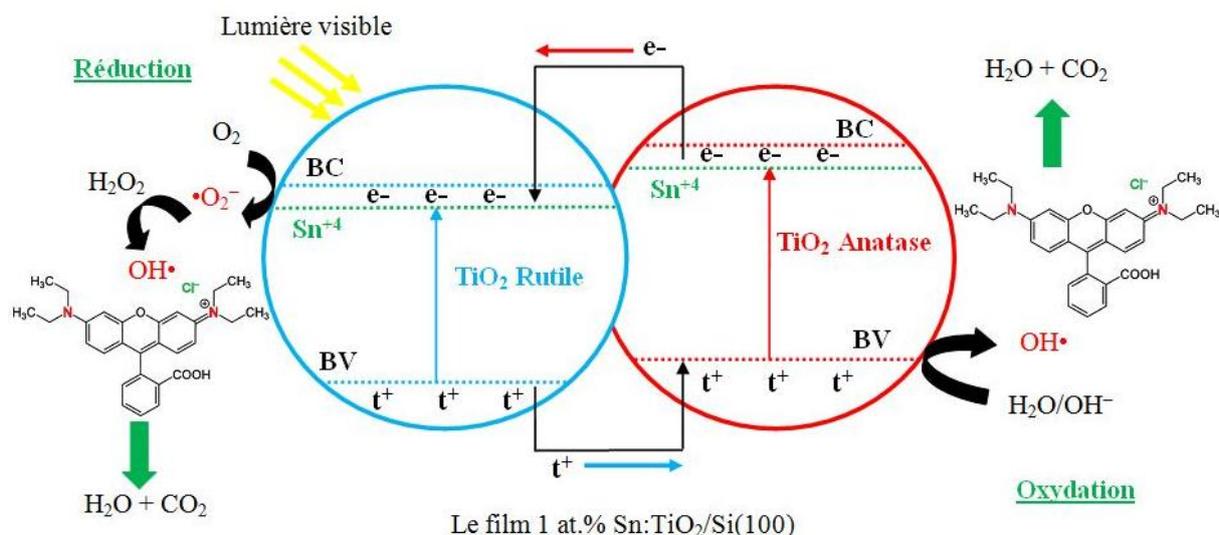


Figure IV.25 : Représentation schématique de l'effet synergétique entre l'anatase et le rutile dans le film de 1 at.% Sn:TiO₂/Si(100) sous l'irradiation visible pour la dégradation du RhB.

L'activité photocatalytique est le résultat d'une interaction entre un grand nombre de paramètres fortement liées tels que : la composition des phases, la cristallinité, la taille des grains, l'énergie de gap, la mobilité des porteurs de charge, la présence d'impuretés, la quantité et le type de défauts... [186,187]. Dans notre cas, malgré la réduction de l'énergie de gap et l'accroissement de la porosité et la rugosité du film de 1 at.% Sn:TiO₂/Si(100) avec la température, nous constatons que cette dernière a un effet négatif sur la photoactivité des films sous la lumière visible. Donc, nous pouvons conclure que le facteur majeur ici est la composition des phases anatase-rutile du film de 1 at.% Sn:TiO₂/Si(100).

IV.1.3 Conclusion

Cette partie a permis d'étudier l'influence de quelques paramètres d'élaboration dans le procédé sol-gel dip-coating sur les propriétés physico-chimiques des films de Sn:TiO₂, et d'évaluer les propriétés photocatalytiques correspondantes. Nous pouvons conclure que ces paramètres peuvent influencer grandement les différentes propriétés de TiO₂.

En premier lieu, nous avons étudié l'effet de recuit aux basses températures 450 et 500 °C, et pour un taux de Sn varie entre 1 et 5 at.% sur les propriétés des films de TiO₂/Verre. La combinaison des différentes techniques de caractérisation utilisées, a permis de conclure que l'augmentation de la température de recuit de 450 à 500 °C et l'incorporation de 1 at.% Sn, ont permis de diminuer l'énergie de gap et d'obtenir une surface

fortement poreuse avec un faible taux de recombinaison des paires (e^-/t^+), et par conséquent, d'améliorer l'efficacité de TiO_2 /Verre pour la décomposition de RhB sous la lumière UV .

En second lieu, nous avons expliqué que l'effet des hautes températures de recuit (600, 800 et 1000 °C, pendant 2 h) sur les propriétés du film de 1 at.% Sn: TiO_2 /Si(100). Les résultats montrent que l'élévation de la température de recuit favorise la transition de phase anatase-rutile, et que l'addition de 1 at.% Sn accélère cette transition. Le dopant 1 at.% Sn a conduit à la formation des pores dans les films de TiO_2 /Si(100). De plus, les hautes températures et le dopage à 1 at.% Sn ont permis aussi d'obtenir des films avec une absorption étendue dans le domaine du visible. Tous les films de 1 at.% Sn: TiO_2 /Si(100) sont activés sous l'irradiation visible, cependant, le film recuit à 600 °C a une activité plus améliorée par rapport aux autres films. Ceci est attribué à l'existence de l'effet de synergie entre l'anatase et le rutile conduisant à une meilleure séparation entre les paires (e^-/t^+) photo-générés.

Partie 2 : Couches minces de TiO₂ dopées à l'aluminium (Al:TiO₂)

Cette partie se subdivise aussi en deux, la première partie sera consacrée aux propriétés des films de TiO₂/Verre et d'Al:TiO₂/Verre traités aux basses températures (450 et 500 °C, pendant 2 h). Alors que la seconde concerne les films d'Al:TiO₂/Si(100) traités aux hautes températures (600, 800 et 1000 °C, pendant 2 h). Elle est réservée à l'étude de :

- 1- L'effet du taux du dopant Al (1, 3, 5 et 7 at.%), sur la viscosité de la solution de TiO₂, en fonction du temps ;
- 2- La variation des différentes propriétés des films d'Al:TiO₂/Verre en fonction du nombre de trempage (2, 4 et 6), de la température de recuit (450 et 500 °C) et du taux d'Al (de 0 à 7 at.%) ;
- 3- L'évolution des propriétés structurale, morphologique, optique et photocatalytic des films de 3 at.% Al:TiO₂/Si(100) en fonction des hautes températures de recuit (600-1000 °C).

Partie 2.1 Cas des couches minces d'Al:TiO₂/Verre, traitées aux basses températures

IV.2.1.1 Influence du taux du dopant Al sur la viscosité de la solution de TiO₂

Cette section est destinée à connaître l'effet du taux d'Al sur l'évolution de la viscosité de la solution de TiO₂ en fonction du temps. Pour cela, les mesures ont été effectuées régulièrement une fois chaque semaine jusqu'aux 21 jours de la synthèse des différentes solutions, et ceci à la température ambiante. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-après.

Tableau IV.11 : Variation de la viscosité de la solution de TiO₂ en fonction du taux d'Al et du temps.

L'âge de la solution	Viscosité (η) en (mPa.s)				
	TiO ₂	1 at.% Al:TiO ₂	3 at.% Al:TiO ₂	5 at.% Al:TiO ₂	7 at.% Al:TiO ₂
1 jour	10.08	10.33	10.46	10.52	10.75
7 jours	18.22	23.11	42.21	75.24	79.07
14 jours	57	101.57	112	132.08	145
21 jours	82.46	113.81	154.31	187.11	192.33

D'après ce tableau, nous remarquons une augmentation significative de la viscosité de la solution de TiO_2 avec le taux d'Al et le temps. Cette évolution s'explique par l'accélération des deux réactions chimiques d'hydrolyse et de condensation durant la formation du réseau minéral de TiO_2 , par l'ajout des solutions du dopant Al. Elles favorisent ainsi la gélification du sol avec le temps.

Après 3 mois de vieillissement des solutions d'Al: TiO_2 , nous observons l'apparition des gels, tandis que pour le sol de TiO_2 non dopé, le gel n'apparaît qu'après 8 mois. Après une année, toutes les solutions d'Al: TiO_2 se transforment en xérogels. Un exemple du gel et du xérogel de 7 at.% Al: TiO_2 est illustré sur la figure IV.26.

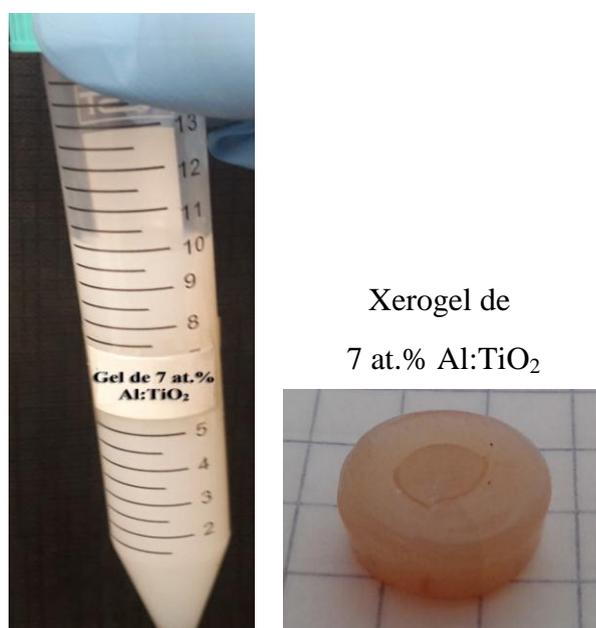


Figure IV.26 : Photos du gel et du xérogel de 7 at.% Al: TiO_2 .

IV.2.1.2 Influence du nombre de trempages

Une première série d'expériences, à tout d'abord, été réalisée afin d'étudier l'effet du nombre de trempages sur la cristallinité du film de 1 at.% Al: TiO_2 /Verre, recuit à 450 °C, pendant 2 h.

La figure IV.27 montre les diagrammes de DRX correspond aux films de 1 at.% Al: TiO_2 /Verre avec différents nombres de trempages (2, 4 et 6). Ces diagrammes montrent la présence unique de la phase anatase de TiO_2 , pour les trois films. À 2 trempages, nous notons la présence d'un seul plan (101) d'anatase. Et lorsque le nombre de trempages croît à 4 et à 6, nous observons l'apparition de deux nouveaux plans (200) et (211)

de la même phase, avec l'intensification et le rétrécissement du plan (101), indiquant l'accroissement du taux de la cristallinité et la taille des cristallites de TiO_2 . Ces variations sont attribuées à l'élévation de la quantité de la matière déposée. D'autre part, aucun changement des positions des pics n'a été remarqué, ce qui signifie que l'épaisseur n'a pas d'effet sur les paramètres de maille cristalline de TiO_2 .

A partir de cette analyse, la meilleure structure cristalline du film 1 at.% Al: TiO_2 /Verre est obtenue avec 6 trempages.

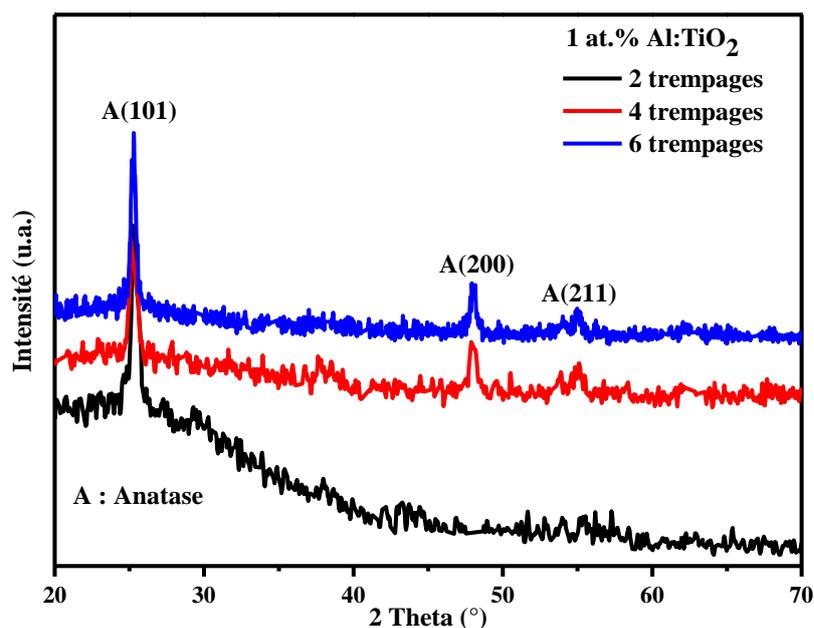


Figure IV.27 : Diagrammes de DRX des films 1 at.% Al: TiO_2 /Verre traités à 450 °C pour différents nombres de trempages.

IV.2.1.3 Influence du taux du dopant Al et de la température de recuit

Les deux séries des films d'Al: TiO_2 /Verre avec différents taux d'Al (0, 1, 3, 5 et 7 at.%) ont été recuites à 450 et à 500 °C, pendant 2 h.

IV.2.1.3.1 Caractérisation structurale

IV.2.1.3.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de DRX de la figure IV.28.a exhibent l'influence du taux d'Al sur les films de TiO_2 ayant subi un recuit à 450 °C. Les films de TiO_2 dopés à 1, 3 et à 5 Al at.% montrent les plans (200) et (211) de la phase anatase. Quant le taux d'Al croît à 7 at.%, d'autre plan (112) de la même phase a aussi pu être identifié.

Alors que la figure IV.28.b montre les diagrammes de DRX des films d'Al:TiO₂ traités à 500 °C. De même, nous notons la présence uniquement de la phase anatase, dont les plans correspondant sont : (101), (112), (200), (211) et (204).

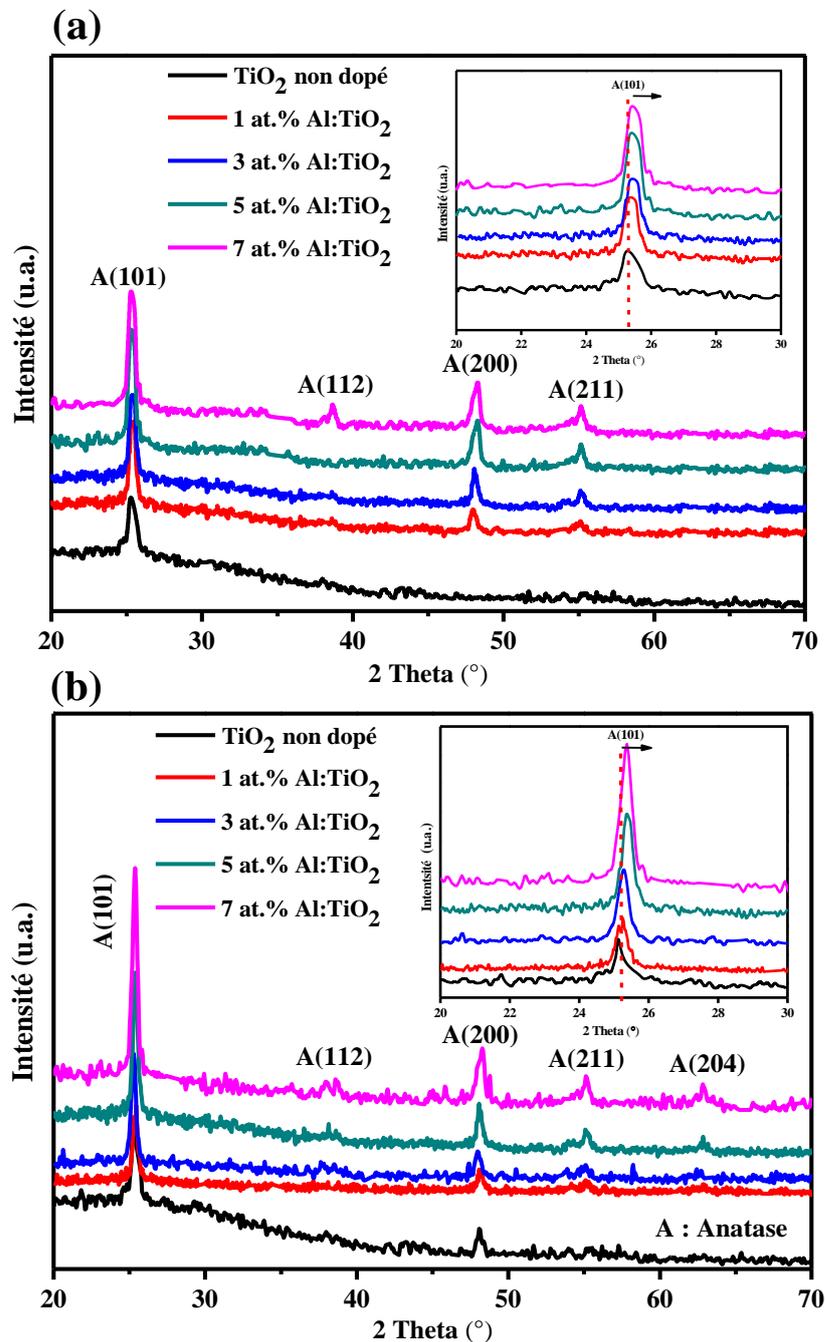


Figure IV.28 : Diagrammes de DRX des films de TiO₂/Verre et Al:TiO₂/Verre traités à (a) 450 °C et (b) à 500 °C.

Pour les deux températures 450 et 500 °C, les diagrammes de DRX des films d'Al:TiO₂/Verre sont presque identiques. Tous les films sont polycristallins de structure anatase, et ont une orientation préférentielle suivant le plan (101). Lorsque le taux du dopant Al croît, l'intensité de ce plan augmente, et sa largeur à mi-hauteur diminue (tableau IV.12). Ce qui signifie l'amélioration de la cristallinité et l'accroissement de la taille des cristallites de TiO₂, respectivement. Par ailleurs, aucun pic supplémentaire correspondant à la phase d'aluminium (Al, Al₂O₃, Al₂TiO₅, etc.) n'a été détecté sur les deux diagrammes.

Le comportement de l'élévation de la cristallinité et la taille des cristallites de TiO₂ avec le taux d'Al, est aussi remarqué par Lin et al. [188] et Zhu et al. [189] pour l'Al:TiO₂ préparé, respectivement, par pulvérisation cathodique magnétron (DC) et auto-assemblage induit par évaporation (EISA). Cependant, un comportement inverse est observé par Bensouici et al. [190] et par Musa et al. [191], dans des films d'Al:TiO₂/Verre déposés par sol-gel. Nous concluons donc que la procédure expérimentale (la technique de dépôt, le type du précurseur utilisé, la source du dopage, la température de recuit...) a un effet significatif sur la cristallinité de TiO₂.

De l'autre côté, d'après la figure IV.28.(a et b), nous notons un petit décalage de la position du plan (101) d'anatase vers les grands angles, avec le taux d'Al, pour les deux températures. Ceci indique que notre film a subi une contrainte de compression ou autrement dit la diminution du paramètre de maille (a et/ou c) de l'anatase. Il explique ainsi la substitution de l'ion Ti⁴⁺ par l'ion Al³⁺ dans la matrice de TiO₂, où le rayon d'Al³⁺ (0.53 Å) est inférieur à celui de Ti⁴⁺ (0.61 Å), donc cette substitution peut provoquer une contrainte de compression [113,192]. Ce décalage vers les grands angles en fonction du taux d'Al est en bon accord avec celui reporté par Choi et al. [193]. De même, Murashkina et al. [113] ont remarqué que le plan (200) de rutile des poudres Al:TiO₂ (Al = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 et 1.1 at.%) se décale vers des valeurs plus élevées de deux thêtas, avec le taux d'Al.

Si nous regardons maintenant l'effet de l'élévation de la température de recuit de 450 à 500 °C (figure IV.28 et tableau IV.12), on observe l'intensification du plan (101) d'anatase, la réduction de sa largeur et l'apparition des autres plans caractéristiques (112) et (204) de la même phase. Ces résultats indiquent une amélioration du taux de cristallinité du TiO₂, qui s'accompagne d'une élévation de la taille des cristallites. En effet, les étapes de nucléation, de coalescence et de croissance deviennent plus stables avec l'accroissement de la température de recuit, qui est attribué à la réduction de la quantité des défauts dans le réseau cristallin de TiO₂. D'autre part, aucun changement des positions des pics n'a été

remarqué, lorsqu'on change la température de recuit. Elle signifie que cette dernière n'a pas d'effet sur les paramètres de maille cristalline de TiO₂.

IV.2.1.3.1.1 Taille des cristallites et microdéformation

Dans le but de renforcer l'étude microstructurale, on a calculé la taille des cristallites, les microdéformations (ϵ) et les paramètres de maille (a et c). Les valeurs calculées sont assignées dans le tableau IV.12.

Tableau IV.12 : Paramètres structuraux des films de TiO₂/Verre et d'Al:TiO₂/Verre : position de l'angle (2θ), intensité (I), largeur mi-hauteur (β_x), taille des cristallites (D), microdéformation (ϵ) et paramètres de maille (a et c).

Echantillons		$2\theta_{(101)}$ (°)	$I_{(101)}$ (u.a.)	β_x (°)	D_x (nm)	$\epsilon \times 10^{-2}$	a (Å)	c (Å)
450 °C	0 at.% Al	25.28	300	0.55	14.81	23.40	/	/
	1 at.% Al	25.31	310.62	0.43	18.94	18.29	3.785	9.510
	3 at.% Al	25.33	317.34	0.43	18.94	18.29	3.782	9.510
	5 at.% Al	25.37	410.11	0.40	20.37	17.01	3.760	9.506
	7 at.% Al	25.40	418	0.39	20.89	16.59	3.753	9.504
500 °C	0 at.% Al	25.27	527.02	0.44	15.07	10.34	3.785	9.515
	1 at.% Al	25.29	533.48	0.41	19.98	9.84	3.781	9.508
	3 at.% Al	25.32	621	0.40	21.25	9.60	3.783	9.511
	5 at.% Al	25.37	650.71	0.38	22.61	9.12	3.767	9.502
	7 at.% Al	25.40	718	0.35	24.59	8.40	3.759	9.502

La figure IV.29 représente l'évolution de la taille des cristallites et les microdéformations, en fonction du taux d'Al et la température de recuit. Nous pouvons noter que l'élévation de ces deux paramètres accroissent la taille des cristallites et diminuent les microdéformations à l'intérieur du film de TiO₂. Comme on a mentionné auparavant, ceci peut être expliqué par la réduction de la quantité de défauts qui conduit à la minimisation des microdéformations, et par conséquent, l'amélioration de la structure cristalline de TiO₂.

Lee et al. [194] rapportent, en agrément avec nos observations, une croissance de la taille des cristallites des poudres d'Al:TiO₂ préparées par sol-gel de 53 à 57.4 nm, avec l'augmentation du taux d'Al de 0 à 5 at.%. Mais au taux égal à 10 at.% Al, cette taille diminue

à 47 nm. Ensuite, ils ont étudié l'influence des différentes températures de recuit (500, 600, 700 et 800 °C) sur l'échantillon 10 at.% Al:TiO₂ sous forme de couches minces. Ils ont trouvé la réduction de la taille de ses cristallites avec la température, et ils ont expliqué ce fait par l'apparition de la phase rutile.

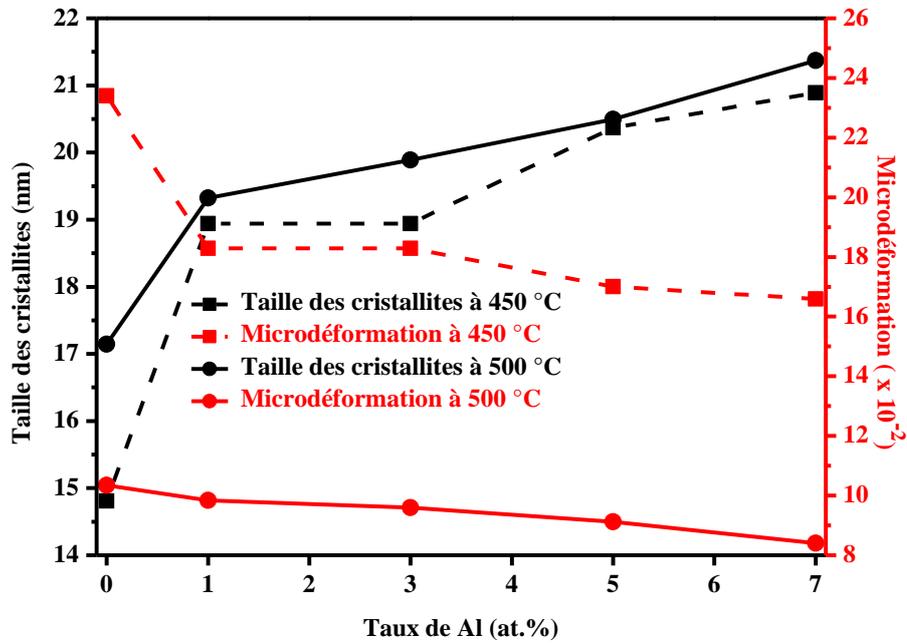


Figure IV.29 : Variation de la taille des cristallites et la microdéformation du film de TiO₂/Verre en fonction du taux d'Al et la température de recuit.

IV.2.1.3.1.1.2 Paramètres de maille

Les valeurs des paramètres de maille (a et c) calculées en utilisant les deux plans (101) et (200) de la phase anatase, sont regroupées sur le tableau IV.12.

Il est clair que ces valeurs sont légèrement inférieures à ceux du massif ($a = 3.785 \text{ \AA}$ et $c = 9.513 \text{ \AA}$), quels que soient le taux d'Al et la température de recuit. Ce qui confirme que nos films sont soumis à des contraintes de type compression pendant le dépôt, attribué à la substitution de l'ion Ti⁴⁺ (0.61 Å) par l'ion d'Al³⁺ (0.53 Å) dans le réseau cristallin de TiO₂. Un résultat similaire a été signalé par Luo et al. [115], où les paramètres de maille des poudres d'Al:TiO₂ préparées par différentes sources d'Al sont inférieurs à ceux du massif, dû à la substitution de Ti par Al. Cependant, d'autres chercheurs [190] n'ont enregistré aucune influence du taux d'Al sur les paramètres de maille des films d'Al:TiO₂/Verre.

D'autre part, il n'y a aucun effet remarquable de la température de recuit sur l'évolution des paramètres de maille. Ceci interprète la faible contrainte engendrée par cette

différence de température (50 °C) sur les films d'Al:TiO₂/Verre. Cependant, Luo et al. [115] ont observé la réduction du paramètre de maille (a) des poudres d'Al:TiO₂ avec l'élévation de la température de recuit de 450 à 600 °C.

IV.2.1.3.1.2 Spectroscopie Raman

La figure IV.30.a, montre les spectres Raman des films de TiO₂/Verre et Al:TiO₂/Verre, recuits à 450 °C. Ces spectres illustrent le mode de vibrations symétriques ($A_{1g} + 2 B_{1g} + 3 E_g$) de la phase anatase. Nous observons un pic intense situé autour de 144 cm⁻¹ (E_g) due aux vibrations O-Ti-O, avec d'autres pics de faibles intensités situés autour de 197 cm⁻¹ (E_g), 397 cm⁻¹ (B_{1g}), 516 cm⁻¹ ($A_{1g}+B_{1g}$) et de 637 cm⁻¹ (E_g). Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature [134-137].

Les spectres Raman des films de TiO₂/Verre et Al:TiO₂/Verre, recuits à 500 °C, sont présentés sur la figure IV.30.b. D'après ces spectres, nous notons la présence des mêmes modes de vibration de l'anatase observés dans le cas des films traités à 450 °C.

Il est possible d'en déduire que la phase anatase de TiO₂ est la seule phase présente, quels que soient le taux d'Al (de 1 à 7 at.%) et la température de recuit (450 et 500 °C). Aucune bande Raman due à l'oxyde d'aluminium n'a été observée, ce qui confirme l'incorporation de l'ion d'Al³⁺ dans la matrice de TiO₂. En outre, l'élévation du taux d'Al de 1 à 7 at.% intensifie et rétrécit les pics, en particulier le pic le plus intense (E_g) de l'anatase; cela indique l'augmentation de la cristallinité et la taille des grains de TiO₂.

Nous notons aussi le décalage de la position du pic intense E_g de l'anatase vers les grandes longueurs d'ondes en fonction du taux d'Al, pour les deux températures. Ceci peut être lié à l'accroissement de la taille des grains et la présence des contraintes de type compression sous l'effet de la substitution de Ti. Santos et al. [195] ont étudié l'influence du taux d'Al et la température de recuit sur les propriétés microstructurales et électriques des poudres d'Al:TiO₂ préparées par la méthode de Ball-Mill. Ils ont observé le décalage de la bande Raman E_g de l'anatase vers les grands déplacements en fonction du taux d'Al. Ce fait a été attribué par ces auteurs à l'élévation de la concentration de lacunes d'oxygène due à la substitution de Ti par Al, qui ont des états d'oxydations différents (Ti = 4+ et Al = 3+).

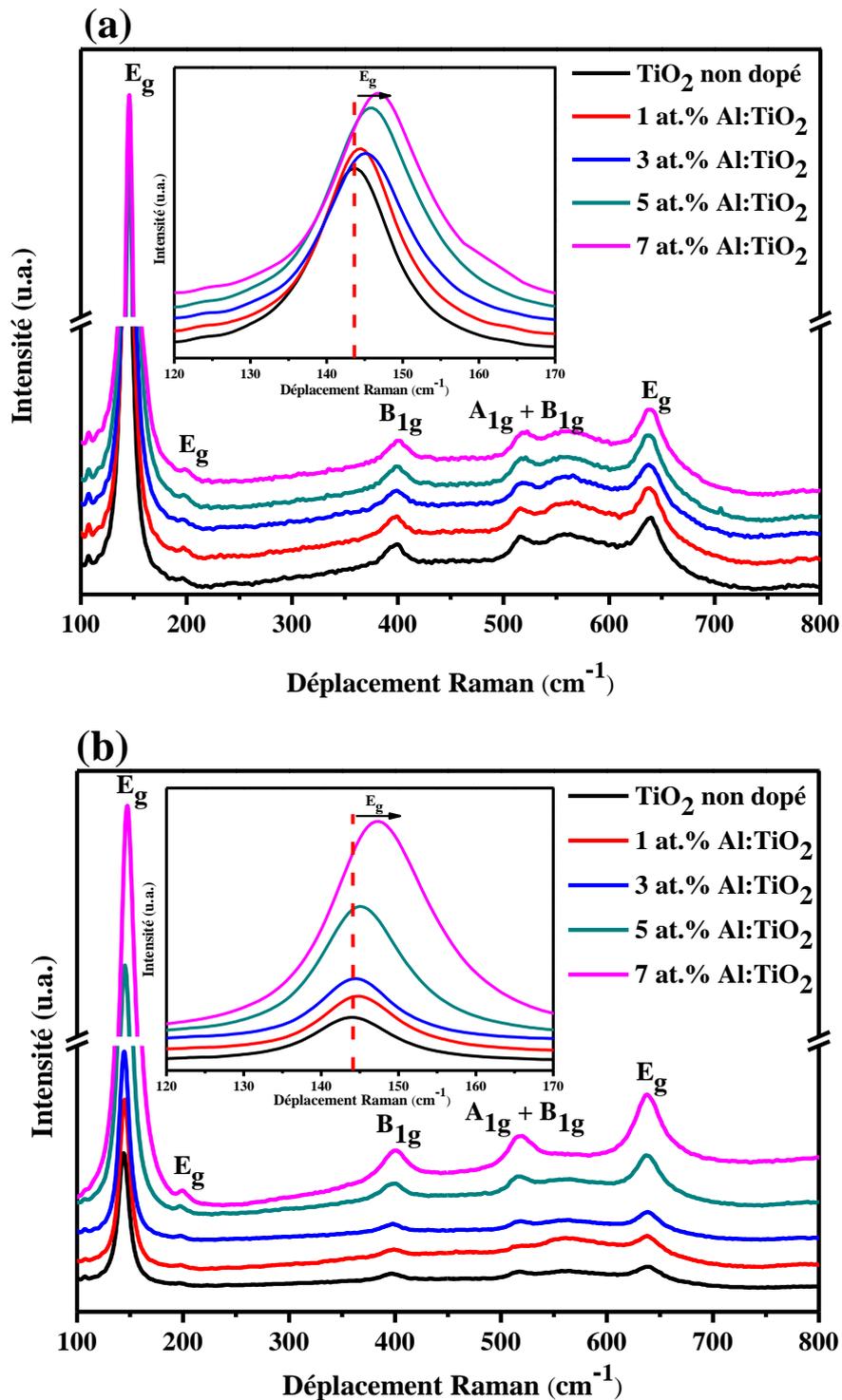


Figure IV.30 : Spectres Raman des films de TiO₂/Verre et Al:TiO₂/Verre traités à (a) 450 °C et (b) à 500 °C.

D'après la figure IV.30 et le tableau IV.13, il est clair que l'élévation de la température de recuit de 450 à 500 °C provoque l'intensification de la bande intense E_g, et la réduction de

sa largeur à mi-hauteur (β_R), et ceci quel que soit le taux d'Al. Ceci traduit l'amélioration de la cristallinité et la croissance de la taille des grains de l'anatase de TiO_2 .

La taille des grains D_R des films $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ et $\text{Al}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$, est estimée à partir de la bande intense E_g de l'anatase du spectre Raman par la relation de Mathews (IV.4). Ces estimations sont reportées dans le tableau IV.13. Il est clair que les valeurs de la taille des grains (D_R) sont comprises entre 20.05 et 22.07 nm, elles augmentent avec l'élévation de la température de recuit et le taux d'Al, confirmant le comportement des valeurs de la taille des cristallites déduites à partir des diagrammes de DRX.

Il est à noter que tous les résultats obtenus par spectroscopie Raman sont en bon accord avec ceux de la diffraction des rayons X.

Tableau IV.13 : La position de la bande la plus intense (E_g) de l'anatase, son intensité (I), sa largeur à mi-hauteur (β_R) ainsi que la taille des grains (D_R) des films de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ et d' $\text{Al}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$ calculées à partir des spectres Raman.

Echantillons		Position de la bande E_g (cm^{-1})	I (u.a.)	β_R (cm^{-1})	D_R (nm)
450 °C	0 at.% Al	144.21	1506.10	13.30	20.05
	1 at.% Al	144.39	5072.72	13.01	20.79
	3 at.% Al	145.17	5539.91	12.97	20.96
	5 at.% Al	145.91	6006.04	12.90	21.33
	7 at.% Al	145.98	6198.09	12.85	21.73
500 °C	0 at.% Al	144.19	2564	13.09	20.53
	1 at.% Al	144.30	6625.90	12.95	21.05
	3 at.% Al	144.68	7437.92	12.93	21.15
	5 at.% Al	145.10	15575.63	12.87	21.55
	7 at.% Al	146.50	25558.07	12.82	22.07

IV.2.1.3.2 Caractérisation morphologique

Les micrographies AFM des figures IV.31 et IV.32 montrent l'effet du taux d'Al et de la température de recuit sur l'état de surface du film de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$. Les valeurs de la rugosité de la surface (RMS) des films sont présentées dans le tableau IV.15.

La figure IV.3 représente les images AFM en 2D des films d' $\text{Al}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$ recuits à 450 °C avec une surface de balayage de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$. Les images révèlent que ces films ont

une morphologie de surface dense, compacte et granulaire, composée des grains de forme sphérique. Nous notons aussi que la taille de ces dernières croît avec le taux d'Al, ce qui est en bon accord avec les résultats DRX et Raman.

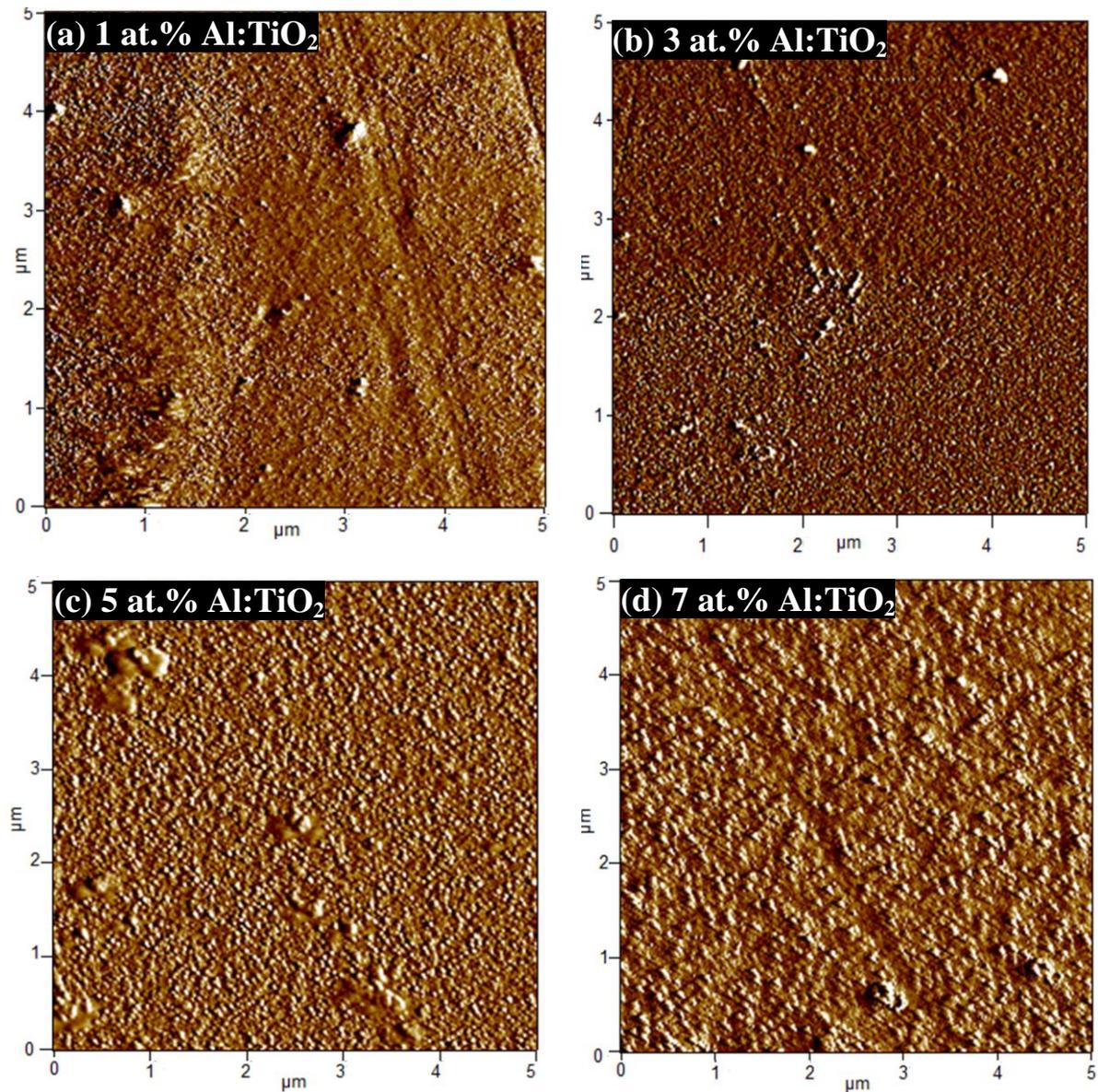


Figure IV.31 : Images AFM en 2D des films d'Al:TiO₂/Verre recuits à 450 °C.

De l'autre côté, la figure IV.32 illustre les images AFM en 2D des films d'Al:TiO₂/Verre traités à 500 °C, avec une surface de balayage de 3µm x 3µm, ainsi que leurs profils des lignes. Nous pouvons clairement voir que tous ces films présentent une morphologie plus poreuse par rapport aux films traités à 450 °C.

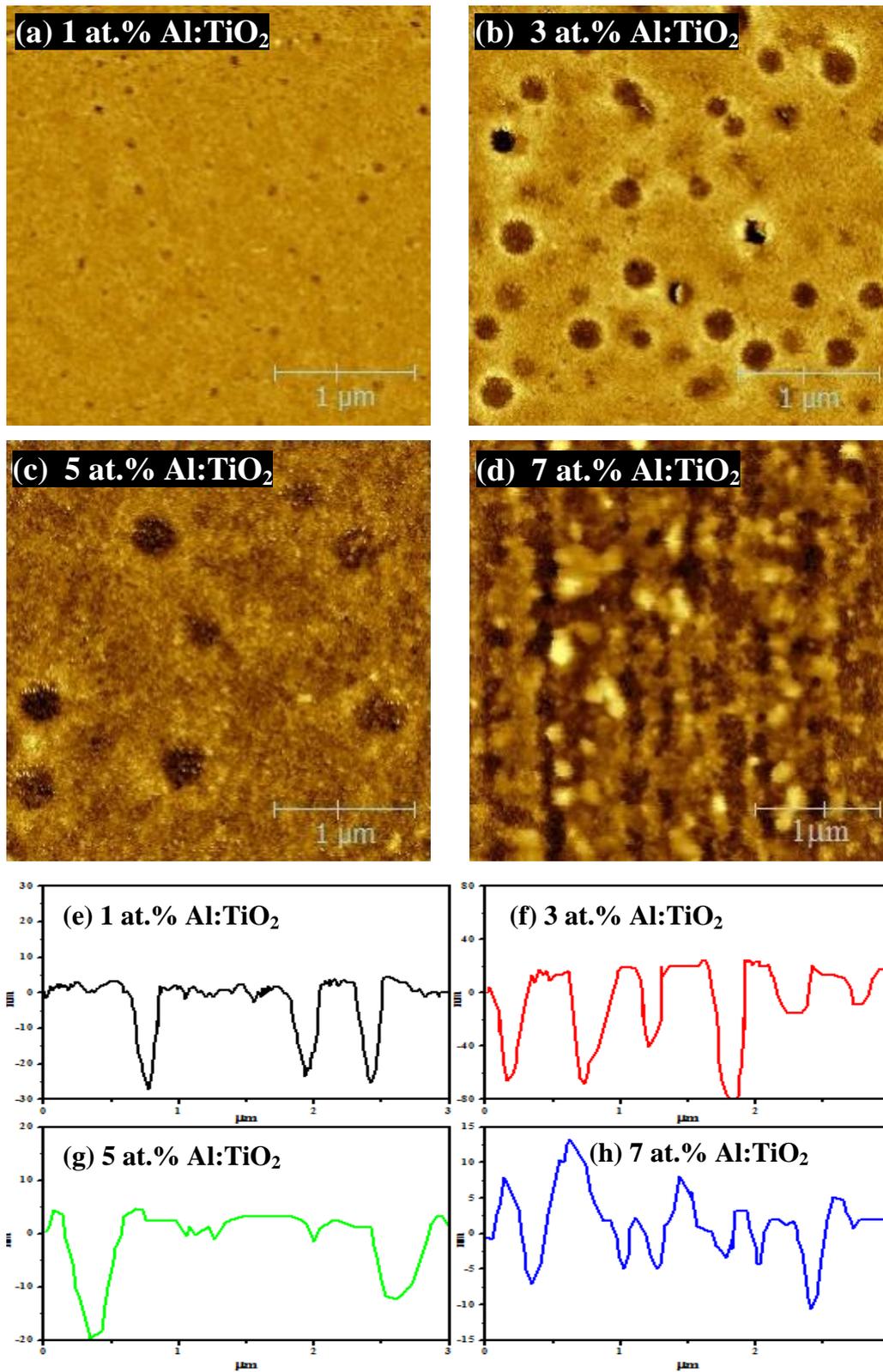


Figure IV.32 : (a-d) Images AFM en 2D des films d'Al:TiO₂/Verre recuits à 500 °C, (e-h) profils des lignes des pores.

L'effet du taux d'Al sur la microstructure de ces films est considérable. Nous constatons que le nombre, le diamètre et la profondeur des pores augmentent, quant le taux d'Al croît de 1 à 3 at.%. OÙ, le film de 3 at.% Al:TiO₂ montre une distribution régulière de grand nombre des pores, qui ont un diamètre entre 130-210 nm et une profondeur entre 70-80 nm (figure IV.32.(b et f)). Par contre, en augmentant le taux d'Al au-dessus de 3 at.%, le nombre et les dimensions de ces pores se réduisent, mais ils restent toujours supérieurs à ceux de TiO₂ non dopé (figure IV.7.(a et e)). Nous constatons que le diamètre et la profondeur deviennent entre 198–215 nm et 15–25 nm respectivement pour le TiO₂ dopé à 5 at.% Al (figure IV.32.(c et g)), et entre 40–63 nm et 8–13 nm pour le TiO₂ dopé à 7 at.% Al (figure IV.32.(d et h)).

Comme, nous avons expliqué précédemment, la formation des pores dans les films élaborés par sol-gel proviennent de l'évaporation des éléments organiques du gel après le recuit thermique. De même, l'évolution de la porosité avec le dopant Al est liée à la variation de la nature chimique des sols TiO₂, après l'addition des solutions de ce dopant. La réduction du caractère poreux des films de TiO₂ dopé à 5 et à 7 at.% Al, a un effet négatif sur l'adsorption des molécules du polluant à la surface du catalyseur lors de la réaction photocatalytique.

Musa et al. [191] ont montré que les films d'Al:TiO₂/Verre présentent une morphologie poreuse avec des grains sphériques, et que cette porosité augmente lorsque le taux d'Al croît de 0 à 5 at.%. De l'autre coté, Bensouici et al. [190], ont observé que les films d'Al:TiO₂/Verre illustrent une surface compacte constituée des nano-pics et que la taille et la densité de ces nano-pics changent avec le taux d'Al qui varie entre 0 et 1.5 at.%. Donc, nous concluons que les conditions de synthèse ont un impact évident sur la morphologie des films.

Sur le tableau IV.14, on a rapporté la variation de la rugosité de la surface (RMS) des films de TiO₂/Verre et Al:TiO₂/Verre en fonction du taux d'Al et la température de recuit. Pour les films recuits à 450 °C, il est noté que, la rugosité (RMS) croît de 10.02 à 13.25 nm en fonction du taux d'Al, ce qui peut être due à l'accroissement de la taille des grains. Cependant, pour les films recuits à 500 °C, la rugosité (RMS) augmente de 13.06 à 14.56 nm quant le taux d'Al croît de 0 à 3 at. %, puis elle diminue au-delà de ce taux jusqu'à 13.32 nm. Celle-ci est liée aussi à l'évolution de la taille des grains et la porosité des films. Pour ces mêmes dernières raisons, les valeurs de la rugosité (RMS) de tous les films recuits à 500 °C sont supérieures à celles des films recuits à 450 °C.

Tableau IV.14 : Rugosité de la surface (RMS) des films de TiO₂/Verre et Al:TiO₂/Verre.

Echantillons	0 at.% Al	1 at.% Al	3 at.% Al	5 at.% Al	7 at.% Al
RMS (nm) des films recuits à 450 °C	10.02	10.98	12.83	13.09	13.25
RMS (nm) des films recuits à 500 °C	13.06	13.11	14.56	13.73	13.32

IV.2.1.3.3 Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

L'analyse XPS a été effectuée, afin de déterminer les éléments chimiques présents dans le film de 3 at.% Al:TiO₂/Verre recuit à 500 °C et leur état d'oxydation. Comme on peut le voir sur la figure IV.33.a, le spectre XPS confirme que les éléments titane (Ti), oxygène (O) et aluminium (Al) sont bien présents.

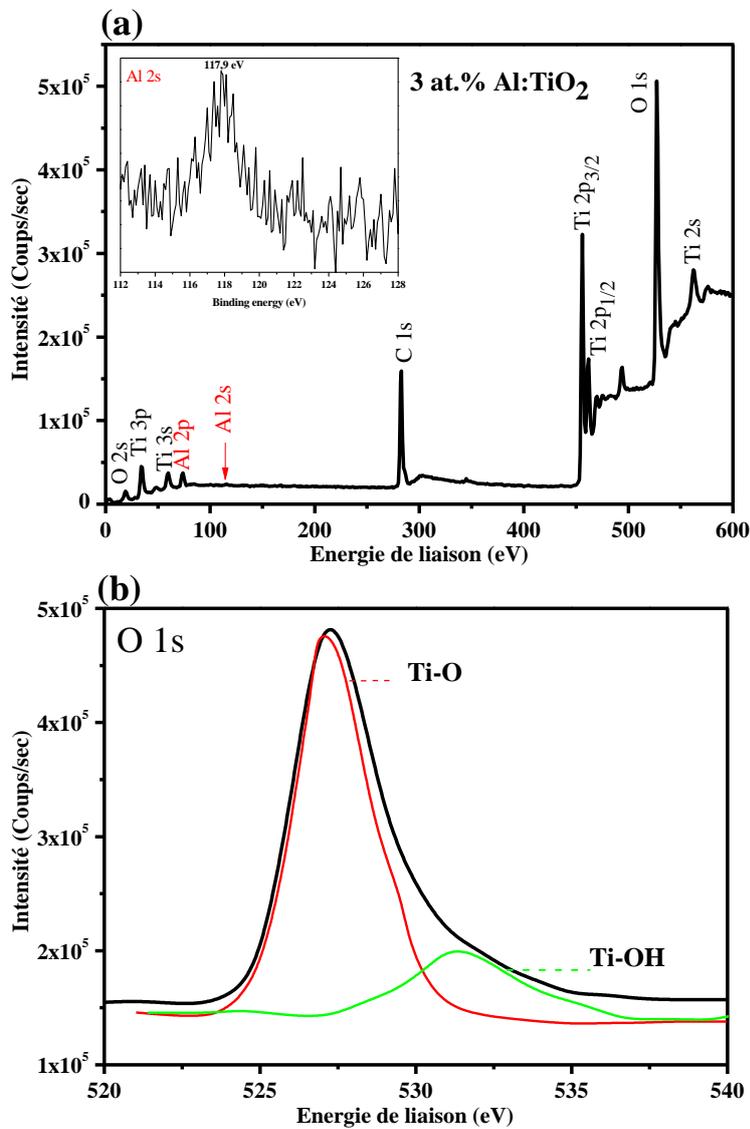


Figure IV.33: Spectre XPS du film de 3 at.% Al:TiO₂/Verre recuit à 500 °C.

En effet, les pics situés à 456 et à 462 eV correspondent respectivement à Ti ($2p_{3/2}$) et Ti ($2p_{1/2}$), attribués à l'état d'oxydation de Ti^{4+} . De plus, les pics localisés à 74 et à 117.9 eV, sont attribués à Al (2p) et Al (2s), respectivement, indiquant l'état d'oxydation Al^{3+} [113,195]. Il est noté aussi qu'aucune énergie de liaison correspondante à l'Al métallique (72.7 eV) ou à l' Al_2O_3 (75.6 eV) n'a été constatée, ce qui confirme la dissolution d'Al dans la matrice de TiO_2 . Ceci est en bon accord avec les analyses XRD et Raman. Alors que, le pic de carbone (C) à la position 284.5 eV est dû aux résidus des précurseurs organiques après le recuit.

Comme montre sur la figure IV.33.b, le pic de l'oxygène O (1s) peut être décomposé en deux pics, le plus grand est à 530 eV correspond à la liaison Ti-O et l'autre à 531.6 eV correspond à l'oxygène dans un groupement hydroxylique Ti-OH [196,197].

IV.2.1.3.4 Caractérisation optique

IV.2.1.3.4.1 Spectrophotométrie UV-Vis

La figure IV.34.(a et b) affiche les spectres de transmission, des films TiO_2 /Verre et Al: TiO_2 /Verre traités à 450 et à 500 °C. La forme générale de tous les spectres est presque semblable, quelques soient le taux d'Al et la température de recuit. Ils sont divisés en deux parties, l'une de forte absorption sur l'UV et l'autre de grande transmittance sur le visible. La présence des oscillations d'interférences dans ce dernier indique la bonne homogénéité des films élaborés.

Dans le domaine du visible, les valeurs de la transmission sont dans l'intervalle de 45-94 % et de 35-80 %, pour les films recuits à 450 et à 500 °C, respectivement. De plus, le seuil d'absorption se déplace légèrement vers les grandes longueurs d'ondes (red-shift), avec le taux d'Al, pour les deux températures, traduisant la minimisation de l'énergie de gap de TiO_2 .

Par ailleurs, quand la température de recuit croît de 450 à 500 °C, on observe deux effets simultanés : la décroissance de la transmission des films dans le visible, correspond à l'élévation de la rugosité de surface (RMS) et la taille des grains, associé au décalage du seuil d'absorption vers les hautes longueurs d'ondes, quelque soit le taux d'Al, exhibant la réduction de l'énergie de gap de TiO_2 .

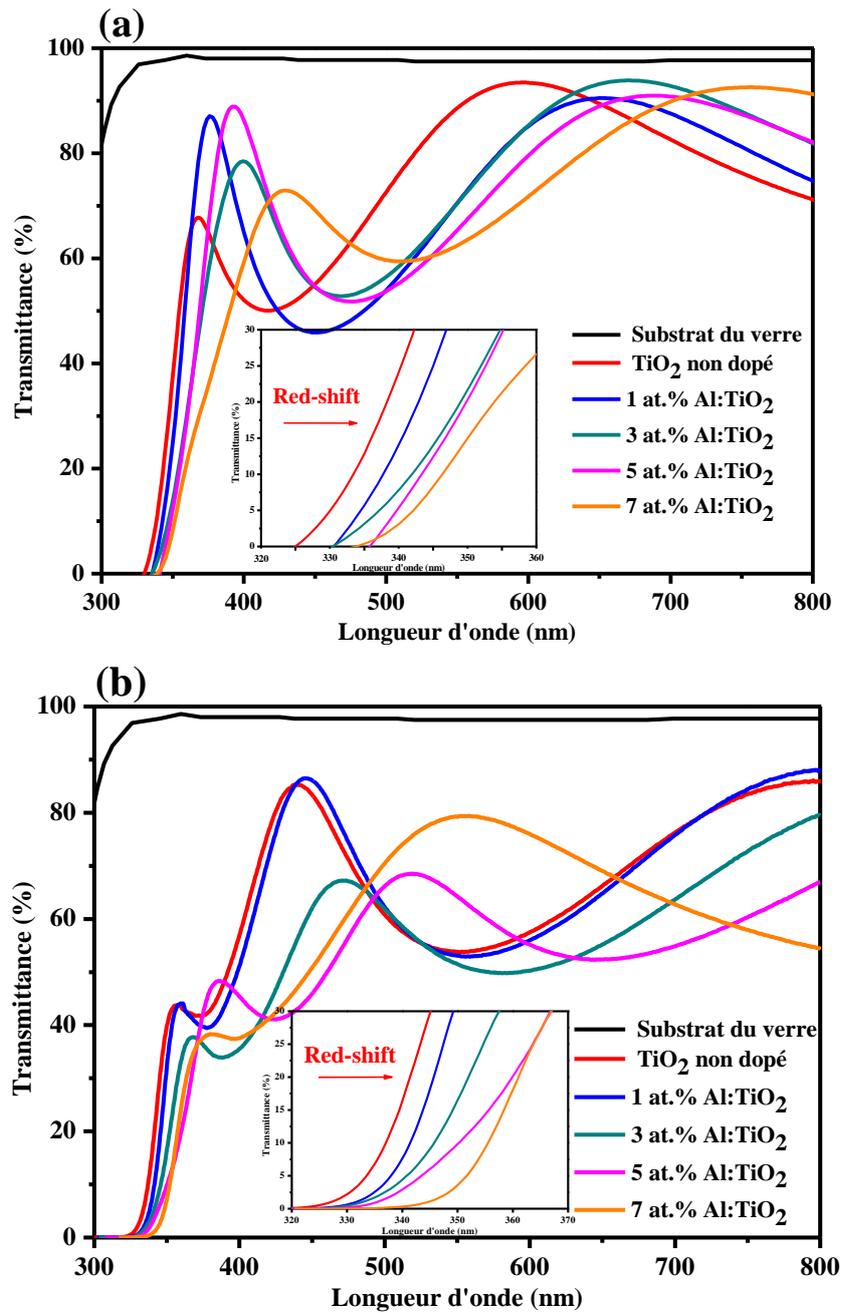


Figure IV.34 : Spectres de transmission des films de TiO₂/Verre et Al:TiO₂/Verre traités à (a) 450 °C et (b) à 500 °C.

L'épaisseur et l'indice de réfraction des films de TiO₂/Verre et Al:TiO₂/Verre ont été déduits à l'aide des équations (IV.5) et (IV.7), respectivement. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau IV.16. D'après ce tableau, l'épaisseur des films est dans l'intervalle 539-546 nm, il est indépendant de la température et le taux du dopant Al utilisés.

Tableau IV.15 : Valeurs de l'épaisseur (e), l'indice de réfraction (n) et l'énergie de gap (Eg) des films de TiO₂/Verre et Al:TiO₂/Verre.

Echantillons		e (nm)	n	Eg (eV)
450 °C	0 at.% Al	539	2.29	3.56
	1 at.% Al	540	2.35	3.49
	3 at.% Al	542	2.29	3.43
	5 at.% Al	539	2.46	3.32
	7 at.% Al	544	2.48	3.30
500 °C	0 at.% Al	542	2.34	3.52
	1 at.% Al	544	2.36	3.48
	3 at.% Al	541	2.35	3.42
	5 at.% Al	546	2.5	3.30
	7 at.% Al	543	2.51	3.27

Par ailleurs, la figure IV.35 représente la variation de l'indice de réfraction des films de TiO₂/Verre en fonction du taux d'Al (de 1 à 7 at. %) et la température de recuit (450 et 500 °C). Les valeurs de l'indice (n) sont comprises entre 2.29 et 2.51. Nous notons d'une part que les valeurs de l'indice (n) des films d'Al:TiO₂/Verre sont supérieures à celles de TiO₂/Verre, et d'autre part elles s'accroissent avec la température de recuit de 450 à 500 °C. Ces variations peuvent être liés à l'élévation de la taille des grains, le changement de la morphologie de compact vers celle poreuse, ou encore l'évolution de la rugosité des films.

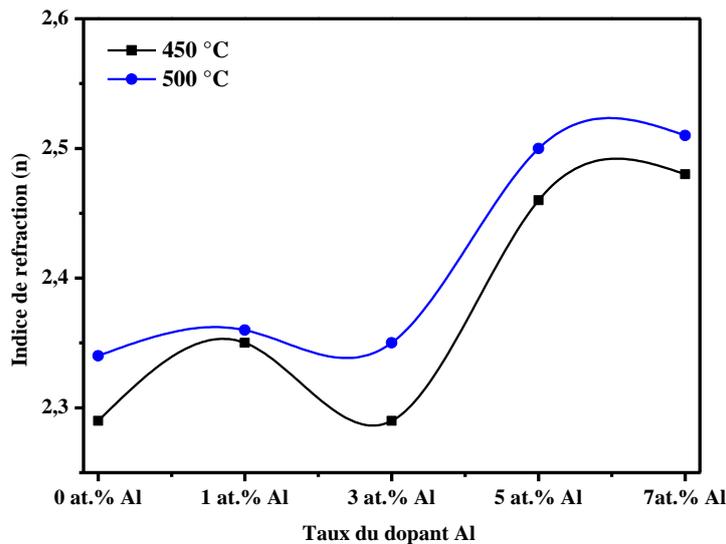


Figure IV.35 : Evolution de l'indice de réfraction du film de TiO₂/Verre en fonction du taux d'Al et la température de recuit.

IV.2.1.3.4.1.1 Gap optique des couches minces

Comme illustré sur la figure IV.36.(a et b), le tracé de $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de l'énergie des photons (hv) permet l'estimation du gap optique des films de TiO_2 /Verre et $Al:TiO_2$ /Verre étudiés, en utilisant la formule de Tauc.

L'évolution des valeurs de l'énergie de gap (E_g) obtenues en fonction du taux d'Al et la température de recuit est représentée sur le tableau IV.15 et la figure IV.36.c. On note que l'énergie de gap (E_g) de TiO_2 diminue avec l'augmentation du taux d'Al de 0 à 7 at. %, et de la température de recuit de 450 à 500 °C. Cela révèle que les films absorbent plus d'énergie. Ce phénomène est un facteur important permettant d'améliorer l'activité photocatalytique des films d' $Al:TiO_2$.

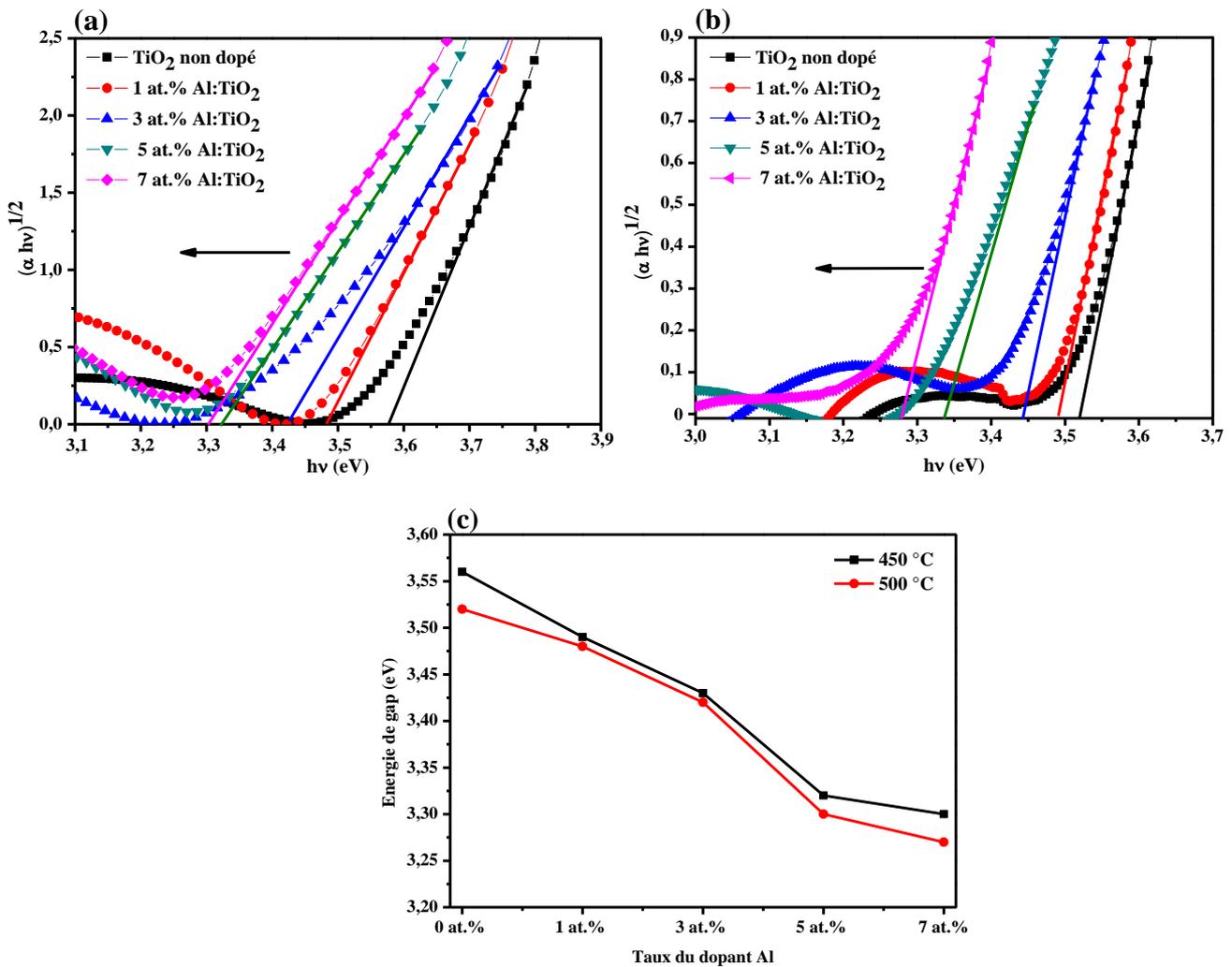


Figure IV.36 : Détermination de la largeur du gap optique des films de TiO_2 /Verre et $Al:TiO_2$ /Verre recuits à (a) 450 °C, et à (b) 500 °C, (c) variation du gap optique en fonction du taux d'Al et de la température de recuit.

Les valeurs de l'énergie de gap obtenues sont dans l'intervalle 3.27 et 3.56 eV, elles sont comparables avec d'autres résultats dans la littérature, tel que l'énergie de gap de la phase anatase de TiO_2 varie entre 3.20 et 3.60 eV [159,160]. Dans cette étude, la réduction de l'énergie de gap des films de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ en fonction du taux d'Al et la température de recuit, peut être due d'une part au dopant Al, qui forme un nouveau niveau d'énergie au-dessous de la bande de conduction de TiO_2 [191,198]. Et d'autre part, elle peut être corrélée à l'élévation de la taille des grains, ceci conduit à la minimisation du nombre de défauts et donc à la réduction de la densité des états localisés dans la structure de bande de TiO_2 [164,165].

Luo et al. [115], ont rapporté que les poudres d'Al: TiO_2 (Al = 0 et 1 at.%) préparées par différentes sources d'Al, ont une énergie de gap comprise entre 3 et 3.25 eV. De même, ces valeurs d'énergie de gap diminuent avec l'accroissement du taux d'Al et la température de recuit (de 450 à 600 °C). Santos et al. [195] ont trouvé que les valeurs de l'énergie de gap des poudres d'Al: TiO_2 (Al = 1.8, 3.6, 9.1, 14.5 et 15.7 at. %) sont confinées entre 2.85 et 3.17 eV. Ils ont rapporté que le taux d'Al n'a pas un effet sur ces valeurs, cependant l'élévation de la température de recuit de 500 à 900 °C conduit à leur diminution. Cette réduction est attribuée par les auteurs à l'accroissement de la taille des grains et la formation de la phase rutile. Alors que certains auteurs [190], ont mentionné que les valeurs de l'énergie de gap des films d'Al: $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ (Al = 0, 0.2, 0.5 et 1.5 at. %) augmentent de 3.30 à 3.35 eV avec le taux d'Al. Ils ont expliqué ce fait par l'élévation de la concentration d'électrons libres due au dopant Al, suite à l'effet de Moss-Burstein.

IV.2.1.3.4.2 Photoluminescence (PL)

Les spectres d'émission PL des films de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ et Al: $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ recuits à 500 °C sont présentées sur la figure IV.37.

Tous les spectres affichent deux pics d'émission dans la région UV et verte. La présence du pic UV est due à la recombinaison (e^-/t^+) via la bande interdite de TiO_2 . Nous constatons que l'élévation du taux d'Al fait décaler ce pic vers les grandes longueurs d'onde, dont sa position est situé à 388 nm (3.19 eV), 389 nm (3.18 eV), 392 nm (3.15 eV), 398 nm (3.11 eV) et à 399 nm (3.10 eV) correspondant respectivement aux taux 0, 1, 3, 5 et 7 at.% Al. Ce décalage traduit la réduction de l'énergie de gap de TiO_2 causé par l'augmentation de la taille des grains et l'incorporation d'Al. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par UV-Vis. De plus, le pic d'émission verte à 523 nm (2.37 eV) peut être dû à

la recombinaison (e^-/t^+) via les lacunes d'oxygène qui peuvent former des nouveaux niveaux d'énergie de piégeage dans la bande interdite de TiO_2 [167,168].

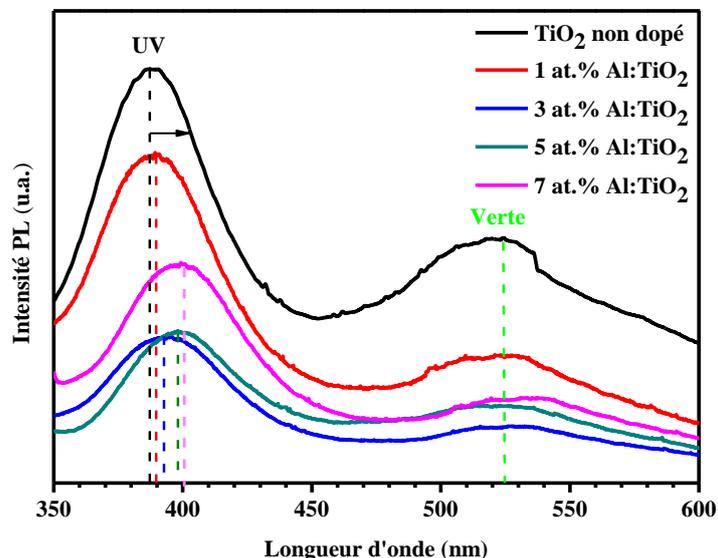


Figure IV.37 : Spectres de PL des films de $TiO_2/Verre$ et $Al:TiO_2/Verre$ recuits à $500\text{ }^\circ C$.

De l'autre côté, la figure IV.37 montre aussi que les intensités des deux pics (UV et verte) diminuent avec l'élévation du taux d'Al et atteignent la valeur minimale pour 3 at.% Al. Ceci signifie que la réduction du taux de recombinaison des paires (e^-/t^+) est due aux nouveaux niveaux d'énergie des piégeages d'Al et des lacunes d'oxygène qui séparent ces paires (e^-/t^+) et augmentent leur durée de vie [100]. Cependant, au-delà de 3 at.% Al, les intensités de ces pics augmentent, mais restent inférieures à celles de $TiO_2/Verre$, dans ce cas le dopant Al se transforme en centre de recombinaison des paires (e^-/t^+) [94,112]. Un comportement similaire a été trouvé par Kumar et al. [199] pour des poudres d' $Al:TiO_2$ (Al= 0, 0.1, 1 et 5 at.%) fabriquées par sol-gel, mais avec un taux optimal d'Al égale à 1 at.%.

Dans cette étude, nous pouvons déduire que le dopant Al diminue la recombinaison de paires (e^-/t^+) du film $TiO_2/Verre$ et que 3 at.% Al est le taux optimal.

IV.2.1.3.5 Propriétés photocatalytiques

La structure poreuse et la faible énergie de gap, rendent les films d' $Al:TiO_2/Verre$ traités à $500\text{ }^\circ C$ les plus adaptés aux utilisations photocatalytiques par rapport aux films traités à $450\text{ }^\circ C$. Pour cela, l'activité photocatalytique de ces films a été examinée pour la dégradation du colorant RhB dans l'eau sous l'irradiation UV (365 nm).

La figure IV.38.a représente la variation de la concentration (C/C_0) de RhB en présence des films de $TiO_2/Verre$ et $Al:TiO_2/Verre$ sous l'irradiation UV. Dans le cas de la photolyse, la variation de cette concentration avec le temps est presque négligeable. Cependant, elle diminue progressivement en utilisant les films: TiO_2 non dopé, TiO_2 dopé à 1, 7, 5, et à 3 at.% Al, respectivement. Ceci indique d'une part que la réduction de cette concentration est due au processus photocatalytique, et d'autre part que le dopant Al améliore l'efficacité du film de $TiO_2/Verre$ avec un taux optimal égale à 3 at.% Al.

A partir de chacune des courbes (C/C_0) des films, on détermine la constante de vitesse K (figure IV.38.b) ainsi que le taux de dégradation D % de RhB (figure IV.38.c) à l'aide des équations IV.11 et IV.12, respectivement. Les valeurs obtenues sont reportées aussi dans le tableau IV.16.

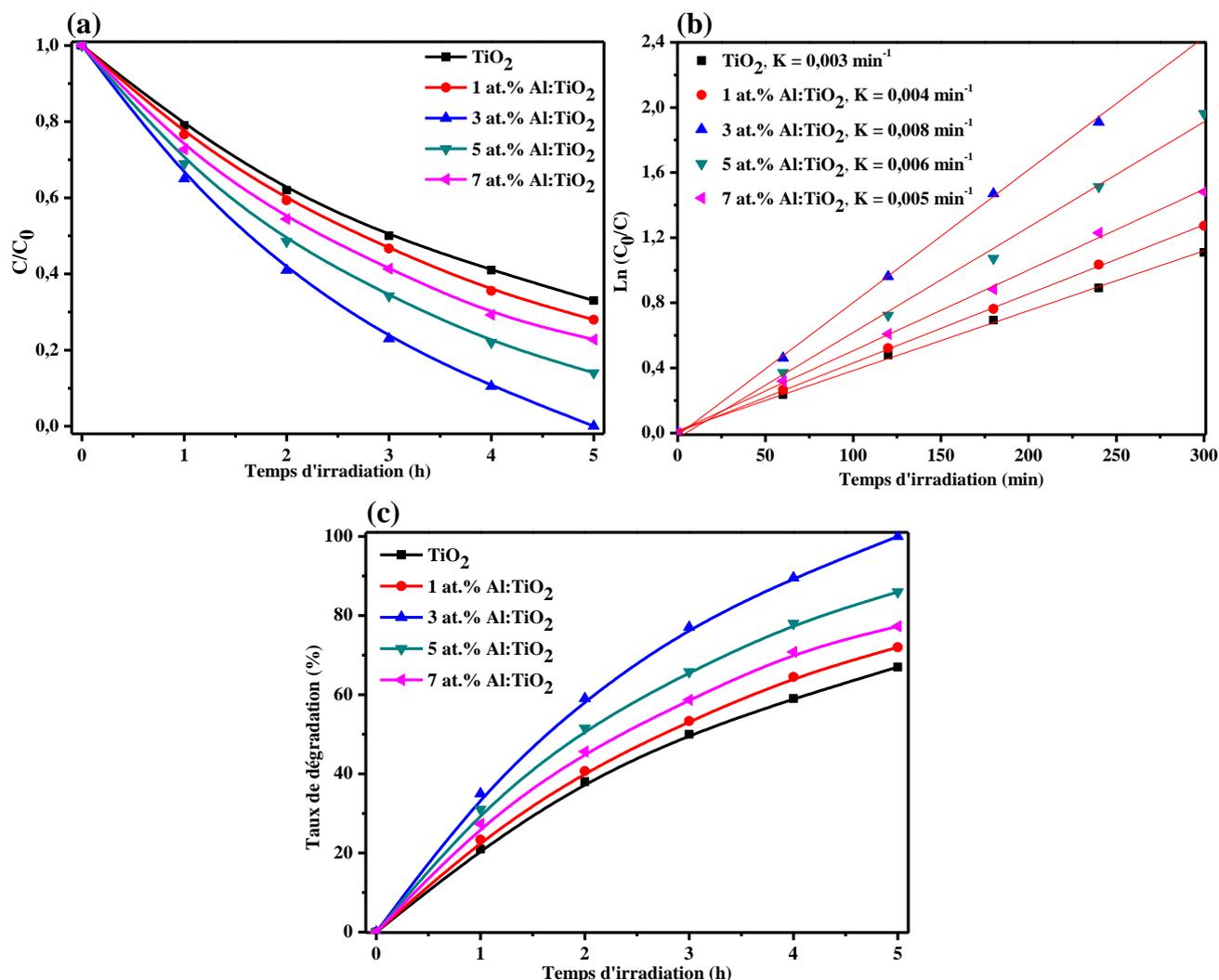


Figure IV.38 : Evolution de (a) C/C_0 , (b) $\ln(C_0/C)$ et (c) du taux de dégradation de RhB, avec le temps d'irradiation (UV) et en présence des films de $TiO_2/Verre$ et $TiO_2/Verre$.

Les valeurs de la constante de vitesse K et le taux de dégradation $D\%$ évoluent de 3×10^{-3} à $8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et de 68 à 100 % respectivement, quand le taux d'Al croît de 0 à 3 at.%, puis elles diminuent à $5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et à 77 %, quand le taux d'Al croît à 7 at.%. Ce qui signifie que le dopant Al provoque l'augmentation de l'activité photocatalytique de TiO_2 , et que le cas du film dopé à 3 at.% Al, présente la meilleure et la plus rapide performance. En effet, une élimination complète de RhB est obtenue après 5 h d'irradiation UV en présence de ce film.

Tableau IV.16 : Valeurs de la constante de vitesse K et le taux de dégradation $D\%$ des films de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ et $\text{Al}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$, après 5 h d'irradiation UV.

Echantillons	$K (\text{min}^{-1})$	$D (\%)$
TiO_2	3×10^{-3}	68
1 at.% Al: TiO_2	4×10^{-3}	72
3 at.% Al: TiO_2	8×10^{-3}	100
5 at.% Al: TiO_2	6×10^{-3}	85
7 at.% Al: TiO_2	5×10^{-3}	77

Les résultats photocatalytiques obtenus s'expliquent par la porosité et la rugosité de TiO_2 qui évoluent avec l'ajout du dopant Al, et atteignent des valeurs maximales pour un taux de 3 at.% Al. Cela a pour conséquence d'augmenter la surface spécifique de TiO_2 , et par suite, augmente la dégradation de RhB. Toutefois, pour les taux de 5 et 7 at.% Al, la porosité et la rugosité diminuent et conduisent à la réduction du rendement photocatalytique.

Aussi l'analyse PL montre que la durée de vie des paires (e^-/t^+) croît avec le taux d'Al, et atteint une valeur élevée pour le taux 3 at.% Al. En effet, plus des paires (e^-/t^+) contribuent à la décomposition des molécules de RhB. Par contre, nous constatons que cette durée de vie décroît pour les taux 5 et 7 at.% Al, et réduit autant le rendement photocatalytique.

Et enfin, nous observons que l'énergie de gap de TiO_2 diminue en fonction du taux d'Al, ce qui permet l'absorption d'une plus grande énergie de lumière UV par rapport au TiO_2 , et par conséquent une génération plus élevée de paires (e^-/t^+). Ce phénomène fait évoluer la génération de $\bullet\text{OH}$ et $\bullet\text{O}^{2-}$ et améliore ainsi l'efficacité photocatalytique des films d'Al: TiO_2 en comparaison avec le TiO_2 non dopé.

Nous pouvons conclure que les résultats obtenus lors de cette étude confirment que la structure poreuse, la durée de vie des paires (e^-/t^+), la concentration des radicaux ($\bullet\text{OH}$) et l'énergie de gap du film de TiO_2 sont des paramètres essentiels pour améliorer l'efficacité photocatalytique. Ces résultats sont aussi confirmés par plusieurs auteurs [190,112-114,119] qui ont montré également que le procédé photocatalytique de TiO_2 est sensible au taux du dopant Al.

La stabilité du film 3 at.% Al: TiO_2 /Verre recuit à 500 °C, dans l'élimination du colorant RhB, a été testée pour 3 cycles de dégradation dans les mêmes conditions. En effet, après 5 h d'utilisation dans le dispositif expérimental, le film 3 at.% Al: TiO_2 /Verre, a d'abord été rincé à l'eau distillée, puis maintenu pendant au moins 15 min dans un bac contenant de l'eau distillée avant d'être remis de nouveau en contact avec la solution de RhB pour recommencer l'expérience pendant encore 5 h.

La variation de (C/C_0) en fonction du temps est présentée sur la figure IV.39. Il est clair qu'après 3 recyclages, les courbes ont montré une variation négligeable de l'efficacité photocatalytique, où plus de 97 % du colorant RhB a été éliminé. Cela signifie que le film 3 at.% Al: TiO_2 a une bonne photostabilité pour la décomposition du colorant RhB sous lumière UV. Ceci peut être expliqué par la bonne qualité et le caractère poreux du film.

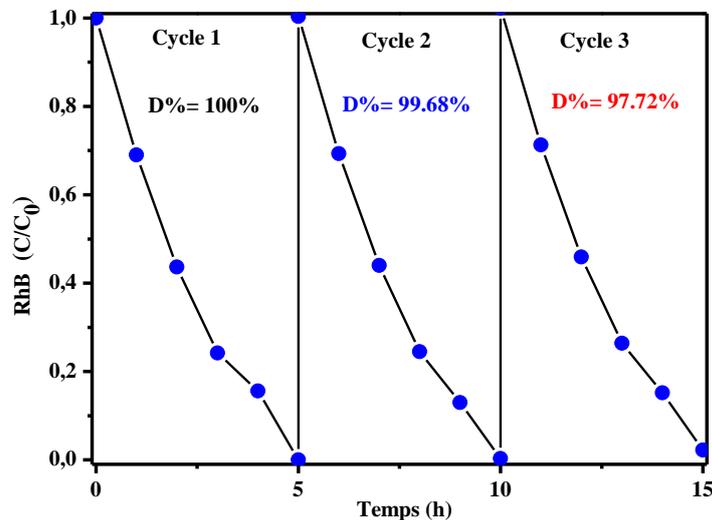


Figure IV.39 : Variation de (C/C_0) de RhB en fonction du temps d'irradiation UV, après trois tests photocatalytiques en présence du film de 3 at.% Al: TiO_2 /Verre.

Partie 2.2 Cas des couches minces d'Al:TiO₂ déposées sur silicium (100), traitées aux hautes températures

D'après les résultats précédents des films de TiO₂/Verre et Al:TiO₂/Verre, l'étape suivante consiste à déposer des films d'Al:TiO₂ sur substrat de Si(100), tel que le nombre de trempages et le taux du dopant Al sont fixés à 6 trempages et à 3 at.% respectivement, tandis que la température de recuit est variée entre 600, 800 et 1000 °C.

Les mesures de l'épaisseur des films de TiO₂/Si(100) dopés à 3 at.% Al, recuits à différentes température sont été réalisées à l'aide d'un profilomètre, et les valeurs obtenues sont étalées dans le tableau IV.17.

Tableau IV.17 : Épaisseur des couches minces de 3 at.% Al:TiO₂/Si(100).

Température (°C)	Épaisseur d (nm)
600	530
800	528
1000	531

IV.2.2.1 Caractérisation structurale

IV.2.2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La figure IV.40 exhibe les diagrammes de DRX des films de 3 at.% Al:TiO₂/Si(100) traités à 600, 800 et 1000 °C. Des informations structurales concernant la position des plans (101) de l'anatase et (110) de rutile, leurs intensités (I), leurs largeurs mi-hauteurs et la tailles des cristallites (D) des films de TiO₂/Si(100) et 3 at.% Al:TiO₂/Si(100), sont représentés dans le tableau IV.18.

Aux températures 600 et 800 °C, nous notons la présence uniquement de la phase anatase, identifiée par les plans (101), (112), (200), (105) et (211). L'élévation de la température de recuit de 600 à 800 °C, intensifie et rétrécit ces plans, et en particulier le plan (101), traduisant l'augmentation du taux de cristallinité et de la taille des cristallites de l'anatase. En revanche, à la température 1000 °C, nous observons la diminution de l'intensité de tous les pics de l'anatase, et l'apparition de trois nouveaux pics de faibles intensités correspondant aux plans (110), (200) et (310) de la phase rutile.

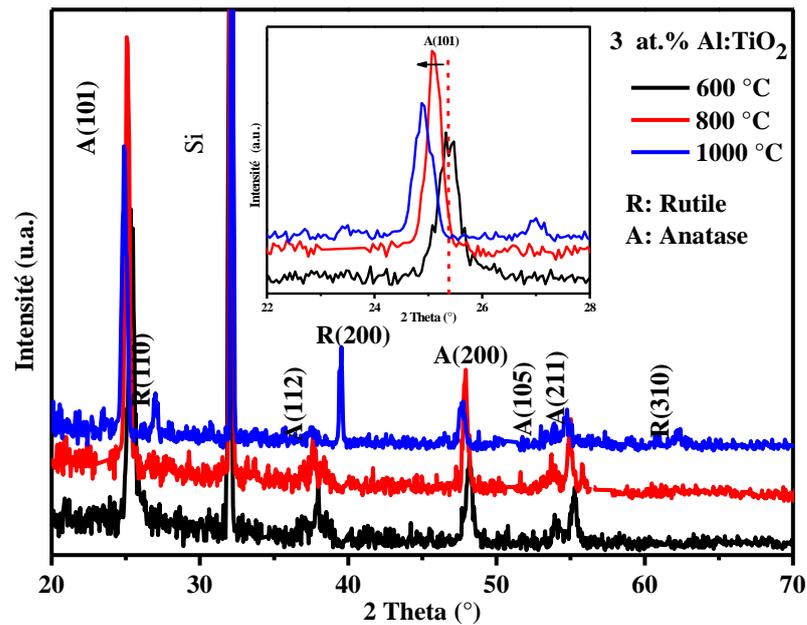


Figure IV.40 : Diagrammes de DRX des films de 3 at.% Al:TiO₂/Si(100) recuits à 600, 800 et 1000 °C pendant 2 h.

Au titre de comparaison avec la structure cristalline des films de TiO₂/Si(100) sur la figure IV.17.a, nous constatons que la température de transformation de la phase anatase vers rutile est 600 °C pour ces derniers, mais elle semble se déplacer à 1000 °C pour le film de 3 at.% Al:TiO₂/Si(100). Ce fait indique l'effet de stabilisation de la phase anatase induit par l'incorporation du dopant Al dans la matrice de TiO₂. Egalement, plusieurs chercheurs [199-201] ont montré que l'ajout du dopant Al retarde la transformation de l'anatase en phase rutile à haute température de recuit par rapport au TiO₂ non dopé.

D'après la figure IV.40 et le tableau IV.18, nous remarquons le déplacement de la position du plan (101) de l'anatase vers les petits angles en fonction de l'élévation de la température de recuit de 600 à 1000 °C, traduisant la présence d'une contrainte expansive (augmentation de paramètres de maille a et/ou c de l'anatase).

IV.2.2.1.1.1 Composition des phases de TiO₂

Les valeurs du pourcentage des deux phases anatase et rutile des films de TiO₂/Si(100) et 3 at.% Al:TiO₂/Si(100) pour les trois températures de recuit, sont mentionnées dans le tableau IV.18, et indiquées sur la figure IV.41.

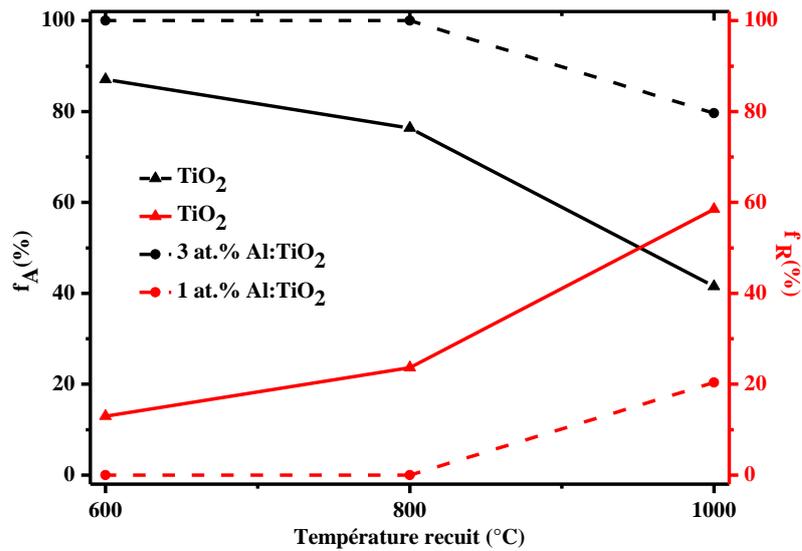


Figure IV.41 : Variation du pourcentage de l’anatase (f_A) et du rutile (f_R) en fonction de la température de recuit pour les films de $\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$ et 3 at.% $\text{Al}:\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$.

Il est clair qu’à 600 et à 800 °C, les cristallites des films de TiO_2 dopés à 3 at.% Al se trouvent exclusivement (100 %) en phase anatase. Également à 1000 °C, le rutile apparaît comme une phase minoritaire (20.37 %) et l’anatase comme une phase majoritaire (79.63 %). Lorsqu’on compare avec les films de $\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$ non dopés, nous constatons que l’ajout de 3 at.% Al provoque l’augmentation du taux de la phase anatase, pour toutes les températures, ainsi qu’à la réduction du celui du rutile à 1000 °C. Ces résultats confirment que la température de recuit accélère la transition de phase anatase vers rutile dans les films de TiO_2 non dopés. Par contre l’incorporation de 3 at.% Al favorise la présence de la phase anatase, et retarde cette transition à des hautes températures. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Murashkina et al. [113] et de Santos et al. [195].

IV.2.2.1.1.2 Taille des cristallites et microdéformation

Les valeurs de la taille des cristallites ainsi que la microdéformation des films de $\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$ et 3 at.% $\text{Al}:\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$ recuits aux différentes températures sont représentées dans le tableau IV.18 et la figure IV.42.

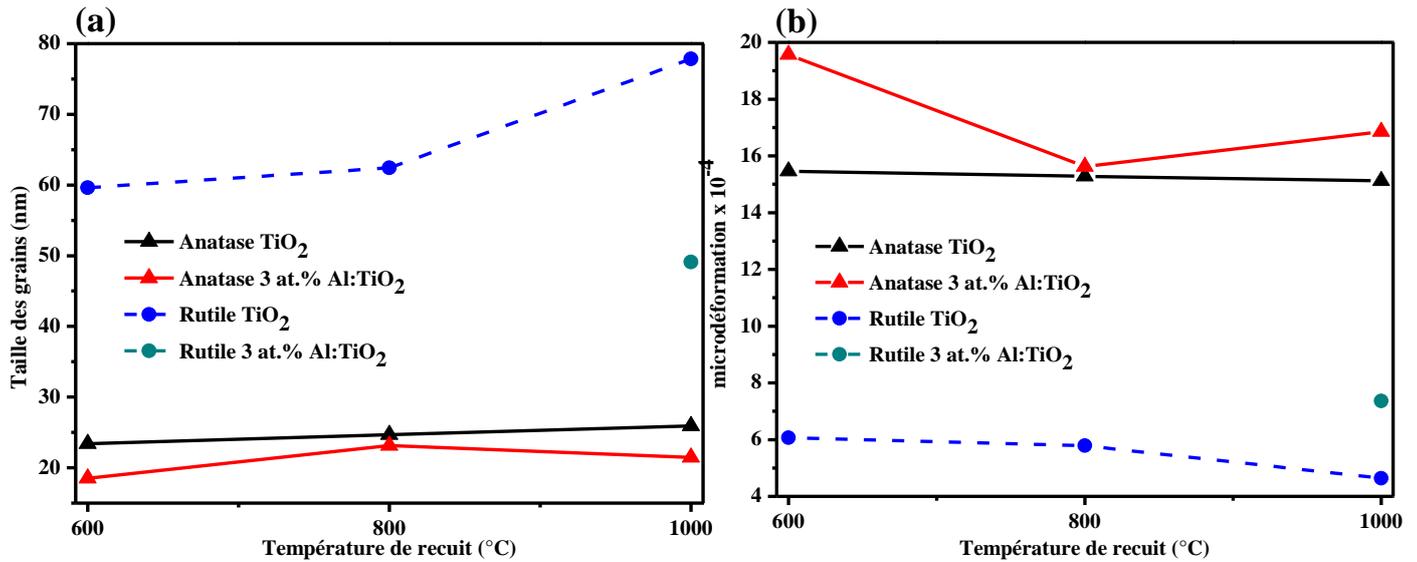


Figure VI.42: (a) Variation de la taille des cristallites et (b) la microdéformation de l'anatase et du rutile en fonction de la température, pour les films de TiO₂ et 3 at.% Al:TiO₂.

Pour les films dopés à 3 at.% Al, nous observons que la taille des cristallites de l'anatase augmente de 18.49 à 23.16 nm avec l'accroissement de la température de recuit de 600 à 800 °C, puis elle se diminue légèrement à 21.47 nm pour la température 1000 °C. Cette réduction peut être due, d'une part au début de transformation de l'anatase vers le rutile, où la taille des cristallites de ce dernier est 49.11 nm, et d'autre part à l'élévation de la microdéformation (figure IV.42.b).

Nous notons aussi que les films de 3 at.% Al:TiO₂/Si(100) présentent des tailles des cristallites d'anatase et de rutile inférieure à celles de TiO₂ non dopés. Ce qui signifie que l'ajout de 3 at.% Al fait diminuer la taille des cristallites des deux phases de TiO₂. Cet effet est dû à l'augmentation des microdéformations dans les films, et il est causé aussi par l'incorporation de l'Al dans la matrice TiO₂ empêchant la croissance des cristaux, dans ces conditions.

Tableau IV.18 : Les différentes valeurs des paramètres structuraux des films de TiO₂/Si(100) et 3 at.% Al:TiO₂/Si(100).

Films de TiO ₂ /Si(100)		Plans	2θ (°)	I (u.a.)	f _A et f _R (%)	β _x (°)	D (nm)	ε x10 ⁻⁴
600 °C	Non dopé	A ₍₁₀₁₎	25.36	316.27	82.65	0.357	23.39	15.46
		R ₍₁₁₀₎	27.42	52.68	17.35	0.264	59.61	6.07
	3 at.% Al	A ₍₁₀₁₎	25.40	208	100	0.452	18.49	19.57
800 °C	Non dopé	A ₍₁₀₁₎	25.37	219.98	75.08	0.353	23.67	15.28
		R ₍₁₁₀₎	27.37	57.94	24.92	0.224	62.42	5.79
	3 at.% Al	A ₍₁₀₁₎	25.38	303.55	100	0.361	23.16	15.62
1000 °C	Non dopé	A ₍₁₀₁₎	25.36	41.17	26.28	0.349	23.93	15.12
		R ₍₁₁₀₎	27.35	91.64	73.72	0.186	77.84	4.64
	3 at.% Al	A ₍₁₀₁₎	25.35	198.18	79.63	0.389	21.47	16.85
		R ₍₁₁₀₎	27.44	40.33	20.03	0.232	49.11	7.36

IV.2.2.1.2 Spectroscopie Raman

La figure IV.43 illustre les spectres Raman des films de 3 at.% Al:TiO₂/Si(100) traités à 600, 800 et à 1000 °C. Les spectres des deux films recuits à 600 et à 800 °C, confirment uniquement la présence de la phase anatase. Cette dernière se compose d'une série de quatre bandes de vibration repérées autour de 144 cm⁻¹ (E_g), 197 cm⁻¹ (E_g), 397 cm⁻¹ (B_{1g}) et 637 cm⁻¹ (E_g). Nous notons que l'intensité du pic le plus intense E_g de l'anatase croît et sa largeur à mi-hauteur (β_R) décroît avec l'élévation de la température de 600 à 800 °C. Cette conséquence implique l'augmentation de la cristallinité et la taille des grains de l'anatase de TiO₂. Cependant, le spectre Raman du film recuit à 1000 °C affiche la coprésence des deux phases anatase et rutile de TiO₂. En effet, il exhibe la diminution de l'intensité du pic le plus intense E_g de l'anatase avec un petit élargissement de sa largeur à mi-hauteur et l'apparition de trois pics aux positions 235, 444 et 610 cm⁻¹ correspondent à la phase rutile. Ces variations traduisent la réduction du taux de la cristallinité et la taille des grains de l'anatase engendré par la formation du rutile.

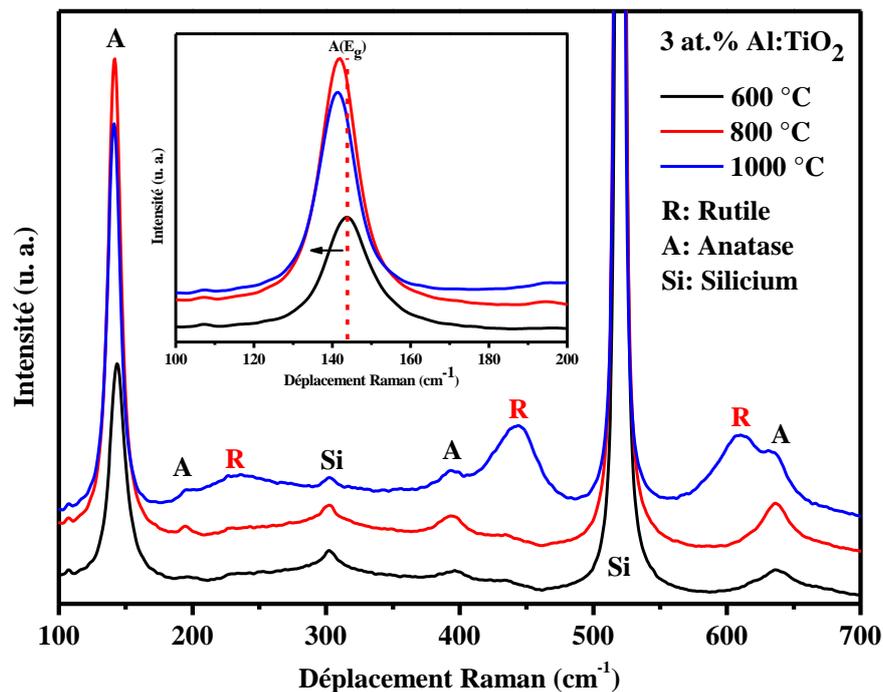


Figure IV.43 : Spectres Raman des films de 3 at.%Al:TiO₂/Si(100) recuits aux différentes températures.

En comparaison avec les spectres Raman des films de TiO₂/Si(100) non dopés (figure IV.10), nous constatons que l'addition de 3 at.% Al provoque la disparition du pic 142 cm⁻¹ (E_g) de la phase rutile pour toutes les températures, indiquant ainsi la diminution du taux de la cristallinité de cette phase. Nous notons aussi que le dopant Al retarde l'apparition de la phase rutile à 1000 °C, tandis que celle-ci apparaît à 600 °C dans le cas du TiO₂ non dopé. Nous pouvons conclure que l'ajout de l'Al favorise la présence de la phase anatase.

Comme nous pouvons le voir sur la figure IV.43, l'augmentation de la température fait déplacer le pic intense E_g de l'anatase vers les petites longueurs d'onde. Ceci peut être attribué à la présence des contraintes expansives ainsi que à l'augmentation de la taille des grains de l'anatase.

Les analyses DRX et Raman des films de TiO₂/Si(100) non dopés et dopés à 3 at.% Al sont en bon accord. Elles montrent que l'élévation de la température de recuit de 600 à 1000 °C provoque la transition de phase anatase-rutile, et que l'incorporation de 3 at.% Al retarde cette transition à haute température égale à 1000 °C, comparé au TiO₂ non dopé (600 °C). De plus, la taille des cristallites de TiO₂, augmente avec la température de recuit tandis qu'elle diminue avec le dopant 3 at.% Al.

IV.2.2.2 Caractérisation morphologique

La figure IV.44.(a-c) montre les images MEB des films de 3 at.% Al:TiO₂/Si(100) recuits à 600, 800 et à 1000 °C, pendant 2 h.

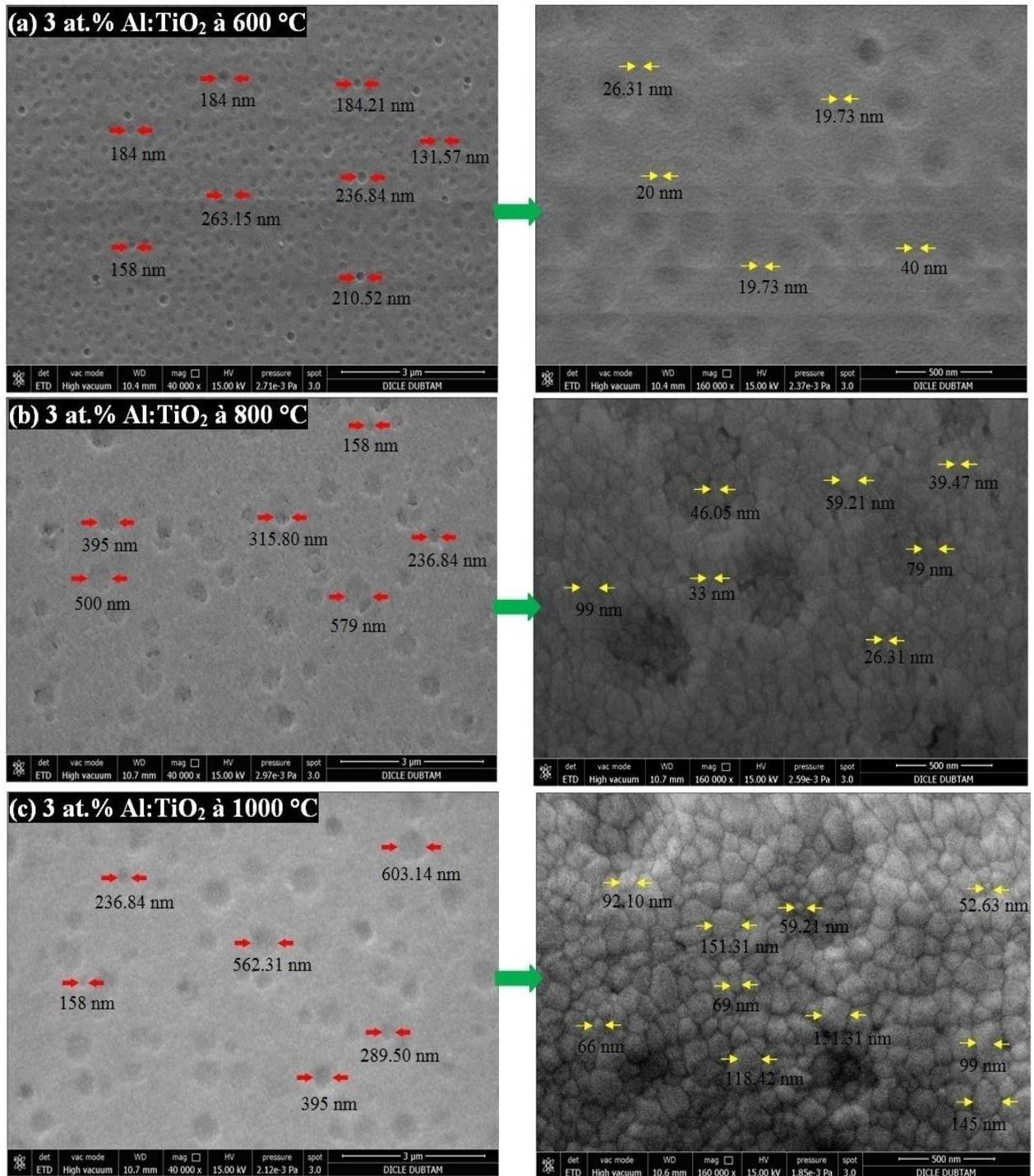


Figure IV.44 : Images MEB des films de 3 at.% Al:TiO₂/Si(100) recuits aux différentes températures.

Pour les trois températures, les surfaces des films sont homogènes et présentent une structure poreuse, avec des grains de différentes formes et tailles. Les valeurs de ces dernières sont dans l'intervalle de 19-40 nm, 26-99 nm et de 52-152 nm, pour les températures 600, 800 et 1000 °C, respectivement.

Par ailleurs, comme on peut voir sur ces micrographes, la surface du film recuit à 600 °C constitué d'une quantité importante des pores avec des diamètres qui varient entre 131-263 nm. L'élévation de la température de recuit à 800 et à 1000 °C réduit d'une part le nombre des pores et d'autre part provoque l'accroissement de leur diamètre à 158-579 nm et à 158-603 nm, respectivement, ainsi que de leur profondeur. Ceci a un effet direct sur la surface spécifique des films. Ce phénomène est dû probablement à l'accroissement de la taille des grains et la variation de leurs formes avec l'apparition de la phase rutile à 1000 °C.

De plus, si nous comparons les résultats de TiO₂/Si(100) non dopé (figure IV.21.(a-c)) avec ceux obtenus précédemment, nous nous déduisons que l'ajout de 3 at.% Al affecte la morphologie des films. Il provoque l'apparition des pores, la diminution de la taille des grains avec le changement de leurs formes. Ces variations peuvent être expliquées par la modification de la composition chimique du sol de TiO₂, après l'ajout de la solution du dopage 3 at.% Al. Ce dernier influe directement sur le taux d'avancement de la réaction chimique du procédé sol-gel, et par conséquent sur la morphologie de TiO₂.

IV.2.2.3 Caractérisation optique

La figure IV.45 représente la superposition des spectres de réflexions des films de TiO₂/Si(100) dopés à 3 at.% Al, et ayant subi un recuit à 600, 800 et à 1000 °C.

Nous observons que ces spectres ont un caractère ondulatoire dans le domaine visible engendré par l'effet d'interférence (aire/film/substrat) indiquant que ces films sont épais et uniformes. Les valeurs du coefficient de réflexion des films de TiO₂/Si(100) dopés à 3 at.% Al (24-92%) sont supérieures à celles de TiO₂/Si(100) non dopé (7-85%) (figure IV.23.a). L'augmentation de ce coefficient en fonction de la température et le dopant Al, est due probablement à la variation de la morphologie du film d'un état compact vers celui poreux, la taille et la forme des grains, et de la proportion des phases cristallines (f_A/f_R) de TiO₂.

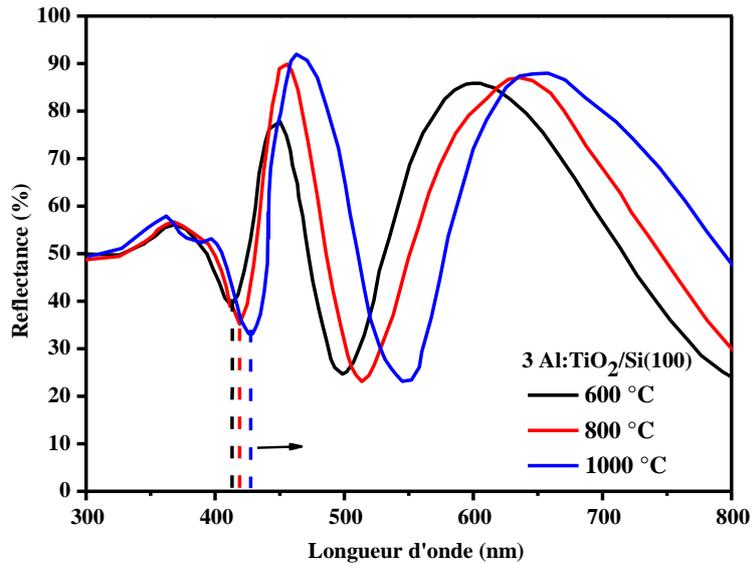


Figure IV.45 : Spectres de réflectances du film de 3 at.% Al:TiO₂/Si(100) recuit aux différentes températures 600, 800 et 1000 °C.

Nous notons aussi que la position du seuil d'absorption du film de 3 at.% Al:TiO₂/Si(100) est située dans la région visible, et elle se déplace légèrement vers les grandes longueurs d'onde de 417 à 427 nm, lorsque la température croît de 600 à 1000 °C, ceci s'explique par la diminution du gap optique du film. D'autre part, ces valeurs sont supérieures à celles de TiO₂/Si(100) non dopé (dans la région UV), quelle que soit la température de recuit. Cet effet est dû à l'incorporation de 3 at.% Al, qui fait décaler le seuil d'absorption d'UV vers le visible ou autrement dit diminuer l'énergie de gap de TiO₂.

Dans cette étude, le red-shift ou la diminution de l'énergie de gap du film 3 at.% Al:TiO₂/Si(100) en fonction de la température de recuit, peut être corrélé avec l'élévation de la taille de grains, la formation de nouveaux niveaux d'Al dans la bande interdite de TiO₂ et l'apparition de la phase rutile à 1000 °C.

La position du seuil d'absorption dans la région visible des films de TiO₂/Si(100) dopés à 3 at.% Al obtenus, nous permet de tester leur activité photocatalytique, sous la lumière visible.

IV.2.2.4 Propriétés photocatalytique

L'activité photocatalytique des films de 3 at.% Al:TiO₂/Si(100), recuits à 600, 800 et à 1000 °C a été également testée pour la dégradation du RhB dans l'eau sous l'irradiation visible (415 nm), pendant 5 h.

La figure IV.46.a représente la variation de la concentration de RhB sous l'irradiation visible en présence des films 3 at.% Al:TiO₂/Si(100). Quel que soit le film utilisé, cette concentration diminue en fonction du temps d'irradiation. Cela signifie que tous les films sont photocatalytiquement actifs sous l'irradiation visible. Nous notons aussi que la concentration de RhB réduit progressivement avec la température de recuit, traduisant ainsi que cette dernière améliore l'efficacité catalytique du film de TiO₂/Si(100) dopé à 3 at.% Al.

La constante de vitesse K et le taux de dégradation de RhB des différents films sont reportées dans la figure IV.46.(b et c) et le tableau IV.19.

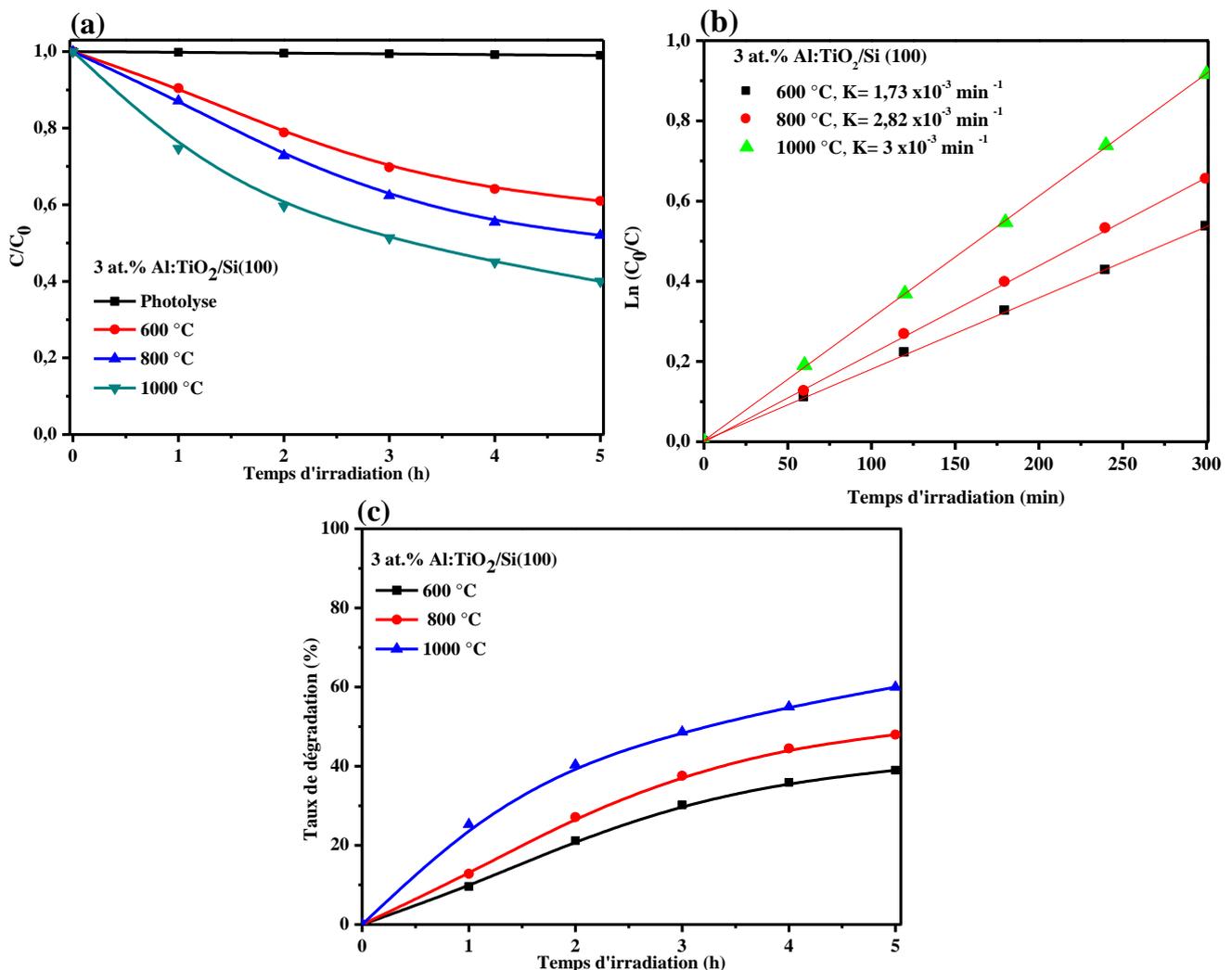


Figure IV.46 : Evolution de (a) C/C_0 , (b) $\ln(C_0/C)$ et (c) du taux de dégradation de RhB, avec le temps d'irradiation visible en présence des films de 3 at.% Al:TiO₂/Si(100) recuits aux différentes températures.

Il est clair que les valeurs de la constante de vitesse K et le taux de dégradation $D\%$ augmentent de 1.73×10^{-3} à $3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et de 39 à 60 %, respectivement, et atteint la valeur la plus grande, lorsque la température croît de 600 à 1000 °C. Ceci montre que la photoactivité du film de 3 at.% Al:TiO₂ est en corrélation avec la température de recuit, et que le film recuit à 1000 °C présente la meilleure efficacité comparée aux deux autres films obtenus à 600 et à 800 °C.

Tableau IV.19 : Valeurs de la constante de vitesse K et le taux de dégradation $D\%$ des films de 3 at.% Al:TiO₂/Si(100) recuits à 600, 800 et à 1000 °C.

Echantillons	K (min^{-1})	D (%)
600 °C	1.73×10^{-3}	39
800 °C	2.28×10^{-3}	48
1000 °C	3×10^{-3}	60

D'après les différentes analyses effectuées sur les échantillons de 3 at.% Al:TiO₂/Si(100), leur comportement photocatalytique peut être expliqué par :

- L'analyse DRX montre que le film de TiO₂ dopé à 3 at.% Al recuit à 1000 °C, contient un mélange d'anatase (79.63 %) et de rutile (20.37 %). Donc le mélange de phases provoque l'effet synergétique entre celles-ci, causant l'amélioration du taux de séparation (e^-/t^+). Ce phénomène fait augmenter la durée de vie des capteurs, et en conséquence augmente la photoactivité du film.
- Aussi l'analyse MEB, montre que la taille des pores du film augmente avec la température, qui contribue à l'élévation du nombre des sites actifs d'adsorption des molécules de RhB sur la surface du film et améliore ainsi sa performance photocatalytique.
- Et enfin, les spectres de la réflectance affiche la réduction de l'énergie du gap du film 3 at.% Al:TiO₂/Si(100) avec la température, qui permet l'absorption d'une plus grande énergie de lumière visible, et par conséquence une génération plus élevée de paires (e^-/t^+). Ceci augmente la concentration de $\bullet\text{OH}$ et $\bullet\text{O}^{2-}$ et améliore ainsi l'efficacité photocatalytique des films.

IV.2.3 Conclusion

Nous avons étudié dans cette partie l'effet des conditions d'élaboration, en particulier, le taux du dopant Al et la température de recuit sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et photocatalytiques des films d'Al:TiO₂ déposés sur des substrats en verre et en Si (100).

Aux basses températures, lorsque la température de recuit croît de 450 à 500 °C et avec l'ajout de 3 at.% Al, une structure fortement poreuse de faible taux de recombinaison (e⁻/t⁺) a été obtenue, et par conséquent cela améliore la performance photocatalytique du film de TiO₂/Verre. En effet, une élimination complète de RhB a été remarquée après 5 h d'irradiation sous l'UV ($\lambda = 365$ nm). De même, le film présente une bonne photo-stabilité après 3 cycles de dégradation.

Aux hautes températures de recuit (600, 800 et 1000 °C, pendant 2 h), nous constatons l'influence de celles-ci sur les différentes propriétés du film de TiO₂/Si(100) dopé à 3 at.% Al. Ces températures de traitement favorisent la transition de phase anatase-rutile, et l'addition de 3 at.% Al retarde celle-ci. Alors que, l'addition de 3 at.% Al et l'élévation de la température de recuit provoquent, d'une part, la formation des pores et l'accroissement de leur taille, respectivement, et d'autre part, le décalage du seuil d'absorption du TiO₂/Si(100) de la région UV vers celle du visible. Finalement, le test photocatalytique a montré que tous les films de 3 at.% Al:TiO₂/Si(100) sont actifs sous l'irradiation visible et que la température de recuit optimale est 1000 °C.

Conclusion générale

&

Perspectives

Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse, nous avons synthétisé et caractérisé des couches minces de TiO_2 , Sn:TiO_2 et d'Al:TiO_2 , déposées sur des substrats en verre et en silicium, obtenues par la voie sol-gel en vue d'applications photocatalytique sous la lumière UV et visible.

En premier lieu, nous avons étudié l'effet du nombre de trempages (2, 4 et 6), et plus particulièrement, la température de recuit (450 et 500 °C, pendant 2 h) et le taux du dopant Sn (1, 3 et 5 at.%) sur les différentes propriétés du film de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$:

Nous avons constaté que les solutions de Sn:TiO_2 deviennent plus visqueuses que celles de TiO_2 , au cours du temps. Lors de l'étude de l'effet du nombre de trempages (2, 4 et 6) des films 1 at.% $\text{Sn:TiO}_2/\text{Verre}$ recuits à 450 °C, nous avons aussi observé que les films obtenus sont tous polycristallins de structure anatase et ont une orientation préférentielle suivant le plan (101). L'élévation du nombre de trempages de 2 à 6 augmente le taux de la cristallinité et la taille des cristallites de 1 at.% $\text{Sn:TiO}_2/\text{Verre}$, mais n'a aucun effet sur les paramètres de maille. Alors que les spectres de DRX et Raman montrent que les films de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ dopés à 3 et à 5 at.% Sn, et recuits à 450 °C se cristallisent selon les deux phases anatase et brookite. Mais, lorsque la température croît jusqu'à 500 °C, celle-ci cristallisent suivant la phase anatase uniquement. L'élévation du taux de Sn de 1 à 5 at.%, conduite à la réduction de la cristallinité et la taille des cristallites de TiO_2 , et ceci quelle que soit la température de recuit. Tandis que, l'effet contraire est observé lorsque la température croît de 450 à 500 °C. Par contre, les images AFM illustrent que le film de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ préparé à 450 °C a une morphologie compacte avec des grains sphériques. Après l'ajout des différents taux de Sn, ces nano-sphères de TiO_2 se transforment en nano-tiges. Cependant, à 500 °C, tous les films illustrent une morphologie poreuse constituée des grains sphériques. Où, le film de 1 at.% $\text{Sn:TiO}_2/\text{Verre}$ a une structure fortement poreuse et cette porosité est limitée par l'accroissement du taux de Sn. L'ordre de grandeur de la rugosité (RMS) varie entre 10.02 et 30.6 nm, il diminue avec l'élévation du taux de Sn, mais il croît avec la température. Egalement, les images MEB des films de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$, non dopé et dopés à 1 et à 5 at.% Sn, recuits à 450 °C confirment la structure observée par AFM.

Tous les films de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ et de $\text{Sn:TiO}_2/\text{Verre}$ ont une transmission élevée dans le visible, et elle diminue lorsque la température augmente de 450 à 500 °C. Pour les films recuits à 450 °C, quand le taux de Sn croît de 0 à 5 at.%, l'énergie de gap augmente aussi de

Conclusion générale & Perspectives

3.48 à 3.61 eV. Toutefois, cette dernière réduite de 3.44 à 3.29 eV, pour les films recuits à 500 °C. On note aussi que l'énergie de gap diminue avec l'accroissement de la température, quel que soit le taux de Sn. Les valeurs de l'indice de réfraction calculées varient entre 2.29 et 2.80. Alors que l'analyse PL montre que l'ajout du dopant Sn provoque la réduction du taux de recombinaison des paires (e^-/t^+) du film de TiO₂/Verre recuit à 500 °C, et il atteint une valeur minimale pour le taux 1 at.% Sn.

L'activité photocatalytique des films de TiO₂/Verre et Sn:TiO₂/Verre, recuits à 500 °C a été évaluée sous l'irradiation UV ($\lambda = 365$ nm) en utilisant le RhB comme polluant. Nous avons constaté que le dopant Sn améliore l'activité photocatalytique de TiO₂, et en revanche le film dopé à 1 at.% Sn présente le taux optimal avec une constante de vitesse et un taux de dégradation égale à $8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et à 96 %, respectivement. Cela peut être dû à l'augmentation de la surface spécifique et la durée de vie des paires (e^-/t^+) photo-génères.

En second lieu, nous avons étudié l'effet des hautes températures de recuit (600, 800 et 1000 °C, pendant 2 h) et le dopant 1 at.% Sn sur les propriétés structurale, morphologique, optique et photocatalytique du film TiO₂/Si(100) :

Dans ce cas, les analyses DRX et Raman montrent que tous les films de TiO₂/Si(100) cristallisent suivant les deux phases anatase et rutile, et que l'accroissement de la température accélère la transition de phase anatase-rutile. Alors que l'addition de 1 at.% Sn conduit à une transition complète à la phase rutile à partir de 800 °C. Elles montrent aussi que la taille des cristallites croît avec la température. Cependant, le comportement inverse est obtenu en ajoutant 1 at.% Sn.

Tandis que les images MEB des films de TiO₂/Si(100) exposent une structure compacte avec des grains de deux formes sphérique et pyramidale, et elles montrent aussi que l'ajout de 1 at.% Sn provoque l'apparition des pores. La taille des grains D_{MEB} augmente au fur et à mesure que la température croît, et diminue avec l'ajout de 1 at.% Sn. De même, les images AFM du film de 1 at.% Sn:TiO₂/Si(100) exhibent une structure poreuse avec des grains de formes pyramidale et sphérique et une rugosité dont les valeurs augmentent de 10.44 à 34.20 nm avec la température. Alors que les valeurs de la taille des grains D_{AFM} calculées croissent de 47 à 246 nm avec l'évolution de la température.

D'après les spectres de réflexion, la position de seuil d'absorption de TiO₂ est dans la région UV et celle du film dopé à 1 at.% Sn est dans la région visible, et elle se décale vers les grandes longueurs d'onde lorsque la température croît de 600 à 1000 °C.

Conclusion générale & Perspectives

Finalement, nous avons étudié le comportement photocatalytique des films de 1 at.% Sn:TiO₂/Si(100), sous la lumière visible pour la dégradation de RhB. Nous constatons que le film recuit à 600 °C présente le meilleur rendement photocatalytique comparé aux autres films. Cette conséquence peut être attribuée à l'effet synergétique entre l'anatase et le rutile. Alors que, l'accroissement de la température de recuit de 600 à 1000 °C fait diminuer cette photoactivité, où les valeurs du taux de dégradation et de la constante de vitesse réduisent, respectivement, de 2.5×10^{-3} à $1.27 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et de 52 à 31 %.

Au cours de ce travail de recherche, nous avons aussi suivi la même analyse que l'étude précédente mais cette fois-ci sur les films d'Al:TiO₂.

Aux basses températures, nous avons essayé de comprendre comment influe le nombre de trempages (2, 4 et 6), la température de recuit (450 et 500 °C, pendant 2 h) et le taux du dopant Al (1, 3, 5 et 7 at.%) sur les différentes propriétés du film de TiO₂/Verre :

Nous avons constaté que la viscosité de la solution de TiO₂ croît en fonction du taux d'Al. Les films de 1 at.% Al:TiO₂/Verre recuits à 450 °C sont polycristallins ; de structure anatase avec une orientation préférentielle suivant le plan (101), et d'autre part le taux de la cristallinité et la taille des cristallites de TiO₂ augmentent lorsque le nombre de trempages croît de 2 à 6. Cependant, ce dernier n'influe pas sur les paramètres de maille de TiO₂. Quel que soit la température de recuit (450 et 500 °C) et le taux d'Al, les spectres DRX et Raman montrent que tous les films de TiO₂/Verre et Al:TiO₂/Verre se cristallisent sous la phase anatase. L'augmentation de ces deux paramètres fait augmenter le taux de la cristallinité et la taille des cristallites de TiO₂. Où, les valeurs de cette dernière sont comprises entre 19.01 et 26.57 nm. Nous concluons que les images AFM des films de TiO₂/Verre et Al:TiO₂/Verre recuits à 450 °C exhibent un caractère presque similaire des surfaces compactes et granulaires. En revanche, l'élévation de la température à 500 °C provoque l'apparition d'une structure poreuse. De plus, l'ajout de 3 at.% Al conduit à la formation d'un film fortement poreux, et celle-ci décroît ensuite en fonction du taux d'Al.

Les films de TiO₂/Verre et d'Al:TiO₂/Verre sont transparents dans le visible, quel que soit la température de recuit et le taux d'Al. Le gap d'énergie est compris entre 3.27 et 3.56 eV, et il diminue avec la croissance du taux d'Al et la température de recuit. Tandis que la photoluminescence des films de TiO₂/Verre et Al:TiO₂/Verre recuits à 500 °C, illustre deux bandes d'émission, où la position de la bande UV se déplace de 388 à 399 nm lorsque le taux de Al croît de 0 à 7 at.%. Pareillement, le dopant Al provoque la diminution du taux

Conclusion générale & Perspectives

de recombinaison des paires (e^-/t^+) de TiO_2 et le plus faible taux est remarqué pour le dopage à 3 at.% Al.

Finalement, le test photocatalytique des films recuits à 500 °C, prouve que le dopant Al améliore l'efficacité de TiO_2 /Verre et que le taux 3 at.% Al présente la meilleure performance dans l'élimination du RhB sous l'irradiation UV. En effet, une élimination complète de ce polluant est obtenue après 5 h d'irradiation. Egalement, après 3 tests de dégradation de RhB, le film de 3 at.% Al: TiO_2 /Verre montre une bonne photostabilité.

Aux hautes températures, nous avons étudié l'influence des températures de recuit (600, 800 et 1000 °C) sur les différentes propriétés du film de 3 at.% Al: TiO_2 /Si(100) :

Les analyses DRX et Raman indiquent que le film de 3 at.% Al: TiO_2 /Si(100) cristallise selon la structure anatase à 600 et à 800 °C. Par contre à 1000 °C, il se cristallise sous les deux phases anatase et rutile. A titre de comparaison avec le TiO_2 /Si(100), l'ajout d'Al favorise la structure anatase et il retarde la formation de la phase rutile jusqu'à 1000 °C. L'élévation de la température de recuit augmente la taille des cristallites de l'anatase de 18.49 à 23.16 nm. Les micrographes MEB des films de 3 at.% Al: TiO_2 /Si(100) montrent une structure poreuse, avec des grains de différentes formes. La taille des grains D_{MEB} calculée croît de 19 à 152 nm avec la température, mais elle est différente à celle estimée par la méthode de Scherrer.

L'élévation de la température de 600 à 1000 °C décale la position de seuil d'absorption des films de 3 at.% Al: TiO_2 /Si(100) située dans le visible vers les grandes longueurs d'onde. Ce qui signifie la réduction de l'énergie de gap du film

En ce qui concerne, l'efficacité photocatalytique du film de 3 at.% Al: TiO_2 /Si(100) pour la dégradation du RhB sous la lumière visible, l'augmentation de la température de recuit conduit à la croissance progressive de leur rendement. En effet, le film recuit à 1000 °C représente la meilleure performance par rapport aux autres films, avec un taux de dégradation et une constante de vitesse égale à 60 % et à $3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivement.

Perspectives

Ce travail montre que le type et le taux du dopage ainsi que la température de recuit sont des facteurs clés pour améliorer les différentes propriétés du film de TiO_2 selon l'application visée. Suite à cette étude, différentes perspectives sont envisagées :

Conclusion générale & Perspectives

- La réalisation de l'analyse de Brunauer-Emmett-Teller (BET), afin de mesurer la surface spécifique et la porosité des films.
- L'utilisation des substrats poreux (céramique, plastique, verre...) dans le but d'augmenter la surface spécifique des films de TiO₂ déposés.
- Le co-dopage avec d'autres éléments dopants potentiellement intéressants comme l'azote (N), l'or (Au) et l'argent (Ag)..., pour attendre une bonne absorption dans la région visible même à faible température de recuit.
- La réalisation des analyses supplémentaires (comme DRX, MEB, PL...), afin de comprendre l'impact du polluant organique après le test photocatalytique sur les différentes propriétés des couches minces de TiO₂.
- La photodégradation d'autres polluants en phase aqueuse (phénol, bleu de méthylène...) et en phase gazeuse (toluène, benzène, 1-butanol...).
- Il est également important de réaliser des tests photocatalytiques sous la lumière solaire.
- L'étude et l'optimisation des propriétés électriques des films synthétisés, afin d'élargir leurs champs d'application à savoir les cellules solaire et les détecteurs de gaze.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] R. G. Saratale, H. S. Noh, J. Y. Song and D. S. Kim, *Environm. Sci. Health. A* 49 (2014) 1542–1552.
- [2] X. Q. Cheng, C. Y. Ma, X. Y. Yi, F. Yuan, Y. Xie, J. M. Hu, B. C. Hu and Q. Y. Zhang, *Thin Solid Films* 615 (2016) 13–18.
- [3] Y. Dong, D. Tang and C. Li, *Appl. Surf. Sci.* 296 (2014) 1–7.
- [4] K. Chen, Z. Jiang, J. Qin, Y. Jiang, R. Li, H. Tang and X. Yang, *Ceram. Int.* 40 (2014) 16817–16823.
- [5] M. R. Mohammadi, *Mater. Sci. Semicon. Proc.* 27 (2014) 711–718.
- [6] R. Li, Y. Zhao, R. Hou, X. Ren, S. Yuan, Y. Lou, Z. Wang, D. Li and L. Shi, *Photochem. Photobiol. A* 320 (2016) 62–69.
- [7] W. Li, Y. Bai, C. Liu, Z. H. Yang, X. Feng, X. H. Lu, N. K. Van Der Laak and K. Y. Chan, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 5423–5428.
- [8] G. Zeng, K. K. Li, H. G. Yang and Y. H. Zhang, *Vib. Spectrosc.* 68 (2013) 279–284.
- [9] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine and A. Boudrioua, *Opt. Mater.* 30 (2007) 645–651.
- [10] F. Abbasa, R. Bensaha and H. Taroré, *Optik* 126 (2015) 671–675.
- [11] F. Abbasa, Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine 1 (2015).
- [12] D. Adnan, Thèse de Magister, Université Frères Mentouri Constantine 1 (2005).
- [13] R. Mechiakh, Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine 1 (2007).
- [14] H. Dehdouh, Thèse de Magister, Université Frères Mentouri Constantine 1 (2009).
- [15] B. Toubal, Thèse de Magister, Université Frères Mentouri Constantine 1 (2009).
- [16] B. Toubal, Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine 1 (2017).
- [17] M. Benachour, Thèse de Magister, Université Frères Mentouri Constantine 1 (2011).
- [18] H. Dehdouh, Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine 1 (2019).
- [19] H. Bensouyd, Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine 1 (2011).
- [20] H. Sedrati, Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine 1 (2014).
- [21] H. Sedrati, M. C. Benachour, H. Dehdouh and R. Bensaha, *Optik* 208 (2020) 164098.
- [22] I. Ben Mbarek, Thèse de Magister, Ecole Nationale de l'Ingénieurs de Tunis (2009).
- [23] O. Carp, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33–177.
- [24] S. Bouhadoun, Thèse de Doctorat, Université Paris Saclay (2015).

Références bibliographiques

- [25] R. Azouani, Thèse de Doctorat, Université Paris13 (2009).
- [26] Y. Mengjin, Thèse de Doctorat, Université Pittsburgh (2012).
- [27] M. Messaoud, Thèse de Doctorat, Université Grenoble (2011).
- [28] A. Barnard and P. Zapol, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 235403.
- [29] A. Navrotsky, *Geochem. Trans.* 4 (2003) 34–37.
- [30] P. K. Naicker, P. T. Cummings, H. Zhang and J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 15243–15249.
- [31] M. R. Ranade, A. Navrotsky, H. Z. Zhang, J. F. Banfield, S. H. Elder, A. Zaban, P. H. Borse, S. K. Kulkarni, G. S. Doran and H. J. Whitfield, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* 99 (2002) 6476–81.
- [32] K. R. Zhu, M. S. Zhang, J. M. Hong and Z. Yin, *Mater. Sci. Eng. A* 87 (2005) 403.
- [33] C. Byun, J. W. Jang, I. T. Kim, K. S. Hong and B. W. Lee, *Mater. Res. Bull.* 32 (1997) 431–440.
- [34] N. Jagtap, M. Bhagwat, P. Awati and V. Ramaswamy, *Thermochim. Acta* 427 (2005) 37–41.
- [35] H. O. Seung, J. K. Dong, H. H. Sung and J. K. Eui, *Mater. Lett.* 57 (2003) 4151–4155.
- [36] L. Q. Wu, P. Huang, N. Xu and J. Shi, *J. Membr. Sci.* 173 (2000) 263.
- [37] F. Hanini, A. Bouabellou, Y. Bouachiba, F. Kermiche, A. Taabouche and K. Boukheddaden, *Afr. Sci.* 10 (2014) 10–20.
- [38] C. Magne, S. Cassaignon, G. Lancel and T. Pauporté, *Chem. Phys. Chem.* 12 (2011) 2467–2467.
- [39] S. Valencio, J. M. Marin and G. Restrepo, *Open Mater. Sci.* 4 (2010) 9–14.
- [40] A. Bharwal, Thèse de Doctorat, Université Grenoble Alpes (2018).
- [41] H. Hallil, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse III (2010).
- [42] A. Crisbasan, Thèse de Doctorat, Université Bourgogne Franche Comté (2017).
- [43] C. Chaweng and Y. Hayata, *Int. J. Food Microbiol.* (2007).
- [44] I. Sayah. Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Belfort Montbeliard (2014).
- [45] Y. Laurène, Thèse de Doctorat, Université Montpellier (2018).
- [46] Z. Qiang and L. Chaoyang, *Nanomater.* 8 (2018) 827.
- [47] A. S. Al Shammari, M. M. Halim, F. K. Yam and N. H. MohdKaus, *Mater. Sci. Semicon. Proc.* 116 (2020) 105140.
- [48] P. Russo, R. Liang, R. H. Xiu and Y. Z. Norman, *Nanoscale* 9 (2017) 6167–6177.
- [49] B. Pant, M. Park and S. J. Park, *Coatings* 9 (2019) 613.

- [50] J. Livage, *Revue du verre* 6 (2000).
- [51] D. Riassetto, Thèse de Doctorat, Institut de Polytechnique de Grenoble (2010).
- [52] C. J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel processing*, Academic Press, San Diego (1990).
- [53] A. Caumont-Potdevin, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal Clermont Ferrand II (2007).
- [54] R. W. Katarzyna, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologie de Lille (2008).
- [55] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau, *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1988) 65.
- [56] J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* 18 (1988) 259.
- [57] D. Gallagher and T. A. Ring, *Chimia* 43 (1989) 298.
- [58] E. J. A. Pope and J. D. Machenzie, *J. Nano-Cryst. Solids* 87 (1986) 185.
- [59] J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, *Prog. Solids St. Chem.* 18 (1988) 259.
- [60] L. D. Landau and B. Levich, *Acta Phys. Chem.* 17 (1942) 42.
- [61] C. J. Brinker and A. J. Hurd, *Thin solid films* 4 (1994) 1231.
- [62] C. J. Brinker, A. J. Hurd and K. J. Ward, *Fundamentals of sol-gel thin films formation*, Machenzie and Ulrich, Wiley New York (1988).
- [63] L. D. Landau, B. G. Levich, *Acta Physiochim.* 17 (1942) 42–54.
- [64] R. P. Spiers, C. V. Subbaraman and W. L. Wilkinson, *Chem. Eng. Sciences* 29 (1974) 389.
- [65] C. J. Brinker. A. J. Hurd, G. C. Frye. P. R. Shunkand and C. S. Ashley, *J. Ceram. Soc. Japan* 99 (1991) 862.
- [66] D. E. Bornside, C. W. Macosko and L. E. Scriven, *J. Imaging Technol.* 13 (1987) 122.
- [67] D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 3993.
- [68] P. Gastaldo, Thèse de Doctorat, Université Grenoble (1999).
- [69] M. Langlet, D. Walz, P. Marage and J. C. Joubert, *Thin Solid Films* 238 (1994) 218.
- [70] J. Herrmann, *Catal. Today* 53 (1999) 115–129.
- [71] A. Queffeuilou, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (2009).
- [72] M. Hamandi, Thèse de Doctorat, Université de Lyon (2017).
- [73] O. Lakbita, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (2016).
- [74] D. Dionysiou, M. Suidan, E. Bekou, I. Baudin and J. Laine, *Appl. Catal. B Environ.* 26 (2000) 153–171.
- [75] C. Sarantopoulos, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse

- (2007).
- [76] S. Helali, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon I (2012).
- [77] J. M. Herrmann, C. Guillard and P. Pichat, *Catal. Today* 17 (1993) 7–20.
- [78] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui and J. M. Herrmann, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 158 (2003) 27–36.
- [79] C. Renz, *Helv. Chim. Acta* 4 (1921) 961–968.
- [80] A. Fujishima and K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37–38.
- [81] A. Mills, R. H. Davies and D. Worsley, *Chem. Soc. Rev.* 22 (1993) 417–425.
- [82] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann, *Am. Chem. Soc.* 95 (1995) 69–96.
- [83] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu and J. Yu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 20382–20386.
- [84] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh and M. C. Thurnauer, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4545–4549.
- [85] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda and M. Matsumura, *J. Catal.* 203 (2001) 82–86.
- [86] D. O. Scanlon, C. W. Dunnill, J. Buckeridge, S. A. Shevlin, A. J. Logsdail, S. M. Woodley, C. R. A. Catlow, M. J. Powell, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, G. W. Watson, T. W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh and A. A. Sokol, *Nat. Mater.* 12 (2013) 798–801.
- [87] A. V. Vorontsov, A. A. Altyinnikov, E. N. Savinov and E. N. Kurkin, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 144 (2001) 193–196.
- [88] G. Rothenberger, J. Moser, M. Graetzel, N. Serpone and D.K. Sharma, *J. Amer. Chem. Soci.* 107 (1985) 8054–8059.
- [89] A. Turki, H. Kochkar, C. Guillard, G. Berhault and A. Ghorbel A, *Appl. Catal. B* 138–139 (2013) 401–415.
- [90] X. Gu, F. Chen, B. Zhao and J. Zhang, *Super lattices Microstruct.* 50 (2011) 107–118.
- [91] S. Ismat Shah, C. P. Huang, J. G. Chen, D. Doren and M. Barteau, *Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference No 0210284* (2003).
- [92] J. A. B. Pérez, M. Courel, M. Pal, F. P. Delgado and N. R. Mathews, *Ceram. Int.* 43 (2017) 15777–15784.
- [93] S. Demirci, T. Dikici, M. Yurddaskal, S. Gultekin, M. Toparli and E. Celik, *Appl. Surf. Sci.* 390 (2016) 591–601.
- [94] Y. F. Tu, S. Y. Huang, J. P. Sang and X. W. Zou, *J. Alloys. Compd.* 482 (2009) 382–387.

Références bibliographiques

- [95] M. S. Hassan, T. Amna, O. B. Yang, H. C. Kim and M. S. Khil, *Ceram. Int.* 38 (2012) 5925–5930.
- [96] W. Zhang and J. Bai, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 2607–2611.
- [97] M. Yurddaskal, T. Dikici, S. Yildirim, M. Yurddaskal, M. Toparli and E. Celik, *J. Alloys. Compd.* 651 (2015) 59–71.
- [98] L. H. Kao and Y. P. Chen, *Photochem. Photobiol. A* 340 (2017) 109–119.
- [99] S. G. Kumar and K. S. R. Koteswara, *Appl. Surf. Sci.* 391 (2017) 124–148.
- [100] H. J. Lin, T. S. Yang, M. C. Wang and C. S. Hsi, *J. Alloys. Compd.* 610 (2014) 478–485.
- [101] Q. Wang, H. Jiang, S. Zang, J. Li and Q. Wang, *J. Alloys. Compd.* 586 (2014) 411–419.
- [102] H. J. Lin, T. S. Yang, C. S. Hsi, M. C. Wang and K. C. Lee, *Ceram. Int.* 40 (2014) 10633–10640.
- [103] F. Sayilkan, M. Asilturk, P. Tatar, N. Kiraz, S. Sener, E. Arpac and H. Sayilkan, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 127–134.
- [104] L. Xiang, X. Rongchun and W. Gang, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 587–591.
- [105] Y. F. Tu, S. Y. Huang, J. P. Sang and X. W. Zou, *J. Alloys. Compd.* 482 (2009) 382–387.
- [106] Z. Xiufeng, L. Juan, L. Lianghai and W. Zuoshan, *J. Nanomater.* 3 (2011) 432947.
- [107] D. Jimin, G. Zhao, H. Pang, Y. Qian, H. Liu and D. Kang, *Mater. Lett.* 93 (2013) 419–422.
- [108] I. R. Vzquez, G. D. Angel, V. Bertin, F. Gonzlez, A. Z. Vzquez, A. Arrieta, J. M. Padilla, A. Barrera and E. R. Ramirez, *J. Alloys. Compd.* 643 (2015) 144–149.
- [109] N. Shining, Z. Tiantian, Z. Yuanna, C. Yongqiang and Y. Ping, *Bull. Mater. Sci.* 41 (2018) 113.
- [110] S. E. H. Yeganeh, M. Kazazi, B. K. Kaleji, S. H. Kazemi and B. Hosseinzadeh, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 10841–10852.
- [111] L. Shaoyou, G. Liu and Q. Feng, *J. Porous Mater.* 17 (2010) 197–206.
- [112] S. Minjie, Y. Jun, P. Shenghua and Q. Lingfeng, *Adv. Mater. Res.* 675 (2013) 337–340.
- [113] A. A. Murashkina, P. D. Murzin, A. V. Rudakova, V. K. Ryabchuk, A. V. Emeline and D. W. Bahnemann, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 24695–24703.
- [114] D. Y. Lee, M. H. Lee, B. Y. Kim and N. I. Cho, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16 (2016) 5341–5344.

Références bibliographiques

- [115] J. Luo, S. Wang, W. Liu, C. Tian, J. Wu, X. Zu, W. Zhou, X. Yuan and X. Xiang, *Sci. Rep.* 7 (2017) 8108.
- [116] O. Beldjebli, R. Bensaha, Y. S. Ocaç, L. Amirache and R. Boukherroub, *Mater. Res. Express* 6 (2019) 085036.
- [117] W. H. Bragg and W. L. Bragg, *Proc R. Soc. Lond. A* 88 (1913) 428–38.
- [118] <http://apelh.free.fr/Cristaux/bragg.html>, (Consulté le 07 Mars 2020).
- [119] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy*, Elsevier Published (2011) 230.
- [120] P. M. Chassaing, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (2009).
- [121] G. Binning, C. F. Quate and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930–933.
- [122] D. Guo, G. Xie and J. Luo, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 25.
- [123] C. Brahim, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI (2006).
- [124] <http://mssmat.centralesupelec.fr/en/Moyens-microscopie-principes-meb>, (Consulté le 07 Mars 2020).
- [125] B. Grimault, Thèse de Doctorat, École Centrale de Nantes France (2011).
- [126] F. A. Settle, Edit. Prentice Hall, USA (1997).
- [127] F. S. Rocha, A. J. Gomes, C. N. Lunardi, S. Kaliaguine and G. S. Patience, *The Canadian J. Chem. Eng.* 96 (2018) 2512-2517.
- [128] F. Hild, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine (2016).
- [129] H. Zhong, Y. Shaogui, J. Yongming and S. Cheng, *Environm. Sci.* 21 (2009) 268–272.
- [130] C. Marinescu, M. Ben Ali, A. Hamdi, Y. Cherifi, A. Barras, Y. Coffinier, S. Somacescu, V. Raditoiu, S. Szunerits and R. Boukherroub, *J. Chem. Eng.* 336 (2017) 465–475.
- [131] T. D. Nguyen-Phan, V. H. Pham, J. S. Chung, M. Chhowalla, T. Asefac, W. J. Kime and E. W. Shin, *Appl. Catal. A Gen.* 473 (2014) 21–30.
- [132] A. K. Tripathi, M. C. Mathpal, P. Kumar, M. K. Singh, M. A. G. Soler and A. Agarwal, *J. Alloys. Compd.* 622 (2015) 37–47.
- [133] K. P. Biju and M. K. Jain, *Thin Solid Films* 516 (2008) 2175.
- [134] R. Parnaa, U. Joosta, E. Nommiste, T. Kaambre, A. Kikas, I. Kuusik, M. Hirsimaki, I. Kink and V. Kisanda, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6897.
- [135] S. Vives, C. Meunier, N. Boubekeur, Y. Kersale and V. Giordano, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7131.
- [136] L. Alexander and H. P. Klug, *Appl. Phys.* 21 (1950) 137–142.
- [137] K. Mageshwari and R. Sathyamoorthy, *Mater. Sci. Semicon. Proc.* 16 (2013) 337–343.

- [138] G. Korotcenkov, V. Brinzari, A. Cerneavschi, M. Ivanov, V. Golovanov, A. Cornet, J. Morante, A. Cabot and J. Arbiolc, *Thin Solid Films* 460 (2004) 315–323.
- [139] P. Malliga, J. Pandiarajan, N. Prithivikumaran and K. Neyvasagam, *Appl. Phys.* 6 (2014) 22–28.
- [140] V. Kondalkar, S. Mali, N. Pawar, R. Mane, S. Choudhury, C. Hong, P. Patil, S. Patil, P. Bhosale and J. Kim, *Electrochim. Acta* 143 (2014) 89–97.
- [141] S. Demirci, T. Dikici, M. Yurddaskal, S. Gultekin, M. Toparli and E. Celik, *Appl. Surf. Sci.* 390 (2016) 591–601.
- [142] A. Arunachalam, S. Dhanapandian and C. Manoharan, *Physica E* 76 (2016) 35–46.
- [143] Y. Duana, N. Fua, Q. Zhang, Y. Fanga, X. Zhoua, Y. Lin, *Electrochim. Acta* 107 (2013) 473–480.
- [144] T. Ohsaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* 48 (1980) 1661–1668.
- [145] A. M. Soyly, M. Polat, D. A. Erdogan, Z. Say, C. Yıldırım, Ö. Birer and E. Ozensoy, *Appl. Surf. Sci.* 318 (2014) 142–149.
- [146] H. Sedrati, R. Bensaha, H. Bensouyad, P. Miska and S. Robert, *Mater. Res. Bull.* 57 (2014) 287–292.
- [147] A. Trenczek-Zajac, M. Radecka, M. Jasinski, K. A. Michalow, M. Rekasa, E. Kusior, K. Zakrzewska, A. Heel, T. Graule and K. Kowalski, *J. Power Sources* 194 (2009) 104–111.
- [148] A. Golubovic, M. Scepanovic, A. Kremenovic, S. Askrabic, V. Berec, Z. Dohcevic-Mitrovic and Z. V. Popovic, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 49 (2009) 311–319.
- [149] N. R. Mathews, E. R. Morales, M. A. Cortes-Jacome and J. A. Toledo Antonio, *Solar Energy* 83 (2009) 1499–1508.
- [150] M. Duta, L. Predoana, J. M. Calderon- Moreno, S. Preda, M. Anastasescu, A. Marin, I. Dascalu, P. Chesler, C. Hornoiu, M. Zaharescu, P. Osiceanu and M. Gartner, *Mater. Sci. Semicon. Proc.* 42 (2016) 397–404.
- [151] C. J. Brinker, R. Sehgal, S. L. Hietala, R. Deshpande, D. M. Smith, D. Loy and C. S. Ashley, *Membr. Sci.* 94 (1994) 85–102.
- [152] D. Huang, G. Luo, L. Yang and Y. Wang, *China Particuology* 3 (2005) 176–180.
- [153] C. R. Dhas, R. Venkatesh, D. D. Kirubakaran, J. P. Merlin, B. Subramanian and A. M. Ezhil Raj, *Mater. Chem. Phys.* 186 (2017) 561–573.
- [154] S. Mehraz, P. Konsong, A. Taleb, N. Dokhane and L. Sikong, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 189 (2019) 254–262.

Références bibliographiques

- [155] L. Yuan, X. Weng, M. Zhou, Q. Zhang and L. Deng, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017) 597.
- [156] J. C. Manificier, J. Gasiot and J. P. Fillard, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 9 (1976) 1002.
- [157] J. J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductor*, Plenum Press, New York (1976).
- [158] Ch. S. Williams and O. Becklund, *A short Course for Engineers and Scientists*, John Wiley & Sons (1972).
- [159] J. A. B. Pérez, M. Courel, M. Pal, F. P. Delgado and N. R. Mathews, *Ceram. Int.* 43 (2017) 15777–15784.
- [160] A. Nakaruk, D. Ragazzon and C. C. Sorrell, *Thin Solid Films* 518 (2010) 3735–3742.
- [161] S. Khan, I. Ahmed and A. Shah, *Appl. Surf. Sci.* 317 (2014) 607.
- [162] P. D. Bhange, S. V. Awate, R. S. Gholap, G. S. Gokavi and D. S. Bhange, *Mater. Res. Bull.* 76 (2016) 264–272.
- [163] X. Zhu, S. Han, W. Feng, Q. Kong, Z. Dong, C. Wang, J. Lei and Q. Yi, *RSC Adv.* 8 (2018) 14249.
- [164] H. Bensouyad, D. Adnane, H. Dehdouh, B. Toubal, M. Brahimi, H. Sedrati and R. Bensaha, *Sol-Gel Sci. Technol.* 59 (2011) 546–552.
- [165] R. Mechiakh, N. Ben Sedrine, R. Chtourou and R. Bensaha, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 670–676.
- [166] H. J. Lin, T. S. Yang, M. C. Wang and C. S. His, *J. Alloys. Compd.* 610 (2014) 478–485.
- [167] A. M. Selman, Z. Hassan and M. Husham, *Measurement* 56 (2014) 155–162.
- [168] L. Kernazhitsky, V. Shymanovska, T. Gavrilko, V. Naumov, L. Fedorenko, V. Kshnyakin and J. Baran, *J. Lumin.* 146 (2014) 199–204.
- [169] H. Xu, H. M. Li, C. D. Wu, J. Y. Chu, Y. S. Yan and H. M. Shu, *Mat. Sci. Eng. B* 147 (2008) 52–56.
- [170] J. Du, G. Zhao, H. Pang, Y. Qian, H. Liu and D. J. Kang, *Mater. Lett.* 93 (2013) 419–422.
- [171] M. Hirano, N. Nakahara, K. Ota, O. Tanaike and N. Inagaki, *J. Solid State Chem.* 170 (2003) 39–45.
- [172] G. Li, L. Li, J. B. Goates and B. F. Woodfield, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 8659–8666.
- [173] T. B. Ghosh, S. Dhabal and A. K. Datta, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 4577–4583.

Références bibliographiques

- [174] O. Carp, C. L. Huisman and A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* 33 (2004) 33–177.
- [175] J. Kim, K. C. Song and S. Pratsinis, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 2863–2872.
- [176] P. I. Gouma and M. J. Mills, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 619–622.
- [177] Z. Jing, X. Qian, F. Zhaochi, L. Meijun and L. Can, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* 47 (2008) 1766–1769.
- [178] K. N. P. Kumar, D. J. Fray, J. Nair, F. Mizukami and T. Okubo, *Scr. Mater.* 57 (2007) 771–774.
- [179] R. A. Spurr and H. Meyers, *Anal. Chem.* 29 (1957) 760–762.
- [180] X. Zhu, L. Pei, R. Zhu, Y. Jiao, R. Tang and W. Feng, *Sci. Rep.* 8 (2018) 12387.
- [181] T. Minky, G. K. Tae and Y. M. Sing, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 983–987.
- [182] J. Sun, L. Gao, Q. H. Zhang, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 1677–1682.
- [183] R. Mechiakh, N. Ben Sedrine, M. Karyauoui and R. Chtourou, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 5529–5534.
- [184] B. Toubal, R. Bensaha and F. Yakuphanoglu, *Sol-Gel Sci. Technol.* 82 (2017) 478–489.
- [185] M. Xu, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 138302.
- [186] D. Friedmann, C. Mendive and D. Bahnemann, *Appl. Catal. B* 88 (2010) 398–406.
- [187] C. V. Reddy, B. Babu and J. Shim, *Phys. Chem. Solids* 112 (2017) 20–28.
- [188] S. S. Lin and D. K. Wu, *Ceram. Int.* 36 (2010) 87–91.
- [189] J. Zhu, W. Mu, L. Su, X. Li, Y. Guo, S. Zhang and Z. Li, *Solid. State. Chem.* 248 (2017) 142–149.
- [190] F. Bensouici, M. Bououdina, A. A. Dakhel, T. Souier, R. Tala-Ighil, M. Toubane, A. Iratni, S. Liu and W. Cai, *Thin Solid Films* 616 (2016) 655–661.
- [191] M. Z. Musa, K. A. Kasbi, A. A. Aziz, M. S. P. Sarah, M. H. Mamat and M. Rusop, *Mater. Res. Innov.* 15 (2011) 137–140.
- [192] L. Shaoyou, L. Jianping, F. Qingge and T. Wenhua, *Chin. J. Chem. Eng.* 19 (2011) 674–681.
- [193] Y. J. Choi, Z. Seeley, A. Bandyopadhyay, S. Bose and S. A. Akbar, *Sens. Actuator. B* 124 (2007) 111–117.
- [194] B. Y. Lee, S. H. Park, M. Kang¹, S. C. Lee and S. J. Choung, *Appl. Catal. A* 253 (2003) 371–380.
- [195] D. M. Santos, J. Navas, A. S. Coronilla, R. Alcantara, C. F. Lorenzo and J. M. Calleja, *Mater. Res. Bull.* 70 (2015) 704–711.

Références bibliographiques

- [196] J. Yu, G. Wang, B. Cheng and M. Zhou, *Appl. Catal. B* 69 (2007) 171–180.
- [197] K. Kalantari, M. Kalbasi, M. Sohrabi and S. J. Royae, *Ceram. Int.* 42 (2016) 14834–14843.
- [198] P. B. Nair, V. B. Justinictor, G. P. Daniel, K. Joy, V. Ramakrishnan, D. D. Kumar and P.V .Thomas, *Thin Solid Films* 550 (2014) 121–127.
- [199] S. Kumara, N. K. Verma and M. L. Singla, *Mater. Res.* 28 (2013) 521–528.
- [200] B. Grzmil, M. Rabe, B. Kic and K. Lubkowski, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 1018–1024.

Résumés

إعداد و دراسة خواص مواد محضرة بطريقة السائل-هلام من أجل تطبيقها في التحفيز الضوئي

الملخص

قمنا في هذا العمل بتحضير و دراسة خواص شرائح أكسيد التيتان غير المطعم و أكسيد التيتان المطعم بالقصدير و الألمنيوم، المثبتة بطريقة السائل-هلام على نوعين من المساند: الزجاج و السليسيوم الموجه (001). حيث درسنا تأثير كل من درجة حرارة التلدين وتركيز التطعيم على الخصائص البنيوية، المرفولوجية، الضوئية و التحفيز الضوئي، وهذا باستخدام العديد من تقنيات التحليل.

دراسة تأثير درجة حرارة التلدين (450 و 500 °م) و التطعيم على خواص شرائح TiO_2 /زجاج أوضحت أن زيادة تركيز التطعيم بالقصدير تنقص نسبة تبلور هذه الشرائح، في حين أن زيادة كل من تركيز التطعيم بالألمنيوم ودرجة حرارة التلدين يرفعان من نسبة التبلور. بينت الدراسة المرفولوجية أن العينات المعالجة عند 500 °م لها بنية مسامية. وجدنا أيضا أن طاقة فراغ شرائح TiO_2 /زجاج تتناقص مع زيادة تركيز الألمنيوم و رفع درجة حرارة التلدين. كما أن التطعيم بالقصدير و الألمنيوم ينقص في معدل إعادة تركيب الثنائية (إلكترون-ثقب). نتائج التحفيز الضوئي تحت الأشعة فوق بنفسجية لشرائح TiO_2 /زجاج ، أثبتت أن التطعيم بالقصدير و الألمنيوم زاد في فعالية هذه الشرائح في تفكيك الملوث رودامين ب المتواجد في الماء.

من جهة أخرى درسنا تأثير كل من درجة حرارة التلدين العالية (من 600 إلى 1000 °م) و التطعيم بالقصدير و الألمنيوم على خواص شرائح TiO_2 /سليسيوم. حيث أن التطعيم بالقصدير و رفع درجة حرارة التلدين حفزا تبلور TiO_2 تحت البنية البلورية روتيل بينما التطعيم بالألمنيوم حفز البنية البلورية أناتاز. أثبتت الدراسة المرفولوجية أن شرائح TiO_2 /سليسيوم لها أسطح متراسة بينما شرائح $\text{Sn}:\text{TiO}_2$ /سليسيوم و $\text{Al}:\text{TiO}_2$ /سليسيوم تتميز بأسطح مسامية. تتموضع عتبة امتصاص شرائح TiO_2 /سليسيوم في المجال الفوق بنفسجي لكنها انزاحت نحو المجال المرئي بعد إضافة القصدير و الألمنيوم. في دراستنا، 600 و 1000 °م هما حرارتي التلدين المناسبين للحصول على مردود جيد للتحفيز الضوئي تحت الأشعة المرئية لشرائح $\text{Sn}:\text{TiO}_2$ /سليسيوم و $\text{Al}:\text{TiO}_2$ /سليسيوم ، على التوالي.

الكلمات المفتاحية: طريقة السائل-هلام، شرائح ، أكسيد التيتان المطعم بالقصدير، أكسيد التيتان المطعم بالألمنيوم، درجة حرارة التلدين، تركيز التطعيم، المرفولوجيا، التحفيز الضوئي، الرودامين ب.

Synthesis and characterization of materials obtained by the sol-gel method for the photocatalytic application

Abstract

In the following undertaking, we have dealt with both the annealing temperature effects and the addition of Sn and Al doping on the structural, morphological, optical, and photocatalytic proprieties of TiO₂ thin films deposited by sol-gel dip-coating method onto glass and Si (100) substrates. For this reason, different investigative techniques were used such as XRD, Raman, SEM, AFM, UV-Visible spectroscopy, PL, XPS and the photocatalytic test.

Studying the effect of the annealing temperature (450 and 500 °C) and the doping content (Sn and Al) on the TiO₂/Glass film, we noted that the Sn doping deteriorates the crystallinity of TiO₂ film, however the Al doping and the annealing temperature improve it. 500 °C is the optimum temperature to obtain a porous structure. The gap energy decreases with increasing Al content and annealing temperature. The Sn and Al dopants decrease the (e⁻/h⁺) recombination rate of TiO₂/Glass films annealed at 500 °C. The photocatalytic results reveal that the two dopants Sn and Al improve the efficiency of TiO₂/Glass, for the degradation of RhB under the UV light irradiation.

Investigating the effect of high annealing temperatures (from 600 to 1000 °C) on the different properties of TiO₂/Si(100) film, we concluded that the additional of Sn doping promote the rutile structure, while the additional of Al doping favorite the anatase structure. The surface morphology of TiO₂/Si(100) films is compact while that of Sn:TiO₂/Si(100) and Al:TiO₂/Si(100) is porous. The TiO₂/Si(100) films have an absorption edge in UV region but it shifts towards the visible region after the addition of Sn and Al elements. 600 and 1000 °C are the optimums annealing temperatures for a good photocatalytic efficiency under the visible light irradiation, of 1 at.% Sn:TiO₂/Si(100) and 3 at.% Al:TiO₂/Si(100) films, respectively.

Keywords: Sol-Gel, Thin films, Sn:TiO₂, Al:TiO₂, Doping content, Annealing temperature, Morphology, Photocatalytic test, Rhodamine B.

Résumé

Ce travail de thèse a porté sur l'élaboration, la caractérisation et l'étude des propriétés structurales, morphologiques, optiques et photocatalytiques des couches minces de TiO_2 , $\text{Sn}:\text{TiO}_2$ et $\text{Al}:\text{TiO}_2$ déposées par sol-gel dip-coating sur des substrats en verre et en Si (100). Nous avons étudié l'effet du taux du dopage et la température de recuit sur les différentes propriétés de ces couches.

Dans l'étude de l'effet de la température de recuit (450 et 500 °C, pendant 2h) et le taux du dopage (Sn et Al) sur le film de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$, nous avons noté que le dopant Sn détériore la cristallinité de TiO_2 , cependant le dopant Al et la température de recuit l'améliore. 500 °C est la température optimale pour obtenir une structure poreuse. Le gap optique des films diminue avec la croissance du taux d'Al et la température de recuit. L'ajout des dopants Sn et Al diminue le taux de recombinaison (e^-/t^+) du film de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$. Le test photocatalytique des films, pour la dégradation de RhB sous l'irradiation UV, prouve que les dopants Sn et Al améliorent l'efficacité de $\text{TiO}_2/\text{Verre}$.

Dans l'investigation de l'influence des hautes températures de recuit (600, 800 et 1000 °C, pendant 2h) sur les différentes propriétés du film de $\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$, nous avons conclu que l'augmentation de la température de recuit et l'ajout de Sn favorisent la structure rutile, alors que l'ajout d'Al favorise la structure anatase. La morphologie des films de $\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$ est compacte tandis que celle de $\text{Sn}:\text{TiO}_2$ et $\text{Al}:\text{TiO}_2$ est poreuse. Les films de $\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$ ont un seuil d'absorption dans l'UV mais il se décale vers le visible après l'introduction des dopants Sn et Al. Finalement, 600 et 1000 °C sont les températures de recuit optimales, afin d'obtenir un bon rendement photocatalytique sous l'irradiation visible, pour les films de 1 at.% $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$ et 3 at.% $\text{Al}:\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$, respectivement.

Mots clés: Sol-gel, Couches minces, $\text{Sn}:\text{TiO}_2$, $\text{Al}:\text{TiO}_2$, Taux du dopage, Température de recuit, Morphologie, Photocatalyse, Rhodamine B.