

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة فرحات عباس – سطيف 1
UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS – SÉTIF 1

THÈSE

Présentée à l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision

Pour l'obtention du diplôme de

Doctorat En Sciences

Option : Optique et Mécanique de Précision

Par

Karima MADOU

THÈME

**ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHOTOPHYSIQUES DE TiO_2-SiO_2 EN
PRÉSENCE D'UN COLORANT ET SON APPLICATION**

Soutenue le : 17/10/2019

Devant le jury composé de :

Mr. BOUAFIA Mohamed	Prof	Université Sétif 1	Président
M^{me}. MEDJAHED Aïcha	MCA	Université Sétif 1	Rapporteur
Mr. SEBAIS Miloud	Prof	Université Constantine 1	Examinateur
Mr. TELLI Laid	prof	Université M'Sila	Examinateur

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à ma famille, notamment :

A **mes parents** qui m'ont tout donné sans rien en retour et qui m'ont encouragé et soutenu dans mes moments les plus difficiles.

A mon mari **KAMEL**, pour sa patience, son soutien et ses nombreux encouragements.

A mes adorables anges *Anya, Dalya* et *Arris*.

A mes frères **DJAMEL** et **ABDEL GHANI** et A mes sœurs **LINDA**, **KAHINA** et **SAMIA** qui ont toujours été présents pour moi et qui m'ont toujours soutenu et encouragée psychologiquement.

A mon beau-frère **SALIM** pour la correction du manuscrit de cette thèse.

A mes belles sœurs **SAMIA** et **HASSIBA** qui a contribué de près à la réalisation de ce travail.

A mes cousins **ABDENOUR**, **ILYESS**, **SAMI**, **MASSI**, **SALIM**, **YACINE**, **NASSIMA**, **LAMIA**, **DJEGDJIGA**, **ZINA**, **SABRINA** et **INES**.

A mes neveux et nièces : **DJAGDJEGA**, **YOUBA**, **FARINASE**, **INASS**, **TIZIRI**, **LINA**, **NILIAN**, **MISSIPSSA**, **THIILI**, **SERINE**, **YASMINE**, **SYPHAX** et **THANINA**.

A tous **mes amis** en qui j'ai toujours trouvé le soutien et le réconfort. Ainsi qu'à toutes **mes collègues** de l'institut d'optique et mécanique de précision pour leur bonne humeur et leur disponibilité.

A toute **personne** ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Remerciements

Avant tout je remercie **Allah** tout puissant de m'avoir donné la force, le courage et la patience de mettre en œuvre ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au niveau de trois laboratoires de l'université de Sétif ; le laboratoire d'Optique Appliquée, le laboratoire Dosage, Analyse et Caractérisation en Haute Résolution sous la responsabilité du **Dr. M. Hemici** et le laboratoire d'Elaboration de Nouveaux Matériaux et Caractérisations sous la responsabilité du **Pr. M. Boudissa**.

Je tiens à remercier chaleureusement **M^{me}. Aïcha Medjahed** pour avoir encadré ce sujet et pour l'avoir accompagné tout au long de ces années. Son soutien, ses conseils et sa relecture du manuscrit ont été indispensables à la réussite de cette thèse. J'ai particulièrement apprécié la confiance qu'elle a su m'accorder et la liberté de choix vis à vis de mon travail. Ce sont ces conditions qui m'ont confortée dans ma volonté de faire de la recherche scientifique.

Je remercie profondément **Malia Hemici** et **M. Boudissa** de m'avoir accueilli au sein de ses laboratoires et d'avoir fait en sorte que cette thèse aille à son terme dans les meilleures conditions. Que ses qualités humaines, sa disponibilité et ses précieux conseils soient ici salués.

J'exprime toute ma gratitude à **Pr Laid TELLI** et à **Pr Miloud SEBAIS** pour avoir accepté d'être les examinateurs de cette thèse. Je suis honoré de l'intérêt et de l'attention qu'ils ont portés à mon travail.

Mes remerciements vont également au **Pr Mohamed Bouafia** pour avoir accepté de juger cette thèse.

Je tiens à remercier tout particulièrement le **Pr. Mohamed Hamidouche** de m'avoir procuré le produit d'isopropoxyde de titane.

Toute ma sympathie va à l'ensemble des ingénieurs de laboratoires « Hassina douibi, Meriem, younes et yanisse de Constantine » à ceux qui ont caractérisé de mes échantillons sur l'ensemble de l'instrumentation associée.

Je remercie en particulier le Pr. Khaled Ayadi pour leur conseil et leur aide pour tous les problèmes.

Bien évidemment, je remercie le **Pr Abdi Djamila** pour la correction de l'article.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'OXYDE DE TITANE ET LE COMPOSITE OXYDE DE TITANE-OXYDE DE SILICIUM.....	4
I. GENERALITES SUR LE DIOXYDE DE TITANE.....	5
I.1. HISTORIQUE.....	5
I.2. PROPRIETES STRUCTURALES DU TiO_2.....	6
I.2.1. Structure Anatase	6
I.2.2. Structure Rutile.....	7
I.2.3. Structure Brookite	7
I.3. PROPRIETES PHYSIQUES DU DIOXYDE DE TITANE.....	8
I.4. STABILITE THERMODYNAMIQUE DES PHASES CRISTALLINES.....	9
I.5. PROCEDES D'ELABORATION DES COUCHES MINCES.....	10
I.5.1. Méthodes physiques.....	10
I.5.1.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	10
I.5.1.2. Dépôt par pulvérisation cathodique	10
I.5.1.2.1. Pulvérisation cathodique classique	10
I.5.1.2.2. Dépôts par pulvérisation cathodique magnétron	11
I.5.1.2.3. Dépôts par pulvérisation cathodique du canon à électrons.....	11
I.5.1.3. Pulvérisation ionique	11
I.5.1.4. Ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition)	12
I.5.1.4.1. Ablation laser directe.....	12
I.5.1.4.2. Le dépôt par ablation laser réactive	12
I.5.1.5. Epitaxie par jet moléculaire (MBE)	12
I.5.2. Méthode chimique.....	13
I.5.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	13
I.5.2.2. Spray pyrolyse.....	13
I.5.2.3. Méthode colloïdale.....	14
I.5.2.4. Méthode sol gel	14
I.5.2.4.1. Introduction.....	14
I.5.2.4.2. Description.....	14
I.5.2.4.3. Structures morphologiques	15
I.5.2.4.4. Vieillessement du gel	15
I.5.2.4.5. Séchage du gel	15
I.6. DOMAINES D'APPLICATIONS DU DIOXYDE DE TITANE 16	
I.7. GENERALITES SUR LE COMPOSITE DIOXYDE DE TITANE-DIOXYDE DE SILICIUM...17	
I.7.1. Dioxyde de silicium	17
I.7.2. Composite de dioxyde de titane-dioxyde de silicium	20
CHAPITRE II : L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE DES FILMS MINCES DE TiO_2 ET INFLUENCE DES COLORANTS SUR LE PROCESSUS PHOTOCATALYTIQUE.....	22
II. ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE.....	23
II.1. GENERALITES SUR L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE	23
II.2. LE MECANISME DE PHOTOCATALYSE.....	24
II.3. CINETIQUE DE REACTION PHOTOCATALYTIQUE.....	25
II.4. PARAMETRES INFLUENÇANT LA VITESSE DE REACTION DE PHOTOCATALYSE.....	26
II.4.1. Effet du PH	26
II.4.2. Épaisseur du film.....	26

II.4.3. Effet de la température	27
II.4.4. Effet de la concentration initiale en polluant	27
II.4.5. Effet de l'éclairement	28
II.4.6. Perte de charges produites	28
II.5. PRINCIPES DE LA PHOTOCHEMIE	29
II.5.1. Radiations de la lumière	29
II.5.2. Réactions photochimiques	30
II.5.3. Paramètres fondamentaux dans les processus photochimiques	30
II.5.3.1. Spectre d'absorption	30
II.5.3.2. Le coefficient d'absorption molaire	30
II.5.3.3. Flux photonique	31
II.5.3.4. Le rendement quantique	31
II.5.4. Adsorption	31
II.5.4.1. Adsorption physique	31
II.5.4.2. Adsorption chimique	32
II.6. CATALYSEURS	32
II.6.1. Activité photocatalytique des films minces de TiO₂	32
II.6.1.1. Effet de la taille des particules	33
II.6.1.2. Effet de la surface spécifique	33
II.6.1.3. Effet de la structure cristalline	33
II.7. COLORANTS	34
II.7.1. Introduction	34
II.7.2. Classification des colorants	34
II.7.2.1. Selon la nature de son groupe auxochrome	35
II.7.2.2. Selon la nature de son groupe chromophore	35
II.7.3. Influence de la structure moléculaire des colorants dans le processus photocatalytique	35
II.7.4. Propriétés générales du bleu de méthylène	36
II.7.4.1. Domaines d'application du bleu de méthylène	36
II.7.4.2. Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène	37
CHAPITRE III : ELABORATION ET METHODES DE CARACTERISATION DES FILMS MINCES	39
III.1. INTRODUCTION	40
III.2. PREPARATION DE LA SOLUTION DE TIO₂	40
III.3. DESCRIPTION DE LA METHODE DIP-COATING	40
III.4. DESCRIPTION ET NETTOYAGE DU SUBSTRAT	42
III.5. SECHAGE ET TRAITEMENT THERMIQUE	43
III.5.1. Séchage	43
III.5.2. Traitement thermique	44
III.6. ELABORATION DES FILMS MINCES DE TIO₂	44
III.7. ELABORATION DES FILMS MINCES DE SIO₂	45
III.8. ÉLABORATION DE FILMS MINCES DE TIO₂-SIO₂	46
III.9. DESCRIPTION DES TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS	48
III.9.1. Diffraction des rayons X	48
III.9.2. La spectroscopie Raman	49
III.9.3. Spectroscopie infrarouge	50
III.9.4. Microscopie à force atomique	51
III.9.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	53
III.9.6. Spectroscopie UV-Visible	53
III.9.7. Ellipsométrie spectroscopique	54

CHAPITRE IV : ADSORPTION DU COLORANT DE BLEU DE METHYLENE A LA SURFACE DE TIO₂	57
IV.1. INTRODUCTION	58
IV.2. PROPRIETES STRUCTURALES	58
IV.2.1. Caractérisation des couches minces de TiO₂ par spectroscopie de rayons X (DRX)	58
IV.2.1.1. Effet du traitement thermique sur les spectres DRX.....	58
IV.2.1.2. Effet du nombre de couches sur les spectres DRX	60
IV.2.2. Caractérisation des films minces de TiO₂ par spectroscopie Raman	63
IV.2.3. Spectre Infrarouge	65
IV.3. IMAGERIE MICROSCOPIQUE	67
IV.3.1. Surface morphologie des couches minces de TiO₂	67
IV.3.2. Observation de l'état de surface des films TiO₂ par MEB	70
IV.4. PROPRIETES OPTIQUES	71
IV.4.1. Analyse des spectres UV-Visible	71
IV.4.2. Détermination de l'indice de réfraction et l'épaisseur	73
IV.4.3. Calcul de la porosité (p)	74
IV.4.4. Détermination du gap optique	75
IV.4.5. Mesure par l'ellipsométrie	76
IV.5. TEST PHOTOCATALYTIQUE DE FILMS DE TIO₂	79
IV.5.1. Spectre d'absorption du colorant « bleu de méthylène »	79
IV.5.2. Adsorption du Bleu de méthylène « BM » sur les couches de TiO₂	79
IV.5.3. Dispositif de caractérisation photocatalytique	80
IV.5.4. Évolution d'adsorption du Bleu de méthylène sur les couches de TiO₂	80
IV.5.4.1. La variation du taux d'absorbance du colorant adsorbé en fonction du temps de recuit des échantillons de TiO ₂	80
IV.5.4.2. Variation du taux d'absorbance en fonction de l'épaisseur de couches de TiO ₂	81
IV.5.4.3. Pénétration du colorant dans la couche de TiO ₂	83
IV.5.4.4. Variation du taux d'absorbance en fonction du temps d'exposition	83
CHAPITRE V : FILMS COMPOSITES TIO₂-SIO₂	86
V.1 INTRODUCTION	87
V.2. ETUDE DES COUCHES MINCES DE SIO₂	87
V.2.1. Etudes des propriétés structurales des couches de SiO₂	87
V.2.1.1. Caractérisation de la poudre SiO ₂	88
V.2.2. Imagerie microscopique	89
V.2.3. Spectre de transmittance des couches minces de SiO₂	89
V.3. ETUDE DES COUCHES MIXTES DE TIO₂-SIO₂	90
V.3.1. Etudes des propriétés structurales	90
V.3.2. Spectre Infrarouge	91
V.3.3. Etude de la morphologie des surfaces	92
V.3.5. Adsorption du colorant par les couches composites de TiO₂-SiO₂	93
V.3.6. Influence de la température ou du temps de recuit sur la cristallisation des couches composites TiO₂-SiO₂	94
V.3.6.1. Propriétés structurales	94
V.3.6.2 Etude de la morphologie des surfaces	95
V.3.6.3. Analyse des spectres UV-Visible	97
V.3.6.4. Adsorption du Bleu de méthylène « BM » sur les couches composites de TiO ₂ -SiO ₂	99
V.4. UN EMPILEMENT DE COUCHES DE TIO₂-SIO₂	102
V.4.1. Etude de la morphologie de surface des couches alternatives TiO₂-SiO₂	102
V.4.2. Adsorption du Bleu de méthylène « BM » sur les couches minces alternatives TiO₂-SiO₂	103
CONCLUSION GENERALE	105
BIBLIOGRAPHIE	107

Table des figures

Figure I. 2: Mailles cristallographiques de la phase anatase [8].	6
Figure I. 3: Mailles cristallographiques de la phase rutile [8].	7
Figure I. 4: Mailles cristallographiques de la phase brookite [21].	7
Figure I. 5: Diagramme d'énergie correspondant aux principaux défauts rencontrés dans les différentes structures du TiO ₂ (lacunes d'oxygène et de titane VO et VTi et ions Ti ³⁺) entre la bande de valence EV et la bande de conduction EC [27].	8
Figure I. 6: Evolution de l'enthalpie de l'anatase (trait gras), du rutile (trait fin) et de la brookite (pointillés) en fonction de la taille des nanocristaux. Les traits verticaux correspondent à la transition brookite-anatase pour un diamètre de 11 nm, la transition anatase-rutile pour un diamètre de 16 nm et la transition brookite-rutile à 35 nm [35].	9
Figure I. 7: Diagramme représentant les techniques de dépôt des couches minces [37].	10
Figure I. 8: Deux tétraèdres SiO ₄ reliés par les sommets [72].	18
Figure I. 9: Diagramme de phase de SiO ₂ [71].	19
Figure II. 1: Schéma explicitant la réaction de catalyse hétérogène [87].	23
Figure II. 2: Schéma illustrant le principe de la photocatalyse [88].	24
Figure II. 3: Les types d'irradiations utilisées par Tada et Tanaka [97].	27
Figure II. 4: Spectre des radiations électromagnétiques [102].	29
Figure III. 1: Une photographie du dispositif dip-coating.	41
Figure III. 2: Les différentes étapes pour l'obtention d'un dépôt par trempage-retrait [79].	41
Figure III. 3: Influence du séchage et du traitement thermique sur la porosité des couches minces [79].	44
Figure III. 4: Organigramme de différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde de titane.	45
Figure III. 5: Organigramme de différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde de silicium.	46
Figure III. 6 : Organigramme de différentes étapes de préparation des couches minces composites TiO ₂ -SiO ₂ .	47
Figure III. 7: Organigramme résume les différentes étapes de fabrication des couches minces alternatives de TiO ₂ et SiO ₂ .	48
Figure III. 8: Montre le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l [88].	48
Figure III. 9: Représentation schématique des processus de diffusions Rayleigh et Raman.	50
Figure III. 10: Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM) [142].	52
Figure III. 11: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB) [144].	53
Figure III. 12: Schéma montrant la variation de l'état de polarisation de la lumière avant et après réflexion.	55
Figure IV. 1: Evolution des Spectres de rayons X des échantillons de TiO ₂ formés avec dix couches déposées sur verre soumis à 400°C pendant des temps de recuit croissants.	59
Figure IV. 2: Influence du nombre de couches de TiO ₂ sur les spectres des rayons X : Echantillons recuits à 400° sous air pendant 2h.	60
Figure IV. 3: Spectres Raman des couches de TiO ₂ déposées sur du verre ; recuites à 400°C sous air pendant des temps de recuit différents.	63
Figure IV. 4: Spectres Raman de TiO ₂ de différents nombres de couches déposées sur du verre ; recuites à 400°C sous air pendant 2 heures.	64
Figure IV. 5: Spectres Infrarouge des couches minces de TiO ₂ obtenues par différents temps de recuit pour la température de recuit 400°C.	66
Figure IV. 6: Spectres Infrarouge des couches minces de TiO ₂ obtenues pour différents trempages.	66
Figure IV. 7 : Images AFM à 3 dimensions des films de TiO ₂ déposée sur du verre; recuites à 400°C pendant des temps de recuit différents respectivement a ₁ ; 20 min, a ₂ ;30 min, a ₃ ; 1heure, a ₄ ; 2 heures, a ₅ ; 3heures et a ₆ ; 4 heures sous l'air.	67
Figure IV. 8: Images AFM à 3 dimensions des films de TiO ₂ de différents nombres de couches déposées sur du verre ; recuites à 400°C pendant 2 heures respectivement b ₁ ;1couche, b ₂ ;2couches, b ₃ ;3couches, b ₄ ;5couches et b ₅ ;10couches.	69

Figure IV. 9: Image MEB des couches minces de TiO ₂ obtenues pour différents nombres de couches et recuites à 400 °C respectivement c1;1couche, c2 ; 2couches et c3; 5couches.	70
Figure IV. 10 (1) : Spectres de transmission des couches minces de TiO ₂ (1 trempage) obtenus pour différents temps de recuit.	71
Figure IV. 11: Spectres de transmission des couches minces de TiO ₂ à différents trempages en fonction de la longueur d'onde.	72
Figure IV. 12: Variation de la porosité en fonction du temps de recuit.	74
Figure IV. 13: Détermination de la valeur du gap E _g des couches minces du TiO ₂	75
Figure IV. 14: Evolution de l'énergie de gap des films minces TiO ₂ en fonction du temps de recuit et en fonction du nombre de couches déposées.	75
Figure IV. 15: Représente les spectres de delta (Δ) et de psi (Ψ) de monocouche TiO ₂ en fonction de la longueur d'onde à trois d'angle d'incidence différent.	76
Figure IV. 16: Représente les spectres de delta (Δ) et de psi (Ψ) au nombre de couches différent en fonction de la longueur d'onde.	77
Figure IV. 17: Représente les spectres des indices de réfraction n et d'absorption k pour monocouche de TiO ₂ en fonction de la longueur d'onde.	78
Figure IV. 18: Représente les spectres des indices de réfraction n et d'absorption k de différent nombre de couches en fonction de la longueur d'onde.	78
Figure IV. 19: Spectre d'absorbance du bleu de méthylène (BM) en fonction de la longueur d'onde avec une différente concentration.	79
Figure IV. 20: Principe de fonctionnement de la photocatalytique.	80
Figure IV. 21: Évolution du spectre d'absorbance de bleu de méthylène en présence de la variation du temps de recuit des films de TiO ₂ sous irradiation UV pendant 2heures.	81
Figure IV. 22: Evolution du taux d'absorbance du bleu de méthylène en fonction du nombre de couches de TiO ₂ (a : 1 couche, b : 2couches, c : 3 couches, d : 5couches).	82
Figure IV. 23: Spectres Infrarouge des couches minces colorés de TiO ₂ obtenues pour deux échantillons constitués de deux et de cinq couches.	83
Figure IV. 24: Variation de l'intensité d'absorption en fonction du temps d'exposition à la lumière UV.	84
Figure V. 1: Diagramme de diffraction de rayons X de la couche mince de SiO ₂ recuites à 400°C pendant 2h.	87
Figure V. 2: Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de SiO ₂ en fonction de la variation de la température de recuit.	88
Figure V. 3: Images AFM en 3 dimensions des films SiO ₂ à différentes couches déposées et recuits à 400°C où a; une couche, b ; deux couches et c; cinq couches.	89
Figure V. 4 : Spectres de transmission des couches minces de SiO ₂ obtenus pour différents trempages recuits à 400°C pendant 2 heures.	90
Figure V. 5 : Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces composite TiO ₂ -SiO ₂ pour différents pourcentages de SiO ₂	91
Figure V. 6: Représente le spectre IR des couches composites TiO ₂ -SiO ₂	91
Figure V. 7: Images AFM en 3 dimensions des films composites TiO ₂ -SiO ₂ pour différents pourcentages de SiO ₂ et recuits à 400°C avec a: TiO ₂ , b: TiO ₂ +5% SiO ₂ , c: TiO ₂ +10% SiO ₂ , d: TiO ₂ +20% SiO ₂ et e : TiO ₂ + 0% SiO ₂	92
Figure V. 8: Evolution du taux d'absorbance du bleu de méthylène pour des couches composites de TiO ₂ -SiO ₂ en fonction de la variation du pourcentage de SiO ₂	93
Figure V. 9: Superposition des spectres de diffraction des rayons X des couches de TiO ₂ -SiO ₂ (avec 10% et 20% de SiO ₂) déposées sur du verre.	94
Figure V. 10: Images AFM en 3 dimensions des films composites TiO ₂ -SiO ₂ pour des pourcentages de 10% et 20% de SiO ₂ et recuits à 400°C pendant 2 h et 4h et avec : « a »: 10% de SiO ₂ et t=2h, « b »: 10% de SiO ₂ et t=4h, « c » : 20% de SiO ₂ et t=2h, « d »: 20% de SiO ₂ et t=4h.	95
Figure V. 11: Images AFM en 3 dimensions des films composites TiO ₂ -SiO ₂ pour des pourcentages de 10% de SiO ₂ et recuits en fonction de la variation de la température de recuit avec ; « a »: T=400°C, « b »: T=500°C, « c » : T=600°C.	96
Figure V. 12: Images AFM en 3 dimensions des films composites TiO ₂ -SiO ₂ pour des pourcentages de 20% de SiO ₂ et recuits en fonction de la variation de la température de recuit ; « e » ; T=400°C, « f » ; T=500°C, « g » ; T=600°C.	97

Figure V. 13: Effet du pourcentage de SiO ₂ sur le nombre de couches et la température de recuit sur les spectres d'absorbance.	98
Figure V. 14: Spectres d'absorption des couches minces composites de TiO ₂ -SiO ₂ en fonction de la longueur d'onde.	98
Figure V. 15: Évolution du spectre d'absorbance de bleu de méthylène en présence de la variation du taux de pourcentage de SiO ₂ (10% et 20%) à T=4000C pendant 4 heures ; sous irradiation UV.	99
Figure V. 16 : Évolution du spectre d'absorbance du bleu de méthylène en présence de la variation du temps et de la température de recuit des films composites de TiO ₂ +20% SiO ₂ ; sous irradiation UV.....	99
Figure V. 17: Superposition des spectres d'évolution du taux d'absorbance du bleu méthylène en fonction de la température de recuit des couches minces composites de TiO ₂ -SiO ₂ (10% et 20% de SiO ₂).	101
Figure V. 18: Variation de l'intensité d'absorption au temps d'exposition (durant 72 h) à la lumière UV.	102
Figure V. 19 : Images AFM en 3 dimensions des films alternatifs TiO ₂ -SiO ₂ recuits à 400 ⁰ C pendant 2 heures. (a ; deux couches de TiO ₂ + une couche de SiO ₂ , b ; une couche de TiO ₂ + une couche de SiO ₂ + une couche de TiO ₂ , c ; une couche de SiO ₂ + 2 couches de TiO ₂)	103
Figure V. 20: Évolution du spectre d'absorbance de bleu de méthylène en présence de la variation de la position de TiO ₂ -SiO ₂ ; sous irradiation UV	104
Figure V. 21: Comparaison de l'intensité d'absorption de bleu de méthylène à la lumière UV.	104

Introduction générale

Les propriétés photo-induites du dioxyde de titane (TiO_2), préférentiellement sous sa forme polymorphique anatase, font l'objet d'un grand intérêt pour de nombreuses applications. Parmi ces applications, les propriétés photocatalytiques qui permettent de purifier et de décontaminer l'air ou l'eau sous exposition aux rayons UV. Les porteurs de charge photo-générés par ces derniers, sont capables d'interagir avec la matière organique polluant la surface du TiO_2 , menant ainsi à une décomposition photocatalytique partielle ou totale des contaminants. L'étape d'adsorption sur le photocatalyseur joue un rôle important dans la cinétique de dégradation photocatalytique. Pour augmenter le taux d'adsorption du photocatalyseur, une solution d'un colorant est indispensable.

Ce travail de recherche a pour objectif d'étudier la capacité d'adsorption d'une solution de colorant basique qui est le bleu de méthylène par des films minces de TiO_2 préparés et ceci dans le but de réaliser des filtres optiques colorés.

Les matériaux élaborés sous la forme de couches minces possèdent des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont en effet fortement liées à l'interaction qui se produit entre le matériau à déposer et le substrat, lors de l'élaboration du film.

Parmi les différents procédés d'élaboration de couches minces de TiO_2 , notre choix s'est porté sur le procédé sol-gel qui est largement utilisé actuellement, vu les nombreux avantages qu'il peut offrir. Par conséquent, ce type de système fera intégralement l'objet du travail présenté dans cette thèse.

Le procédé que nous avons opté pour la préparation de nos films, est le procédé dip-coating. La solution que nous avons utilisée est l'isopropoxyde de Titane, hydrolysée par un alcool/acide. Nous avons utilisé les dépôts sur les mêmes natures des substrats (lame de microscope) afin de suivre les évolutions structurales et optiques des couches minces de TiO_2 en fonction du temps de recuit et en fonction du nombre de couches.

La littérature mentionne que l'addition de silice dans la préparation des films de TiO_2 , pourrait optimiser les propriétés intéressantes de ce composé en vue d'applications photocatalytique. Les motivations principales de ce nouveau travail portent sur l'optimisation et la compréhension de la persistance de la photocatalyse des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ élaborés par voie sol-gel, ainsi que la mise en évidence de l'adsorption de colorant accrue découlant de la photocatalyse de surface des films $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

Ce travail de thèse est divisé en cinq chapitres :

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous présentons un aperçu général des différentes propriétés de l'oxyde de titane, l'oxyde de silice et les domaines de leurs applications dans l'industrie. Nous décrivons aussi l'analyse de la méthode sol-gel ainsi que les étapes de formation des couches minces de TiO_2 .

Le deuxième chapitre est consacré à la partie bibliographique de l'activité photocatalytique. En particulier, le principe de la photocatalyse, la réactivité des radicaux hydroxyles et leur mode d'action. Les paramètres physico-chimiques influençant l'efficacité photocatalytique du dioxyde de titane lors de la dégradation des polluants en milieux aqueux sont détaillés. Nous décrivons aussi le principe de l'adsorption ; cette étape est importante dans le processus photocatalytique. Il est consacré aussi à l'étude bibliographique dans laquelle sont introduites toutes les notions et les définitions sur : les colorants, leurs propriétés physico-chimiques et le choix de bleu de méthylène.

Le troisième chapitre décrit minutieusement les protocoles d'élaboration de la solution des couches minces de TiO_2 et des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Des différents sols de silice sont utilisés afin de modifier la structure des films composites. Les différentes techniques de caractérisations des échantillons préparés sont regroupées aussi dans ce même chapitre. Parmi ces techniques, on cite : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge, la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie UV-visible et l'ellipsométrie spectroscopique.

Le quatrième chapitre sera consacré :

- Premièrement aux discussions des résultats expérimentaux obtenus sur les propriétés structurales morphologiques et optiques des différents échantillons de couches du TiO_2 déposées sur substrat en verre en fonction du temps de recuit et en fonction du nombre de trempages ;
- Deuxièmement à la présentation des résultats de l'adsorption du bleu de méthylène par des couches minces de TiO_2 élaborées, en fonction du temps de recuit et en fonction de l'épaisseur.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces élaborées de SiO_2 , puis ensuite celles des films minces composites $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. En fonction du temps de recuit et de l'épaisseur. Des résultats de l'adsorption du colorant de bleu de méthylène sur les différents films composites ont été aussi exposés.

Une conclusion générale de ces travaux résumera l'ensemble des résultats et soulignera les perspectives de caractérisations complémentaires nécessaires pour améliorer les présents films.

***Chapitre I : Généralités sur l'Oxyde de
Titane et le composite Oxyde de Titane-
Oxyde de Silicium***

Chapitre 1

Généralités sur l'Oxyde de Titane et le composite Oxyde de Titane-Oxyde de Silicium

Sommaire

I. GENERALITES SUR LE DIOXYDE DE TITANE.....	5
I.1. HISTORIQUE.....	5
I.2. PROPRIETES STRUCTURALES DU TIO₂.....	6
I.2.1. Structure Anatase.....	6
I.2.2. Structure Rutile	7
I.2.3. Structure Brookite.....	7
I.3. PROPRIETES PHYSIQUES DU DIOXYDE DE TITANE.....	8
I.4. STABILITE THERMODYNAMIQUE DES PHASES CRISTALLINES.....	9
I.5. PROCEDES D'ELABORATION DES COUCHES MINCES.....	10
I.5.1. Méthodes physiques	10
I.5.1.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	10
I.5.1.2. Dépôt par pulvérisation cathodique	10
I.5.1.3. Pulvérisation ionique.....	11
I.5.1.4. Ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition).....	12
I.5.1.5. Epitaxie par jet moléculaire (MBE).....	12
I.5.2. Méthode chimique	13
I.5.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	13
I.5.2.2. Spray pyrolyse.....	13
I.5.2.3. Méthode colloïdale	14
I.5.2.4. Méthode sol gel.....	14
I.6. DOMAINES D'APPLICATIONS DU DIOXYDE DE TITANE.....	16
I.7. GENERALITES SUR LE COMPOSITE DIOXYDE DE TITANE-DIOXYDE DE SILICIUM.....	17
I.7.1. Dioxyde de silicium.....	17
I.7.2. Composite de dioxyde de titane-dioxyde de silicium	20

I. Généralités sur le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane, TiO_2 , est largement utilisé depuis de nombreuses décennies dans l'industrie. L'intérêt scientifique pour ce composé, quant à lui, n'a cessé de croître depuis les années 1970, depuis la découverte de Fujishima et Honda [1] du caractère photo-électrolytique (conduisant à la photocatalyse) du TiO_2 . Cet engouement s'est encore accru en 1991, après l'invention par Grätzel [2] d'une cellule solaire basée sur le principe de la photosynthèse. Les propriétés photocatalytiques et photovoltaïques restent à ce jour le principal attrait du TiO_2 . Le nombre de travaux consacrés à la synthèse et à la caractérisation du dioxyde de titane TiO_2 en couches minces est considérable et montre donc que c'est un matériau d'actualité à très larges applications technologiques. Le TiO_2 doit cet intérêt de plus en plus croissant au fait qu'il soit bon marché, non toxique et biodégradable [3-5] et facile à synthétiser notamment par voie sol-gel [6].

I.1. Historique

Le titane a été découvert en 1791 par un prêtre britannique nommé William Gregor (1761-1817). Après examen des minerais trouvés en sables d'alluvion du fleuve de Helford à Mannaccan, il a pu séparer avec un aimant permanent un minerai dense et noir qu'il avait appelé le mannacanite (c'est-à-dire ilménite) de formule $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$. Après la dissolution des cristaux d'ilménite dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, il avait obtenu une poudre insoluble. C'était le premier dioxyde de titane impur [7]. En 1910, M.A. Hunter met au point une méthode de production du TiO_2 pure ; mais c'est seulement en 1916 qu'a eu lieu sa première commercialisation en tant que pigment blanc dans les peintures.

En 1929, la notion de photoactivité liée au TiO_2 est observée dans la décoloration des bâtiments contenant ce pigment blanc après une longue exposition au rayon de soleil [8]. Le premier rapport scientifique sur la photoactivité du TiO_2 a été publié en 1932. Il a été rapporté que le NH_3 et les sels d'ammonium étaient photo-oxydés en nitrites lorsqu'ils étaient exposés au soleil en présence de TiO_2 , même si les résultats étaient discutables. Le rapport fiable sur l'activité photocatalytique du TiO_2 a été publié pour la première fois en 1938 sur le photoblanchiment des colorants, appelé photosensibilisateur. Il a été signalé que l'absorption UV produisait des espèces d'oxygène actif sur les surfaces de TiO_2 , provoquant un photoblanchiment des colorants [8].

En 1972, la photolyse de l'eau, c'est-à-dire sa décomposition en oxygène et hydrogène sous irradiation UV a marqué l'avancée des recherches fondamentales sur le TiO_2 [1]. Le TiO_2 a ainsi commencé à susciter de l'intérêt dans le domaine de l'Énergie.

I.2. Propriétés structurales du TiO₂

Le dioxyde de titane TiO₂ peut être trouvé dans la nature sous trois phases différentes qui sont dans l'ordre de leur découverte, l'anatase (1801), le rutile (1803) et la brookite (1825). Ces trois polymorphes sont constitués d'une brique octaédrique qui se reproduit pour former la structure cristallographique. Chaque octaèdre est constitué d'un ion Ti⁴⁺ entouré de six ions O²⁻ [3]. Il existe aussi des phases stables à haute pression, par exemple, la phase TiO₂(II) de structure PbO₂ [9], la phase TiO₂(H) de structure hollandite [10] etc... Dans ce chapitre, seules les trois phases principales seront discutées.

I.2.1. Structure Anatase

L'anatase a une structure tétraédrique allongée, avec des octaèdres d'oxygène irréguliers ; mais les distances Ti-O (1.917 Å de moyenne) sont sensiblement égales à celles du rutile. Ses paramètres de maille sont : $a=b=3,785 \text{ \AA}$; $c=9,514 \text{ \AA}$ [11]. La figure I.1 montre la structure cristallographique de l'anatase.

L'anatase partage plusieurs propriétés avec le rutile, en particulier la dureté et la densité [12]. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile [13,14]. La structure anatase disparaît totalement à une température supérieure à 700°C suite à une transformation irréversible anatase-rutile [15].

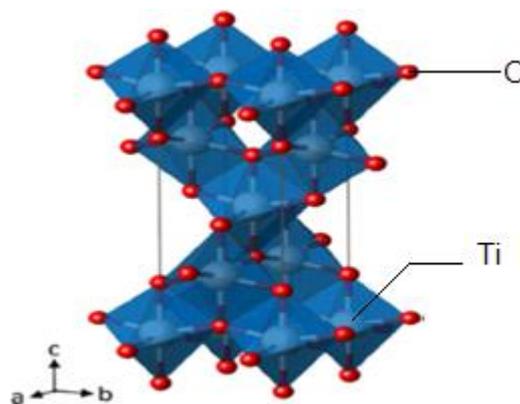


Figure I. 1 : Mailles cristallographiques de la phase anatase [8].

La phase anatase est surtout utilisée pour sa tonalité bleutée, et sa compatibilité avec les azurants optiques. Ils sont également moins abrasifs que les rutiles. Cette phase intéresse beaucoup de chercheurs, à cause de son utilisation en photocatalyse et dans la technologie des cellules solaires. Récemment, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés, et leurs études ont montré des propriétés électriques complètement différentes de celles du rutile. Ces observations sont en accord avec l'étude des propriétés électroniques et optiques des films minces d'anatase [16,17].

I.2.2. Structure Rutile

Le mot rutile dérive son nom du latin rutilus, qui veut dire rouge, en référence à l'observation d'une nuance rouge transmise à travers cette structure. La figure I.2 montre la structure cristallographique du rutile. Ses paramètres de maille sont : $a = b = 4,593 \text{ \AA}$, $c = 2,959 \text{ \AA}$ [11].

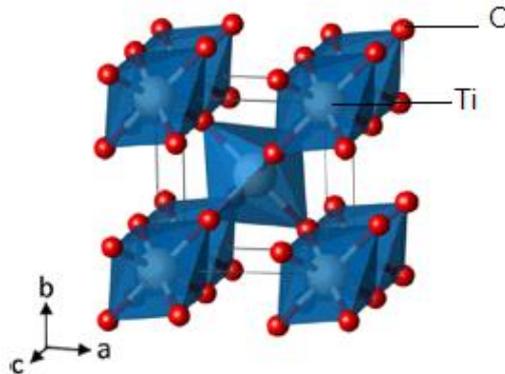


Figure I. 2: Mailles cristallographiques de la phase rutile [8].

Chaque atome de titane Ti est coordonné à six atomes d'oxygène O et il est entouré par trois atomes de titane coplanaires aux sommets d'un triangle presque équilatéral, avec un arrangement de contact cation-anion-cation. La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de $1,959 \text{ \AA}$ pour les liaisons Ti-O et $2,960 \text{ \AA}$ pour les liaisons Ti-Ti [18,19]. Le rutile admet la forme cristallographique la plus stable du dioxyde de titane et il est produit à haute température [20].

I.2.3. Structure Brookite

La troisième forme cristalline du TiO_2 est la brookite qui est métastable et est de structure orthorhombique (figure I.3). Ses paramètres de maille sont : $a = 9,182 \text{ \AA}$; $b = 5,456 \text{ \AA}$; $c = 5,143 \text{ \AA}$ [11]. La brookite a une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures [13].

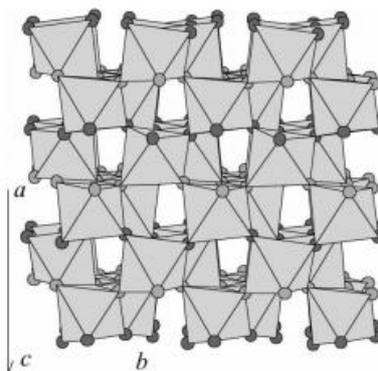


Figure I. 3: Mailles cristallographiques de la phase brookite [21].

On observe souvent de la brookite en tant que sous-produit lorsque la précipitation est effectuée dans un milieu acide à basse température. La brookite pure sans rutile ni anatase est assez difficile à préparer, de sorte que, jusqu'à récemment, ses propriétés photocatalytiques n'ont pas été beaucoup étudiées [21].

I.3. Propriétés physiques du dioxyde de titane

Le dioxyde de titane est un semiconducteur (figure. I.4) à gap direct et indirect [22] dont la valeur est respectivement de 3eV [23], 3,2eV [24] et 3,4eV [25,26] pour le rutile, l'anatase et la brookite. Quelle que soit sa structure, il absorbe donc dans l'ultraviolet.

L'absorption d'un photon d'énergie supérieure à celle de la bande interdite fait transiter les électrons de valence vers la bande de conduction faisant apparaître un trou h^+ dans la bande de valence. Il y a formation d'une paire électron (e^-) -trou (h^+), appelée exciton. La formation de l'exciton peut s'écrire ainsi :



Il faut noter que la synthèse du dioxyde de titane engendre également de nombreux défauts cristallins. Ceci est particulièrement vrai lors de la préparation par voie sol-gel à basse température. Ce phénomène a bien été mis en évidence par U. Diebold [13]. L'amélioration des propriétés électriques demande, de ce fait, une bonne compréhension des états de surface du TiO_2 et de ses défauts cristallins [27, 28]. Les défauts ont une grande influence sur le transport de charge parce qu'ils servent de pièges à électrons [29]. Parmi les défauts les plus couramment rencontrés, on peut citer : lacunes d'oxygène VO, lacunes métalliques VTi, atome interstitiel Ti^{3+} . Ces défauts engendrent des niveaux énergétiques dans la bande interdite comme nous s'est montré dans la figure I.4.

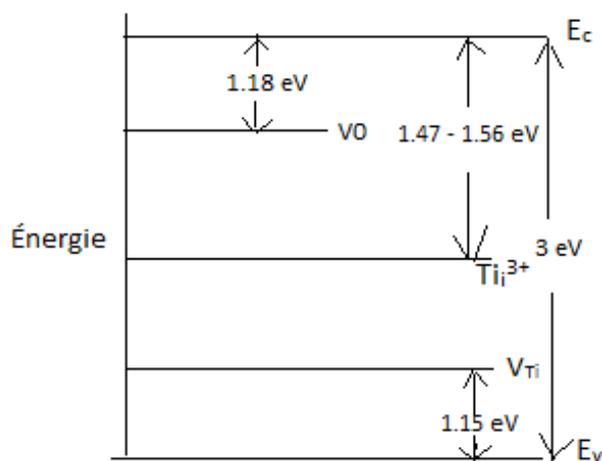


Figure I. 4: Diagramme d'énergie correspondant aux principaux défauts rencontrés dans les différentes structures du TiO_2 (lacunes d'oxygène et de titane VO et VTi et ions Ti^{3+}) entre la bande de valence E_v et la bande de conduction E_c [27].

Le TiO_2 présente principalement des lacunes en oxygène créant ainsi un niveau donneur dans la bande interdite et expliquant ainsi le fait qu'il est considéré comme un semiconducteur de type N. Le matériau peut également être dopé par des métaux comme l'aluminium [30], des métaux de transition comme le cobalt [31] ou par des ions non métalliques comme l'azote [32–34] pour réduire le seuil d'absorption.

I.4. Stabilité thermodynamique des phases cristallines

Le rutile est la phase stable à haute température, la phase anatase est majoritairement obtenue lors des synthèses par chimie douce. La phase anatase est stabilisée dans les nanomatériaux. Ce renversement de stabilité est dû à l'énergie de surface des matériaux.

En effet, une étude expérimentale a montré l'importance de la passivation de surface vis-à-vis du seuil de transformation de phase. Il a montré que le rutile est énergétiquement stable quand la taille de particule est supérieure à 35nm, et que la phase brookite est énergétiquement stable entre 11 et 35nm, et que l'anatase est énergétiquement favorisée pour les plus petites particules inférieure à 11nm (voir la figure I.5) [35].

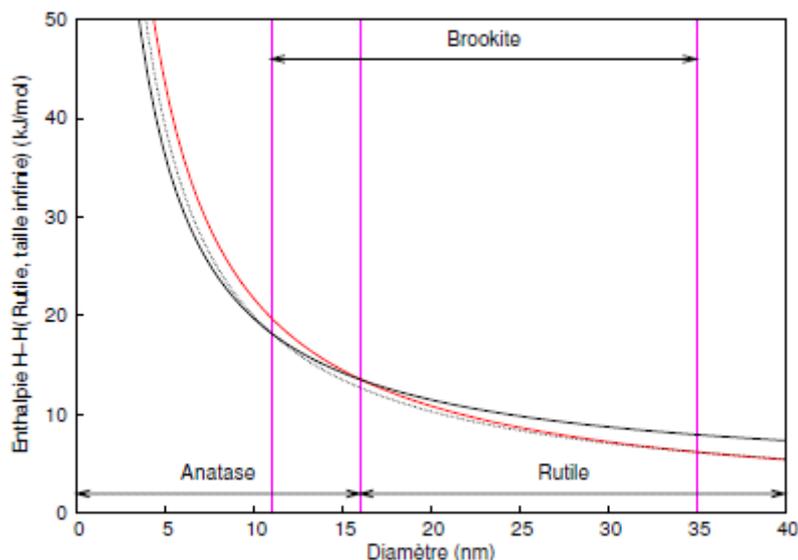


Figure I. 5: Evolution de l'enthalpie de l'anatase (trait gras), du rutile (trait fin) et de la brookite (pointillés) en fonction de la taille des nanocristaux. Les traits verticaux correspondent à la transition brookite-anatase pour un diamètre de 11 nm, la transition anatase-rutile pour un diamètre de 16 nm et la transition brookite-rutile à 35 nm [35].

Les propriétés de TiO_2 , sous forme de couches minces, dépendent fortement de la phase et de sa microstructure. Celles-ci varient selon les techniques et les conditions de préparation, ainsi que par les traitements thermiques.

I.5. Procédés d'élaboration des couches minces

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent [36].

Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories : méthodes physiques et méthodes chimiques. Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme (figure I.6) suivant :

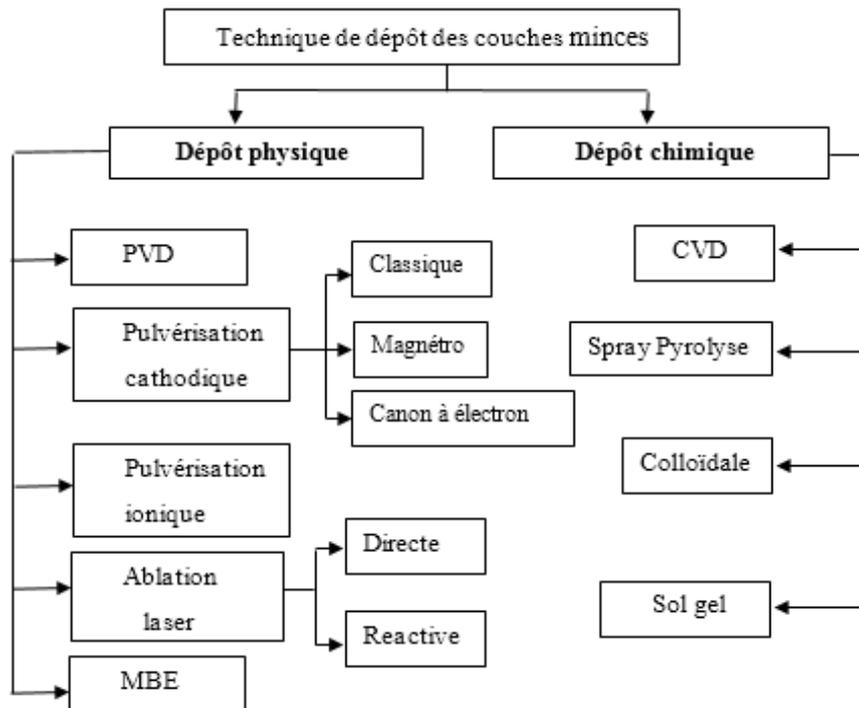


Figure I. 6: Diagramme représentant les techniques de dépôt des couches minces [37].

I.5.1. Méthodes physiques

I.5.1.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament ou avec un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien en utilisant un laser. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée [38].

I.5.1.2. Dépôt par pulvérisation cathodique

I.5.1.2.1. Pulvérisation cathodique classique

La pulvérisation cathodique consiste en l'éjection de matière suite à l'impact de particules (atomes ou ions) sur le matériau à déposer. Dans cette technique, le matériau à déposer, appelé cible,

se présente sous forme de plaque circulaire ou rectangulaire, fixé par collage ou brasure à la cathode. Celle-ci est reliée à une alimentation continue ou alternative selon le type de matériau à déposer. Une anode servant aussi de porte substrat est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres.

Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont : la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui agit sur la vitesse de dépôt et la température du substrat [37,38].

I.5.1.2.2. Dépôts par pulvérisation cathodique magnétron

Une autre méthode variante de la pulvérisation cathodique est la pulvérisation cathodique magnétron. Quand on place derrière la cible des aimants de la manière, on obtient devant la cible une zone où le champ magnétique est pratiquement parallèle à la cible c'est-à-dire perpendiculaire au champ électrique. Dans cet espace, les électrons ont des trajectoires cycloïdales qui s'enroulent autour des lignes de champ magnétique. Les électrons sont donc retenus au voisinage de la cible ce qui augmente leur probabilité d'interaction avec les atomes de la phase gazeuse et favorise l'ionisation.

L'augmentation de la concentration ionique se concrétise par une augmentation de la vitesse de pulvérisation donc de dépôt. De plus, il est possible de maintenir la décharge à plus faible pression, ce qui permet d'obtenir des dépôts de plus grande pureté. Le seul inconvénient de cette pulvérisation cathodique dite à "effet magnétron" est l'apparition d'une érosion non uniforme de la cible [39].

I.5.1.2.3. Dépôts par pulvérisation cathodique du canon à électrons

La technique du canon à électron consiste à apporter suffisamment d'énergie sur un matériau à l'aide d'un faisceau d'électrons. Ces électrons sont créés par effet thermoélectrique (chauffage d'un filament). Sous l'action conjuguée d'une différence de potentiel électrique et d'un champ magnétique, la trajectoire du faisceau est focalisée sur la charge à vaporiser (cible). Les atomes pulvérisés sont déposés sur des substrats formant ainsi les couches minces désirées. Toutefois, il est souhaitable de faire tourner les substrats en permanence afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées [40].

I.5.1.3. Pulvérisation ionique

Le matériau d'apport est évaporé par chauffage sous vide. Le métal s'évapore puis vient se condenser sur le substrat dans un plasma de gaz neutre argon. Le plasma est obtenu en chargeant la pièce à un potentiel négatif en haute tension.

Cette méthode permet l'évaporation du matériau dans une enceinte sous pression résiduelle (10^{-1} à 10^{-2} Torr) en introduisant de l'argon. La décharge pendant le dépôt sert à ioniser les vapeurs

du matériau à déposer. Un nuage diffus se forme alors autour du substrat puis le dépôt s'effectue de façon uniforme.

L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'obtenir de très faibles vitesses de dépôt et de contrôler avec précision son épaisseur. De plus, l'environnement ultra vide minimise la contamination des couches contrairement à la pulvérisation cathodique où le film en croissance est soumis aux effets du plasma [38].

I.5.1.4. Ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition)

I.5.1.4.1. Ablation laser directe

Cette technique consiste à bombarder une cible solide (constituée du matériau à déposer) par des impulsions lumineuses intenses générées par un laser, généralement dans le domaine de l'ultraviolet.

Un faisceau laser impulsif est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultravide. Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible, et peut être collectée sur un substrat placé en face de la cible.

La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat, etc.). Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat [41].

I.5.1.4.2. Le dépôt par ablation laser réactive

La technique de dépôt en couches minces par ablation laser réactive consiste à vaporiser une cible d'un matériau donné, en présence d'un gaz réactif avec un faisceau laser à impulsion de forte intensité. Le plasma laser qui se forme au dessus de la cible est susceptible de réagir directement avec le milieu ambiant pour former des molécules et des espèces que l'on peut collecter sur un substrat adéquat. Le dépôt obtenu aura une composition différente de celle de la cible d'origine, qui dépendra principalement de la nature du gaz réactif susceptible de réagir avec les espèces ablatées [42].

I.5.1.5. Epitaxie par jet moléculaire (MBE)

L'épitaxie par jets moléculaires (ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy) est une technique qui consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination sur le parcours.

Le principe consiste à évaporer une source sous vide (cellule de Knudsen) par chauffage. Les sources d'évaporation peuvent être de nature et de dopage différents; pour chaque élément à évaporer, il faut adapter la puissance de chauffage des cellules.

Par le contrôle des cellules d'évaporation, on crée un jet de molécules en direction du substrat; on peut ainsi réaliser couche par couche des structures très complexes telles que les super réseaux, les diodes laser et les transistors à forte mobilité d'électron (HEMT). On obtient ainsi une très grande précision de croissance et des jonctions très abruptes. L'inconvénient de cette opération est qu'elle est très lente et ne concerne qu'un seul substrat à la fois. Cette technique est donc très coûteuse et ne concerne que des dispositifs à très forte valeur ajoutée [38].

I.5.2. Méthode chimique

I.5.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La technique de dépôt chimique en phase vapeur, ou "Chemical Vapor Deposition" (CVD), consiste à provoquer des réactions chimiques entre plusieurs gaz ou vapeurs pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé. Elle s'effectue en général dans un four dans lequel on introduit les espèces réactants. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte où sont placés les substrats chauffés. Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat, réalisé soit par effet joule, induction, radiation thermique ou laser.

Dans cette technique, plusieurs paramètres entrent en jeu ; température, pression, présence d'un plasma, nature des produits volatils, ... etc. [43].

La technique CVD comprend donc une grande variété de procédé de dépôt, elle présente quelques avantages tel que : vitesses de dépôt élevées, forme du support peut être complexe et des dépôts possibles sur des réfractaires. Or elle présente beaucoup d'inconvénients : température élevée du substrat, revêtement de basse densité, dépôts impurs, équipement cher et dangerosité des gaz [38].

I.5.2.2. Spray pyrolyse

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de μm de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat [44].

I.5.2.3. Méthode colloïdale

Dans cette technique, le dépôt est réalisé à partir d'une solution colloïdale préalablement élaborée.

L'état colloïdal, ou solution colloïdale, est un état de la matière demi liquide. Il s'agit d'une dispersion de matière dans un liquide (solvant), structuré en granules nommées micelles (agrégat de molécules en solution colloïdale) de diamètre variant généralement entre 2 et 200 nm.

L'obtention d'une telle solution est régie par un phénomène de solvation, ce dernier consiste à détruire les liens électrostatiques entre les atomes et les molécules du matériau à dissoudre et les remplacent par de nouveaux liens avec ses propres molécules et conduit à une nouvelle structure. En d'autres termes, la solvation est une proche association entre les molécules du solvant et la molécule ou les ions du soluté. La stabilité d'une solution colloïdale résulte de l'équilibre entre les interactions attractives et les interactions répulsives qui s'exercent sur les particules. Ces interactions dépendent notamment de la température et du PH de cette dernière [45].

I.5.2.4. Méthode sol gel

I.5.2.4.1. Introduction

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. Il permet de réaliser, dans des conditions dites de chimie douce, des couches minces constituées d'empilement de nano particules d'oxydes métalliques. Ce procédé s'effectue à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tel que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve ses principales applications.

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement [46].

I.5.2.4.2. Description

L'appellation sol-gel est une contraction des termes "solution-gélification". Avant que l'état de gel soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée "sol". Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable [38.46].

I.5.2.4.3. Structures morphologiques

L'élaboration de réseaux d'oxydes par procédé sol-gel se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques [47].

Les alcoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette condition de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques [46].

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mises en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, la photochimie et les biomatériaux. Elle présente, en outre, l'avantage de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [6,48].

I.5.2.4.4. Vieillissement du gel

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point du gel ; elle se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement.

Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification. Trois processus peuvent se produire :

- La polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons).
- Le mûrissement (processus de dissolution et de reprecipitation).
- la transformation de phase ou synérèse.

Lorsque le gel vieillit, le phénomène de réticulation conduit au rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant : on parle alors de « synérèse » [46].

I.5.2.4.5. Séchage du gel

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage entraîne un rétrécissement de volume.

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux.

Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel.

La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau [46].

Comme toute réaction chimique, la transition sol-gel est sensible à son environnement, la température, l'humidité, de même que la réactivité des parois du contenant réactionnel, qui peuvent en effet modifier la vitesse des réactions [48].

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour le dépôt de couches minces sur un substrat donné: le "spin-coating", le "drain-coating", et "le dip-coating". Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille.

Parmi ces méthodes notre choix s'est porté par la technique Sol-Gel. Ce dernier est reconnu comme étant l'une des méthodes d'élaboration de couches minces de TiO_2 la plus simple et parmi les plus performantes en termes de qualité de couches et de son moindre coût de revient.

I.6. Domaines d'applications du dioxyde de titane

Le dioxyde de titane possède de nombreuses applications grâce à ses différentes propriétés. Ainsi, en sus de son utilisation comme pigment dans les peintures, le TiO_2 est également retrouvé dans les cosmétiques et les produits alimentaires (colorant E-171). De plus, l'absorption des rayonnements UV-A (320-400 nm) et UV-B (290-320) par les particules de rutile permet une utilisation dans les crèmes solaires à haut indice de protection pour une meilleure filtration des rayonnements nuisibles de par son haut indice de réfraction [49]. Une autre application importante du TiO_2 est l'effet antibactérien (stérilisation). Ce dernier est utilisé avec succès pour des applications en microbiologie en tant que microbiocide. Vers 1985, des bactéries telles que « Escherichia coli [50,51], Streptococcus sobrinus AHT [52], Pseudomonas aeruginosa protein [53] et Candida albicans fungi [54] ». Pour éliminer les germes bactériologiques présents dans les hôpitaux, le TiO_2 est mélangé dans les ciments et peintures des murs des salles d'opérations chirurgicales [35].

Les capteurs à oxydes métalliques semi-conducteurs TiO_2 ont l'avantage de s'insérer facilement dans des circuits électroniques classiques et se prêtent particulièrement bien à l'emploi des technologies de fabrication de la microélectronique [55].

En 1997, l'équipe de Fujishima et ses collaborateurs a publié pour la première fois les propriétés super hydrophile photo-induites des films de TiO_2 sous irradiation UV, l'angle de contact formé entre la surface du film et l'eau, doit être inférieure à 5° . Cette propriété a conduit à des applications « antibuée » par dépôt de films minces de TiO_2 sur des miroirs, des rétroviseurs [56].

Le domaine de l'énergie tire également partie de la stabilité de l'oxyde dans les cellules photovoltaïques pour la production d'électricité à partir de l'énergie solaire comme la cellule solaire à colorant. Une autre application concernant la production et le stockage d'énergie propre sans recours aux ressources fossiles, est la production d'hydrogène par la dissociation photocatalytique de molécules d'eau ou de solvants organiques [57].

Le TiO_2 reste le photocatalyseur le plus efficace et le moins polluant pour l'environnement. Il a ainsi été largement utilisé pour la photo-dégradation de divers polluants [58-60]. Cette propriété de l'activité photocatalytique sera détaillée dans le chapitre suivant.

Au cours des dernières années, plusieurs auteurs ont montré que les propriétés photo-induites du TiO_2 pouvaient être modifiées lorsque ce composé est enlisé dans une matrice de silice [61].

I.7. Généralités sur le composite dioxyde de titane-dioxyde de silicium

Machida et ses collaborateurs ont été les premiers à noter que l'addition de 10-30 mol% de silice dans un film de TiO_2 optimise la super-hydrophilie photo-induite [62]. Ren et ses collaborateurs ont aussi prouvé que les films minces de TiO_2 - SiO_2 ont une excellente super-hydrophilie ainsi qu'une adhésion accrue sur le substrat [63]. Il est également montré que dans certaines conditions, l'addition de SiO_2 non seulement améliore la super-hydrophilie photo-induite de l'anatase, mais aussi son activité photocatalytique [64,65]. Guan et ses collaborateurs ont étudié les relations entre photocatalyse et photo-hydrophilie pour des applications auto-nettoyantes de films composites TiO_2 - SiO_2 [66].

Un optimum d'activité photocatalytique pourrait être obtenu par l'ajout de 10-20 mol% de silice dans les films, alors que l'optimum de photo-hydrophilie serait atteint pour 30-40 mol% de SiO_2 .

L'addition de silice pourrait augmenter l'acidité de surface des films composites ce qui par conséquent devrait accroître la teneur en groupes hydroxyles à la surface des films composites [66,67].

I.7.1. Dioxyde de silicium

La silice ou dioxyde de silicium peut se trouver sous trois formes allotropiques (même composition chimique, mais arrangements atomiques différents): cristalline (ordre cristallographique à longue distance), vitreuse (ordre à courte distance) et amorphe (absence d'ordre) [68].

Le dioxyde de silicium amorphe a été l'un des matériaux les plus étudiés en science des matériaux et en physique de la matière condensée. Il est également un matériau de choix pour, par exemple, les fibres optiques et les cellules solaires, ce qui rend son rôle dans la technologie moderne encore plus important [69]. Ce matériau ne présente qu'un ordre local contrairement aux matériaux cristallins qui possèdent un motif unique reproduit indéfiniment dans les trois directions de l'espace. Cette structure amorphe représentée schématiquement sur la figure I.8, est constituée de tétraèdres SiO_4 reliés entre eux par des liaisons Si-O-Si, où chaque atome de silicium est entouré d'un tétraèdre d'atomes d'oxygène, et chaque oxygène est lié à deux atomes de silicium [70]. La liaison Si-O a une longueur de 1.6nm, l'angle de la liaison Si-O-Si varie entre 100° et 180° . Les tétraèdres SiO_4 enchaînent des réseaux désordonnés, caractérisés par une distribution des tailles de cycles fermés – Si-O-Si-O- contenant 3 à 8 atomes de Si [71].

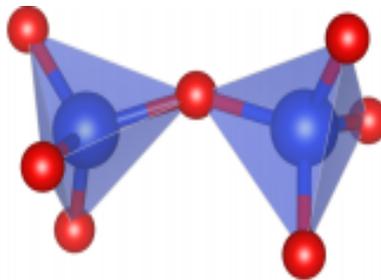


Figure I. 7: Deux tétraèdres SiO_4 reliés par les sommets [72].

La connaissance des structures cristallines est une aide précieuse dans la compréhension de la structure de volume et de surface de la silice amorphe. Certaines formes de silices cristallines peuvent être converties en d'autres formes en fonction de l'augmentation ou de l'abaissement de la température.

Le polymorphisme de la silice provient des différentes architectures à base de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$. Les formes cristallines de SiO_2 , sont le quartz α , le quartz β , la tridymite, la cristobalite, la coésite et la stishovite. Les plages de stabilité thermodynamique sont indiquées dans la figure I.9 et les propriétés structurales sont indiquées dans le tableau I.1 [71].

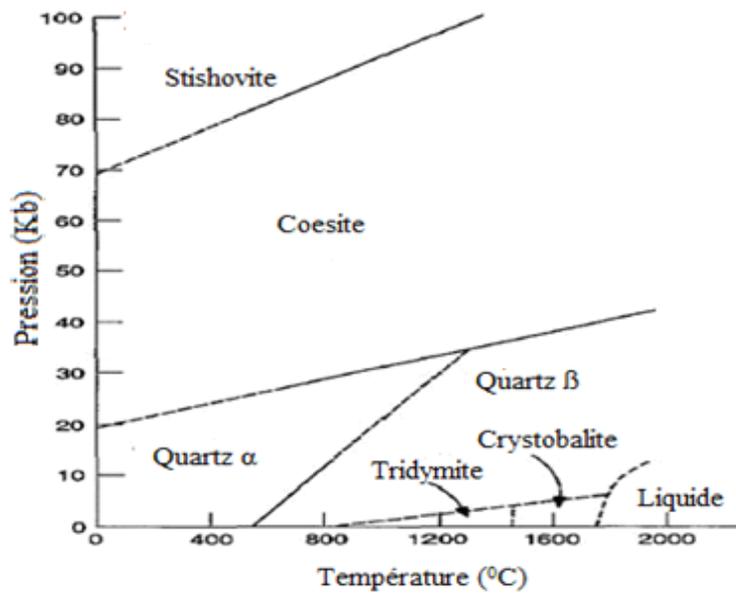


Figure I. 8: Diagramme de phase de SiO₂ [71]

Tableau I.1: Propriétés structurales de différentes formes cristallines de Silice [69].

Phase	Symétrie	Paramètres de maille (nm)	Distance Si-O(nm)	Distance O-O (nm)	Angle de liaison (degré)
Basse température quartz	Hexagonale	a = 0.49 c = 0.540	0.161	0.260-0.267	144
Haute température quartz	Hexagonale	a = 0.501 c = 0.547	0.162	0.260	144
Haute température Tridymite		a = 0.932 b = 0.172 c = 8.19 $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$	0.158-0.162	0.263	140-173
Haute température cristobalite	Cubique	a = 0.176	0.158-0.169	0.263	142-180
Coésite	Monoclinique	a, b = 0.717 c = 1.238 $\gamma = 120^\circ$	0.160-0.163	0.260-0.267	120

I.7.2. Composite de dioxyde de titane-dioxyde de silicium

Lorsque les solutions polymériques de TiO_2 et SiO_2 sont mélangées, les réactions d'hydrolyse et de polycondensation prennent place entre les deux composantes et forment des liaisons polymériques Ti-O-Si dans le sol mixte résultant. Le dépôt à une température ambiante de ce sol mène alors à un xérogel mixte constitué de chaînes Ti-O-Si où les cations Si^{4+} et Ti^{4+} sont intimement mélangés à l'échelle moléculaire [61].

L'addition de silice dans un film de TiO_2 retarde la cristallisation de l'oxyde dans sa phase anatase [88,89], ce qui peut ensuite influencer les propriétés hydrophiles des films mixtes. Lee et ses collaborateurs indiquent que, pendant la calcination des films mixtes, la transformation de la phase amorphe en anatase, ainsi que la transformation de l'anatase en rutile, sont fortement décalées vers les hautes températures quand la teneur en silice augmente [73]. Finalement Yu et ses collaborateurs ont indiqué que l'addition de silice peut supprimer la croissance cristalline du TiO_2 , car le contact entre les particules de TiO_2 est écranté par la phase SiO_2 rendant ainsi impossible le processus de croissance thermique [74,75].

Le traitement thermique à haute température permet ensuite de séparer partiellement les phases TiO_2 et SiO_2 via le cassage des liaisons Ti-O-Si et la formation de régions riches en atomes de Ti ou de Si. Les unités Ti-O-Ti constituant les régions riches en Ti peuvent à leurs tours promouvoir la formation de grains de TiO_2 et leur cristallisation. La séparation de phase et la cristallisation du TiO_2 sont d'autant plus accentuées que la température du traitement thermique est élevée et/ou que la teneur en atome de titane est grande [76-78].

***Chapitre II : L'activité photocatalytique
des films minces de TiO₂ et influence des
colorants sur le processus
photocatalytique***

Chapitre 2

Activité photocatalytique des films minces de TiO₂ et influence des colorants

Sommaire

II. ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE.....	23
II.1. GENERALITES SUR L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE.....	23
II.2. LE MECANISME DE PHOTOCATALYSE.....	24
II.3. CINETIQUE DE REACTION PHOTOCATALYTIQUE.....	25
II.4. PARAMETRES INFLUENÇANT LA VITESSE DE REACTION DE PHOTOCATALYSE.....	26
II.4.1. Effet du PH.....	26
II.4.2. Épaisseur du film.....	26
II.4.3. Effet de la température.....	27
II.4.4. Effet de la concentration initiale en polluant.....	27
II.4.5. Effet de l'éclairement.....	28
II.4.6. Perte de charges produites.....	28
II.5. PRINCIPES DE LA PHOTOCHEMIE.....	29
II.5.1. Radiations de la lumière.....	29
II.5.2. Réactions photochimiques.....	30
II.5.3. Paramètres fondamentaux dans les processus photochimiques.....	30
II.5.3.1. Spectre d'absorption.....	30
II.5.3.2. Le coefficient d'absorption molaire.....	30
II.5.3.3. Flux photonique.....	31
II.5.3.4. Le rendement quantique.....	31
II.5.4. Adsorption.....	31
II.5.4.1. Adsorption physique.....	31
II.5.4.2. Adsorption chimique.....	32
II.6. CATALYSEURS.....	32
II.6.1. Activité photocatalytique des films minces de TiO ₂	32
II.6.1.1. Effet de la taille des particules.....	33
II.6.1.2. Effet de la surface spécifique.....	33
II.6.1.3. Effet de la structure cristalline.....	33
II.7. COLORANTS.....	34
II.7.1. Introduction.....	34
II.7.2. Classification des colorants.....	34
II.7.2.1. Selon la nature de son groupe auxochrome.....	35
II.7.2.2. Selon la nature de son groupe chromophore.....	35
II.7.3. Influence de la structure moléculaire des colorants dans le processus photocatalytique.....	35
II.7.4. Propriétés générales du bleu de méthylène.....	36
II.7.4.1. Domaines d'application du bleu de méthylène.....	36
II.7.4.2. Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	37

II. Activité photocatalytique

II.1. Généralités sur l'activité photocatalytique

La photocatalyse peut être définie comme étant un processus dans lequel un catalyseur (un semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux) générant des agents oxydants capables de dégrader des molécules organiques [79].

Le terme *Photocatalyse* fait sa première apparition en 1910 dans la littérature russe par J. Plotnikow. Entre 1918 et 1927, Baur et ses collaborateurs [80] ont montré l'oxydation et/ou la réduction de substrat (AgNO_3) par une suspension de ZnO irradiée sous lumière solaire. En 1956, Mashio et ses collaborateurs [81] ont observé l'autooxydation d'alcool et la formation de H_2O_2 dans un milieu contenant du TiO_2 . A partir de 1970, le groupe de Teichner a développé le processus de la photocatalyse en faisant un grand nombre de travaux. Leurs premières publications ont porté sur l'oxydation des paraffines et des oléfines sous irradiation UV [82], puis sur l'oxydation partielle et complète des hydrocarbures [83, 84], et enfin sur les mécanismes de formation d'intermédiaires lors de la dégradation du méthylbutanol [85]. Un autre tournant dans le domaine de la photocatalyse a été étudié et publié par Fujishima et Honda sur la photolyse de l'eau pour la production d'hydrogène [1]. Les travaux de Frank et Bard [86] portant sur la décomposition des cyanures ont également marqué l'évolution de la photocatalyse.

Il existe plusieurs étapes successives qui conduisent à la décomposition des molécules organiques (figure II.1) [87] :

1. Le transfert des réactifs de la solution vers le catalyseur;
2. La diffusion des réactifs sur le catalyseur;
3. L'adsorption des réactifs sur le catalyseur;
4. L'interaction des réactifs en surface;
5. La désorption des produits de la surface du catalyseur;
6. La diffusion des produits quittant la surface du catalyseur vers le milieu environnant;
7. Le transfert externe.

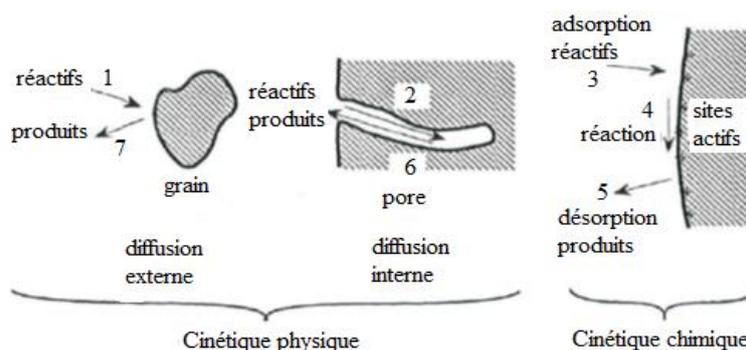


Figure II. 1: Schéma explicitant la réaction de catalyse hétérogène [87].

Les étapes de la décomposition des molécules organiques correspondent à des processus physiques de transferts de matière vers les grains de catalyseur; ce déplacement des molécules de la phase fluide vers la surface catalytique est régi par les lois de la diffusion, et à des processus chimiques.

Globalement une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction se passant à la surface du catalyseur. Ce dernier est un matériau semi-conducteur activé par une énergie apportée par la lumière.

II.2. Le mécanisme de photocatalyse

L'activation du semi-conducteur se fait par absorption d'un rayonnement dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite ; ce qui induit le transfert d'un électron (e^-) de la bande de valence à la bande de conduction créant un trou (h^+). Ces paires (e^-/h^+) photogénérées sont responsables des réactions d'oxydoréduction formant les différentes espèces radicalaires capables de dégrader les molécules organiques (figure II.2).

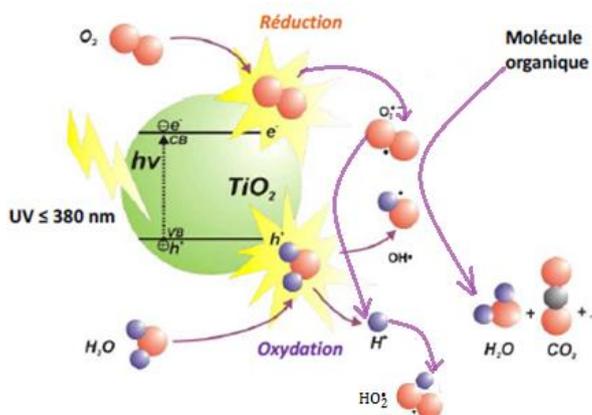
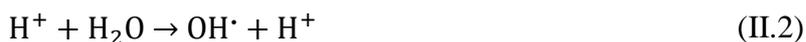
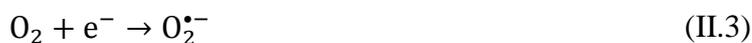


Figure II. 2: Schéma illustrant le principe de la photocatalyse [88].

Les réactions proposées dans la littérature montrent que les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons comme H_2O et les ions hydroxyde (OH^-), issus de l'ionisation de l'eau, pour former le radical hydroxyle OH^\bullet [Eq 1-2]:



Quant aux électrons, ils réagissent avec l'oxygène dissous O_2 pour former les radicaux superoxydes $O_2^{\bullet-}$, la protonation de ce dernier donne lieu au radical hydroperoxyde HO_2^\bullet [Eq3-4].



Les polluants présents peuvent alors réagir avec ces espèces oxygénées réactives, en particulier les radicaux hydroxyles selon l'équation suivante :



Le radical produit est ensuite oxydé avec O_2 ou $O_2^{\bullet-}$. Dans le cas de certains composés organiques, une réaction directe avec les trous peut se produire c'est le cas des acides carboxyliques, les composés suivent alors la réaction de photo-Kolbe, au cours de laquelle, une décarboxylation (perte du groupement carboxyle (-COO-)) génère du CO_2 et un radical R^{\bullet} (Eq. 6) [[88,89]:



II.3. Cinétique de réaction photocatalytique

Une variété de modèles a été développée pour décrire la cinétique de l'oxydation photocatalytique. Toutefois, le modèle cinétique de Langmuir–Hinshelwood (L–H) est le plus utilisé pour décrire l'oxydation photocatalytique de la majorité des polluants et plus spécifiquement celle des colorants [90,91]. Le modèle L–H suppose que :

- 1- A l'équilibre le nombre de sites d'adsorption présents à la surface du catalyseur est stable;
- 2- Seulement une molécule est adsorbée sur chacun des sites ;
- 3- L'énergie nécessaire à l'adsorption de chacune des molécules sur chacun des sites est identique, et ceci, indépendamment du recouvrement de la surface;
- 4- Aucune interaction n'a lieu entre molécules adsorbées;
- 5- La vitesse d'adsorption du réactif est supérieure à un quelconque potentiel de réaction chimique dans le milieu;
- 6- L'occupation des sites d'adsorption par les molécules est une opération réversible.

Le modèle L–H est relié à la concentration initiale en polluant par l'équation ci-dessous:

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (II.7)$$

où r est la vitesse d'oxydation du réactif, C est la concentration du réactif, t est la durée d'illumination, k est la constante de vitesse de réaction observée, et K est le coefficient d'adsorption du réactif [91-93].

II.4. Paramètres influençant la vitesse de réaction de photocatalyse

Il existe plusieurs paramètres influençant la vitesse de réaction en photocatalyse hétérogène et elle est intimement liée aux paramètres expérimentaux tels que la nature du photocatalyseur qu'il soit supporté ou en suspension, la configuration du réacteur, l'éclairement, le pH, la concentration en oxygène dans la solution et le transfert de masse dans le cas de photocatalyseurs supportés [94].

II.4.1. Effet du PH

L'influence du PH sur la vitesse de dégradation de polluant pendant une réaction photocatalytique est souvent difficile à interpréter à cause des multiples rôles qu'il joue. En solution, le pH agit significativement sur la distribution des charges à la surface du photocatalyseur et la taille des agrégats formés quand il s'agit de photocatalyseurs en suspension. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle Point de Charge Zéro ou point isoélectrique (PH_{PZC}).

Les radicaux OH^\cdot peuvent être formés durant la réaction qui se produit entre les trous et les ions hydroxyde. Les trous sont considérés comme les espèces oxydantes majoritaires pour un pH acide, alors que les radicaux hydroxyles sont prédominants à pH basique [91,95]. Ce constat favorise logiquement l'efficacité du processus photocatalytique à pH élevé [96]. Le pH influe sur l'adsorption des colorants modifiant ainsi leur vitesse de dégradation.

II.4.2. Épaisseur du film

En suspension, l'activité photocatalytique est proportionnelle à la masse du catalyseur jusqu'à une certaine concentration à partir de laquelle une saturation est atteinte. La concentration à laquelle l'activité photocatalytique arrive à saturation correspond à la quantité maximale de la surface de TiO_2 irradiée durant la réaction. Cette concentration dite «optimale» dépend de plusieurs facteurs tels que la nature du polluant, la géométrie du réacteur, l'éclairement, la distance entre la lampe utilisée et les particules en suspension et des conditions opératoires.

Dans le cas de TiO_2 sous forme de couches minces, l'activité photocatalytique dépend essentiellement de l'épaisseur. En ce qui concerne la cinétique de dégradation du polluant, les auteurs ont étudié deux configurations d'illumination (figure II.3). La première consiste à irradier le film de TiO_2 à travers l'interface Substrat/Catalyseur et la seconde s'effectue dans le sens Catalyseur/Substrat [97,98].

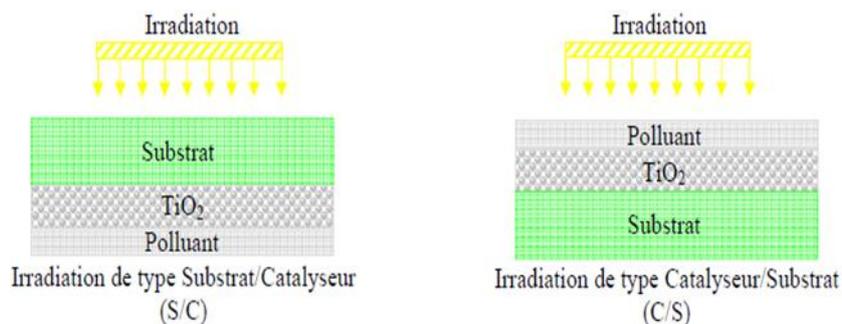


Figure II. 3: Les types d'irradiations utilisées par Tada et Tanaka [97].

Dans la première configuration, l'épaisseur du catalyseur prend toute son importance dans le processus de dégradation. Dans cette configuration, il existe une épaisseur limite au-delà de laquelle l'activité photocatalytique devient indépendante de l'épaisseur du film. Ces observations sont liées à des mécanismes de perte dans le film :

- ✓ Diminution du flux par absorption (loi de Beer-Lambert).
- ✓ Diminution de la densité de charge à l'interface due aux phénomènes de recombinaison pendant la diffusion.

Dans la seconde configuration, la lumière UV doit passer à travers le polluant avant d'atteindre la surface de TiO₂.

Les résultats obtenus par Tada et ses collaborateurs indiquent que dans le cas d'irradiation Catalyseur/Substrat, la cinétique de dégradation du polluant augmente proportionnellement avec l'épaisseur avant d'atteindre un plateau. Dans le cas où l'illumination s'effectue à travers le substrat (Substrat/Catalyseur), la vitesse de dégradation du polluant en fonction de l'épaisseur présente un maximum [79,97].

II.4.3. Effet de la température

Herrmann [98] a montré que la température moyenne de fonctionnement lors d'une réaction photocatalytique est comprise entre 20 et 80°C. Il note que dans cet intervalle, l'énergie d'activation "Ea" est faible (correspond à quelque KJ. mol⁻¹). Par contre, dans une gamme de température de -40 à 0°C, l'activité diminue et l'énergie d'activation "Ea" augmente. Il en est de même pour des températures supérieures à 80°C.

II.4.4. Effet de la concentration initiale en polluant

La vitesse de dégradation des composés organiques est souvent liée à la concentration initiale du polluant. Trois facteurs peuvent être responsables de ce comportement [3,90]. Le processus photocatalytique se produit à la surface du photocatalyseur. Par conséquent, une forte adsorption des

molécules à la surface du catalyseur favorise la réaction. D'après le mécanisme L-H, une concentration initiale élevée en polluant se traduit par l'occupation de tous les sites actifs à la surface du catalyseur. Une éventuelle augmentation de la concentration en polluant ne modifie pas la concentration de sites actifs disponibles conduisant à une saturation de la constante de vitesse apparente du premier ordre.

La photogénération et la diffusion des paires e-/h+ ainsi que leurs réactions avec les molécules organiques s'effectuent selon des réactions successives. Cependant, chaque étape peut être une étape qui limite le processus photocatalytique. Aux faibles concentrations, la diffusion des charges gouverne le processus et la vitesse de disparition du polluant augmente de façon linéaire en fonction de la concentration. À l'inverse, pour des concentrations élevées, la production de charges devient l'étape qui limite la réaction et la cinétique de dégradation de molécules organiques devient indépendante de la concentration en polluant.

Les intermédiaires formés pendant le processus photocatalytique modifient la vitesse de dégradation des composés de départ. La concentration des produits intermédiaires adsorbés augmente avec la concentration du polluant, ce qui modifie la vitesse de la réaction [3,79, 90].

II.4.5. Effet de l'éclairement

Il a été établi que pour tout type de réactions photocatalytiques, la vitesse de réaction est proportionnelle à l'énergie d'exposition [99]. Ollis et ses collaborateurs [100] ont étudié l'effet de l'éclairement sur la cinétique du processus photocatalytique en milieu colloïdal; ils concluent que pour un faible flux photonique la dégradation est proportionnelle à l'énergie lumineuse. Pour un flux plus grand, la dégradation est proportionnelle à la racine carrée de l'énergie. Cette transition est la conséquence de la prédominance des phénomènes de recombinaison des paires électrons/trous. Pour des intensités lumineuses plus grandes, la vitesse de dégradation devient indépendante du flux de photons et une transition vers un système régit par le transfert de masse à lieu [87].

II.4.6. Perte de charges produites

Un des autres facteurs limitant la vitesse de dégradation des composés organiques est la perte des charges photo-générées entre le moment de leur formation et leur diffusion à la surface du semi-conducteur. Les pertes de charges produites sont dues:

- ✓ À la recombinaison des électrons et des trous.
- ✓ Aux méthodes de synthèse du semi-conducteur.
- ✓ Au taux de cristallisation.
- ✓ À la taille des particules.

- ✓ À la densité de charges des groupements hydroxyles à la surface [79].

Après avoir examiné les paramètres influençant la réaction photocatalytique, il convient de rappeler brièvement les principes de base de la photochimie.

II.5. Principes de la photochimie

II.5.1. Radiations de la lumière

Dans un processus de type photochimique, c'est l'excitation électronique qui est considérée au niveau des couches de valence des atomes ou des orbitaux moléculaires. Les radiations qui correspondent aux transitions électroniques du réactif, appartiennent à un spectre plus large que celui du spectre visible. La limite supérieure de ce domaine se trouve dans une gamme de l'infrarouge proche ($\lambda = 2\mu\text{m}$). Du côté opposé, le spectre s'étend jusqu'à l'ultraviolet lointain et ne se limite qu'à partir de longueurs d'ondes auxquelles la radiation est suffisamment énergétique pour provoquer l'excitation des électrons de couches profondes des atomes (rayons X) [101].

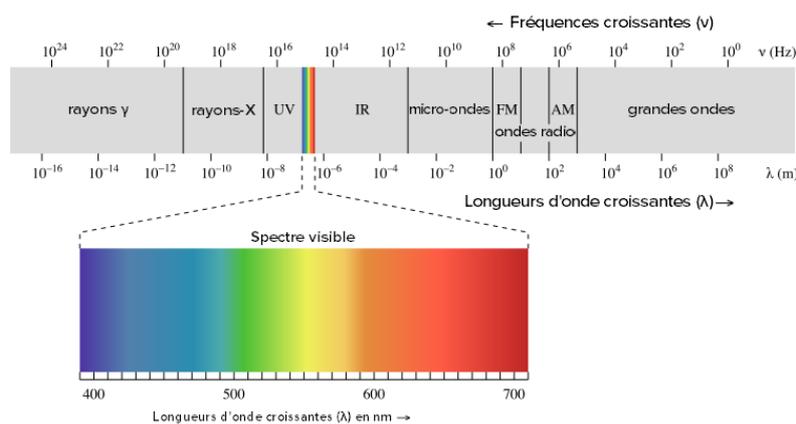


Figure II. 4: Spectre des radiations électromagnétiques [102].

Pour provoquer une réaction photochimique d'un composé irradié à la longueur d'onde λ , il faut que la molécule absorbe à cette longueur d'onde, il va se produire ainsi une transition électronique de l'état fondamental de la molécule vers un état électronique excité. La valeur de l'énergie transportée par un photon est donnée par la relation de Planck :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \text{ (Joule.photon}^{-1}\text{)} \quad (\text{II.8})$$

avec : h : constante de Planck et est égale à $6.62 \cdot 10^{-34}$ Joules $^{-1}$.photon $^{-1}$, c [m. s $^{-1}$]: célérité de la lumière. λ [m]: longueur d'onde de la radiation.

II.5.2. Réactions photochimiques

Une fois que la molécule de réactif A est excitée, celle-ci peut se réarranger pour donner le produit final P ou bien un intermédiaire I_1 . Cet intermédiaire I_1 peut alors réagir avec lui-même pour atteindre le produit final P ou bien conduire à la formation d'un second intermédiaire I_2 . On peut généraliser ainsi les étapes intermédiaires jusqu'à la formation de P . En effet, l'intermédiaire I_2 peut, à son tour, conduire à la formation d'un intermédiaire I_3 , etc. Les réactions de formation des intermédiaires et du produit sont des réactions dites thermiques car elles suivent une loi cinétique de type Arrhenius par opposition aux réactions photochimiques. Ces différents mécanismes sont représentés dans le tableau ci-dessous (Tableau II-1).

Tableau II-1: Mécanismes réactionnels pour les réactions photochimiques monomoléculaires avec intermédiaires

Equation globale	Mécanisme réactionnel
$A \xrightarrow{h\nu} P$	$A \xrightarrow{h\nu} A^* \xrightarrow{K_R} I_1 \xrightarrow{K_{I1}} I_2 \xrightarrow{K_{I2}} \dots \xrightarrow{K_{I_{N-1}}} I_N \xrightarrow{K_{IN}} P$
$A + B \xrightarrow{h\nu} P$	$A \xrightarrow{h\nu} A^* \xrightarrow{K_R} I_1 + B \xrightarrow{K_{I1}} P$

Dans le Tableau II-1, la constante k_R fait intervenir tous les différents processus de désactivation et l'état excité A^* peut être un état triplet ou un état singulet. Une fois l'intermédiaire I_1 formé, celui-ci peut aussi réagir avec un autre réactif B pour mener à un produit P (Tableau II-1) [101].

II.5.3. Paramètres fondamentaux dans les processus photochimiques

II.5.3.1. Spectre d'absorption

Un spectre d'absorption ultraviolet-visible démontre la présence de transitions électroniques, soit le déplacement des électrons d'une orbitale moléculaire occupée vers une autre orbitale d'énergie supérieure et vacante. L'intensité d'une bande d'absorption peut être exprimée quantitativement. Cette intensité est fonction de la nature de la molécule, du nombre de molécules qui absorbent les radiations et du trajet optique [103].

II.5.3.2. Le coefficient d'absorption molaire

Il est déterminé par la loi de Beer-Lambert à une longueur d'onde λ .

$$DO_\lambda = \varepsilon_\lambda l [C] \quad (\text{II.9})$$

Où : DO_λ : densité optique (ou absorbance) à une longueur d'onde λ . $[C]$: concentration du composé C (mol.L^{-1}). l : trajet optique de la solution traversée par la lumière (cm). ε_λ : Coefficient d'absorption molaire à une longueur d'onde λ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

II.5.3.3. Flux photonique

Une radiation est considérée comme un flux de photons. Quand un flux photonique incident I_0 (Einstein. s^{-1}) passe à travers un milieu réactionnel, une partie de ce flux est absorbée (I_a), une partie est réfléchi (I_r) et une partie est transmise (I_t) [103].

$$I_0 = I_a + I_r + I_t \quad (\text{II.10})$$

II.5.3.4. Le rendement quantique

En photochimie, il est nécessaire de connaître l'efficacité d'un processus initié par un photon. Cette efficacité est exprimée par le rendement quantique. On appelle rendement quantique de disparition d'un produit au cours d'une réaction photochimique, le rapport du nombre de molécules de ce produit ayant disparues au nombre de photons absorbés par le système pendant le temps t .

$$\phi = \frac{\text{Nombre de molécules ayant réagi}}{\text{Nombre de photons absorbé}} \quad (\text{II.11})$$

Le rendement quantique dépend du flux photonique incident et de la longueur d'onde d'excitation. La connaissance du rendement quantique est très importante pour comprendre les mécanismes et déterminer l'efficacité des réactions photochimique [103].

II.5.4. Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface, par lequel des molécules (gaz ou liquides) se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. On peut également noter que le phénomène d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide; donc elle joue un rôle déterminant dans les processus photocatalytique [104, 105].

En catalyse hétérogène il existe deux types de mode pour qualifier le phénomène d'adsorption :

II.5.4.1. Adsorption physique

La physisorption met en jeu des liaisons faibles du type forces de Van der Waals, elle se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée (Chitoure, 1979). Elle est non spécifique et en général réversible, où l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales [105,106].

II.5.4.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui conduit à la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Celle-ci peut être covalente ou ionique.

L'adsorption chimique ou la chimisorption: C'est une interaction chimique avec une énergie de liaison supérieure à 40kJ/mole sur un site d'absorption spécifique. Ce mode induit une réaction chimique entre l'espèce en solution et la phase solide et ainsi formation de liaisons de type covalent [87].

La chimisorption est donc complète lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques spécifiques [106-108].

La chimisorption est essentiellement irréversible et engendre une couche monomoléculaire [105,109].

II.6. Catalyseurs

Un catalyseur est une substance (homogène ou hétérogène), qui augmente notablement la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible, par diminution de l'énergie d'activation et sans être transformée de manière définitive [106,110].

Le choix d'un catalyseur peut reposer sur :

- La sélectivité : Un catalyseur sélectif favorise la production du produit désiré par rapport aux produits secondaires.
- La durée de vie: une faible quantité de catalyseur doit pouvoir survivre à plusieurs cycles de réaction.

Divers semi-conducteurs ont été testés en photocatalyse, on peut citer parmi eux les oxydes tels que TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , etc... et certains sulfures comme ZnS , CdS [111,112]. Ces photocatalyseurs présentent en général des efficacités bien plus faibles que celles du TiO_2 et souvent sont instables.

II.6.1. Activité photocatalytique des films minces de TiO_2

Grâce à ses différentes propriétés structurales, électroniques et optiques présentées dans le chapitre précédent et du fait de sa facilité de synthèse, sa stabilité chimique, son efficacité et son faible coût, le TiO_2 est le photocatalyseur le plus utilisé dans la littérature. Il sera choisi pour les travaux de cette thèse.

L'activité photocatalytique du dioxyde de titane est affectée par ses propriétés physicochimiques en particulier la taille, la surface spécifique des particules, ou encore la structure cristalline.

II.6.1.1. Effet de la taille des particules

La taille des particules est un facteur crucial qui influence la vitesse de dégradation des polluants organiques. De nombreux auteurs ont comparé l'activité photocatalytique de différentes tailles de nanoparticules de TiO₂. Ils ont rapporté que la taille de particules est directement reliée à la surface spécifique, celle-ci détermine les sites actifs disponibles. Elle influence également l'énergie de la bande interdite qui définit la quantité de photons pouvant être absorbés [113-116].

II.6.1.2. Effet de la surface spécifique

L'augmentation de la surface spécifique et la réduction de la taille des particules de TiO₂ permet également d'accroître l'efficacité de la réaction en photocatalyse comme cela a été montré avec le suivi de la dégradation photocatalytique du phénol en utilisant des nanoparticules d'oxyde de titane, préparées par la méthode sol-gel en présence et en absence d'ions fluorure. Le catalyseur avait subi un traitement hydrothermique puis une calcination dans le but d'augmenter la cristallinité des particules. Une relation étroite a été trouvée entre le taux de disparition du phénol et la taille des particules, avec une efficacité maximale lorsque la combinaison de particules de grande taille (7,8 nm) et des sites de surface couverts par le fluorure est réalisée [117].

II.6.1.3. Effet de la structure cristalline

La phase cristalline est aussi un facteur important qui fait varier l'activité photocatalytique du TiO₂. La phase anatase est considérée comme étant la plus photoactive; néanmoins, les raisons de cette différence d'activité photocatalytique restent encore sujettes à débats. Zhang et ses collaborateurs [118] ont étudié (DFT) la structure cristalline ainsi que les états des bandes de valence et de conduction de l'anatase, du rutile et de la brookite en utilisant le premier principe de calcul de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT : density functional theory). Les résultats ont montré que l'anatase possède une bande interdite indirecte ce qui rend difficile toutes transition de l'électron photoexcité de la bande de conduction à la bande de valence, tandis que les bandes interdites du rutile et de la brookite sont des bandes directes. La durée de vie des électrons et trous est plus longue dans la phase anatase. Les auteurs ont également observé que la masse effective des électrons présents dans la phase anatase est plus légère que pour les deux autres formes cristallines, ce qui induit une migration rapide des porteurs de charges jusqu'à la surface diminuant ainsi leur vitesse de recombinaison. Un autre élément expliquant la différence de photoactivité est le niveau de l'énergie

de Fermi qui se trouve légèrement plus élevé dans l'anatase. Ce qui induit une baisse d'affinité avec l'oxygène et une augmentation du nombre de groupements hydroxyle à la surface contribuant à une activité photocatalytique plus importante [119].

L'application du catalyseur de TiO_2 peut conduire à l'élimination complète de la coloration, détoxification, et minéralisation des colorants textiles dans l'eau.

II.7. Colorants

II.7.1. Introduction

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques [120]. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement [121]; ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader.

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858. Aujourd'hui, on compte plus de 10000 colorants, ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification. Un index des colorants (noté par colour index C.I) a été mis au point par une société britannique « society of dyers and colorists » et aussi par « l'American Association of textile chemists and colorists ». Dans cet index, on trouve [122]:

- Une description des caractéristiques essentielles de chaque colorant telles que: sa formule chimique, sa couleur, sa nuance, et sa résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques ;
- Une description des principaux domaines d'utilisations.

Un colorant est une substance qui interagit avec le milieu dans lequel il est introduit et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant [123,124].

II.7.2. Classification des colorants

D'une manière générale et de point de vue atomique et moléculaire, les groupements chromophores et auxochromes sont responsables de la coloration des objets. Il en résulte deux façons de classer les colorants : Soit en fonction de la nature de son groupe chromophore, Soit selon la nature de son groupe auxochrome.

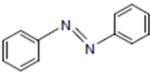
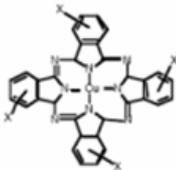
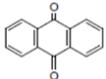
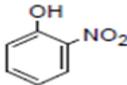
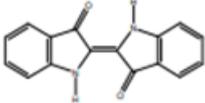
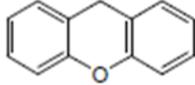
II.7.2.1. Selon la nature de son groupe auxochrome

Ce type de catégorisation de colorants est basé sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur. Il est plus apprécié par l'utilisateur car les informations sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de sa fixation sont connues. On retrouve dans cette catégorie de colorant : les colorants acides ou anioniques, les colorants basiques ou cationiques, les colorants de cuve, les colorants directs, les colorants à mordants, les colorants réactifs, les colorants azoïques insolubles et les colorants dispersés [125].

II.7.2.2. Selon la nature de son groupe chromophore

Ce principe de classification est basé sur la structure chimique des colorants. Suivant cette classification, nous avons répertorié dans le tableau ci-dessous (tableau II.2) les différents types de colorants et leur structure principale.

Tableau II.2. Types de colorants et leur structure principale selon la classification chimique.

Type de colorants	Structures principales	Type de colorants	Structures principales
Azoïques		Phtalocyanines	
Anthraquinoniques		Nitrés et nitrosés	
Indigoïdes		Xanthene	

Cependant la seule propriété commune à tous les colorants de cette dernière classe est leur capacité à absorber dans le visible [125].

II.7.3. Influence de la structure moléculaire des colorants dans le processus photocatalytique

L'efficacité de la dégradation photocatalytique dépend également du taux d'adsorption des molécules à la surface du semiconducteur. Les rendements de photodécomposition dépendent étroitement des structures moléculaires et des groupes fonctionnels des colorants.

Comme prouvé dans le cas de la dégradation photocatalytique du Bleu de méthylène et de l'éosine, la structure moléculaire a une grande influence sur la dégradation, puisque dans les mêmes conditions opératoires, 58% du Bleu de méthylène disparaît contre 39% d'éosine.

C'est par le degré d'ionisation en solution aqueuse que les auteurs expliquent cette différence, le bleu de méthylène est un colorant cationique à caractère basique, tandis que l'éosine est un colorant anionique à caractère acide.

Deux aspects entrent en ligne de compte :

- (i) La réactivité chimique en elle-même des groupements fonctionnels des molécules cibles avec les HO• ;
- (ii) L'adsorption ou non du colorant à la surface du photocatalyseur [117].

Donc on peut dire que les colorants peuvent être utilisés en photocatalyse pour augmenter l'activité de TiO₂ et élargir son activité spectrale jusqu'au domaine du visible.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés aux cinétiques du mécanisme d'adsorption du Bleu de méthylène sur les films de TiO₂, qui a été choisi comme molécule modèle car il a été très étudié dans la littérature.

II.7.4. Propriétés générales du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un dérivé de phénothiazine [126], c'est un colorant cationique [127]; il existe comme une poudre vert foncé, et sous plusieurs formes hydratées : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [128]; le plus courant c'est le trihydraté [129]. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [130].

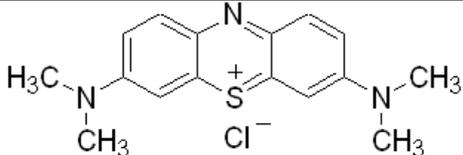
II.7.4.1. Domaines d'application du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il accélère la réduction des méthémoglobines. C'est un colorant vital, il colore certaines structures histologiques. Il se présente comme un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [131-134].

II.7.4.2. Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

Le tableau II-3 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

Tableau II-3 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

Dénomination [134]	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine. Basic blue 9 (C.I)
Appellation chimique [134]	Chlorure de 3.7-bis (diméthylamino) phénazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute [134]	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS
Masse molaire (mg/l) [134]	319.86
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C [134]	40
λ_{max} (nm) [135]	665
Structure [136]	

Le travail que nous menons porte essentiellement sur la possibilité d'obtention d'une intensité d'adsorption maximale du colorant BM sur des couches minces de TiO₂ et ceci pour la réalisation d'un filtre optique coloré. L'élaboration ainsi que les méthodes de caractérisation des couches minces de TiO₂ dont nous parlons, vont être exposées dans le prochain chapitre.

***Chapitre III : Elaboration et Méthodes
de caractérisation des films minces***

Chapitre 3

Elaboration et Méthodes de caractérisation des films minces

Sommaire

III.1. INTRODUCTION.....	40
III.2. PREPARATION DE LA SOLUTION DE TiO_2	40
III.3. DESCRIPTION DE LA METHODE DIP-COATING.....	40
III.4. DESCRIPTION ET NETTOYAGE DU SUBSTRAT.....	42
III.5. SECHAGE ET TRAITEMENT THERMIQUE.....	43
III.5.1. Séchage.....	43
III.5.2. Traitement thermique.....	44
III.6. ELABORATION DES FILMS MINCES DE TiO_2	44
III.7. ELABORATION DES FILMS MINCES DE SiO_2	45
III.8. ÉLABORATION DE FILMS MINCES DE TiO_2 - SiO_2	46
III.9. DESCRIPTION DES TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS.....	48
III.9.1. Diffraction des rayons X.....	48
III.9.2. La spectroscopie Raman.....	49
III.9.3. Spectroscopie infrarouge.....	50
III.9.4. Microscopie à force atomique.....	51
III.9.5. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	53
III.9.6. Spectroscopie UV-Visible.....	53
III.9.7. Ellipsométrie spectroscopique.....	54

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés :

- Premièrement à l'élaboration des films minces à base de TiO_2 , SiO_2 , ainsi que les films minces mixtes TiO_2/SiO_2 par méthode sol-gel en utilisant le procédé du dip-coating. La caractérisation et l'application de ces films réalisés, vont être abordées dans les chapitres suivants ;
- La deuxième partie de ce chapitre expose les instruments utilisés pour la caractérisation des propriétés structurales, optiques et morphologiques de nos films réalisés.

Les couches minces réalisées par cette technique, présentent généralement des propriétés optiques excellentes, ce qui permet de les utiliser comme films anti-reflets, dans la fabrication des cellules solaires etc...

Dans notre cas l'élaboration de ces films minces va servir à la fabrication d'un filtre optique coloré en utilisant le procédé photocatalytique.

III.2. Préparation de la solution de TiO_2

Dans cette étude, nous utilisons comme alkoxyde de titane, l'isopropoxyde de Titane 97% (de formule chimique $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$). Le sol de l'oxyde de titane TiO_2 est élaboré à partir de 6.4 ml d'isopropoxyde de Titane, dilué dans 18.6 ml d'isopropanol $CH_3CHOHCH_3$. Le mélange de ces deux composés est agité pendant dix minutes et la stabilisation de l'isopropoxyde de titane se fait par complexation en ajoutant 20.6 ml d'acide acétique CH_3COOH . La solution obtenue est agitée une deuxième fois durant dix minutes et pour qu'elle soit moins visqueuse, on lui rajoute 48 ml de méthanol (CH_3OH). Le méthanol a l'avantage d'offrir une bonne mouillabilité des substrats et il s'élimine rapidement par évaporation. Le mélange préparé devient transparent et moins visqueux en l'agitant pendant deux heures. Cette solution finale obtenue de TiO_2 doit être filtrée avant qu'elle soit mise dans un vase clos à une température ambiante. Ce sol peut rester stable jusqu'à six mois [137].

La réussite de cette préparation va nous permettre de réaliser de bons films minces déposés sur des substrats en verre.

III.3. Description de la méthode dip-coating

Nos films minces de TiO_2 , ont été réalisés à l'aide d'un dispositif de type « dip-coating » se trouvant au sein du laboratoire de Physique ENMC, université Sétif 1. La figure III.1 illustre une photographie de ce dispositif.

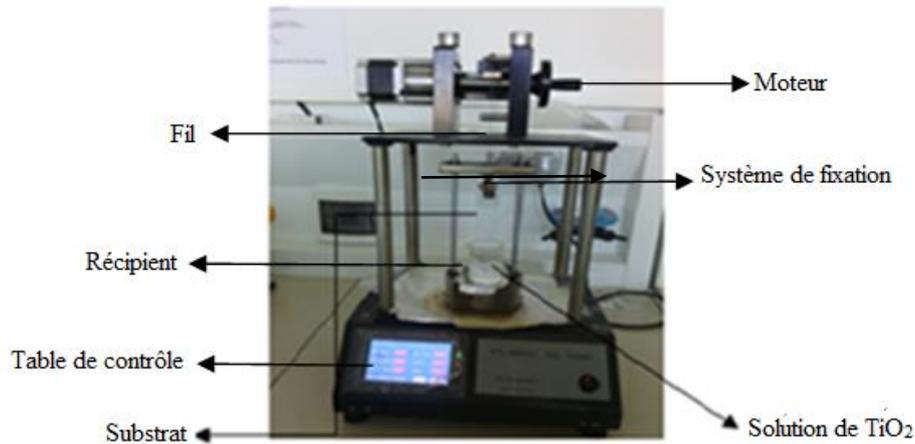


Figure III. 1: Une photographie du dispositif dip-coating

La méthode du dip-coating ou trempage-retrait, permet de déposer sur substrat un film mince homogène et transparent ayant une épaisseur très faible. La réalisation de ces films a été faite selon les étapes décrites par la figure III.2.

La première et deuxième étape, décrivent le trempage du substrat dans le sol à une vitesse constante puis son retrait également à une vitesse constante. Le substrat en mouvement entraîne avec lui une partie de la solution dans laquelle les molécules des précurseurs sont diluées. La troisième étape montre les molécules concentrées à la surface du substrat par effet de drainage gravitationnel et aussi par l'effet de l'évaporation des solvants au contact de l'air.

La dernière étape montre l'augmentation de la cinétique du processus de polymérisation, ce qui donne un dépôt en surface sous forme d'un réseau tridimensionnel. La densification complète du film déposé doit être effectuée en faisant un séchage puis un traitement thermique.

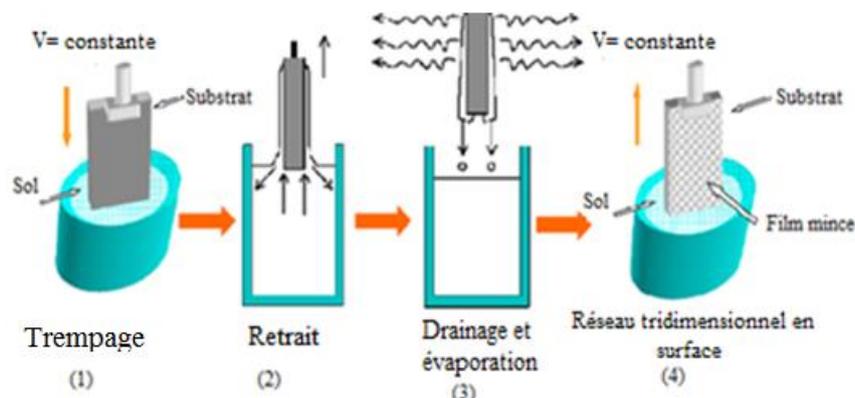


Figure III. 2: Les différentes étapes pour l'obtention d'un dépôt par trempage-retrait [79].

La connaissance et le contrôle des épaisseurs des couches minces déposées sur substrat, sont très importants pour l'obtention des propriétés optiques excellentes.

L'épaisseur du dépôt par ce procédé dépend de six paramètres : la viscosité du sol, la pression, la force de tirage, la force de gravitation, la résultante des forces de tension superficielle et le gradient de tension de surface. Lorsque la viscosité du liquide, notée η , et v_0 la vitesse de tirage du substrat sont assez importantes pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur du film déposé, notée h , est estimée par la relation :

$$h = c \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}} \quad (\text{III.1})$$

où ρ est la densité, g la constante de gravité et c une constante égale à 0.8 pour les liquides considérés comme newtoniens. Lorsque la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), la relation (III.1) est modifiée afin de tenir compte de la tension de surface γ_{LV} , on obtient alors:

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

Cependant, les équations (III.1) et (III.2) utilisées pour remonter à l'épaisseur des films ne prennent pas en compte des paramètres particuliers tels que l'adhésion du substrat ou l'évaporation du solvant durant le processus qui se révèle être non négligeable [79].

Quoi qu'il en soit, l'épaisseur du film déposée « e » est proportionnelle à la viscosité du sol ainsi qu'à la vitesse de retrait du substrat : $h \propto \eta^n \times V_r^m$

Au lieu de jouer sur les paramètres de la viscosité et la vitesse de retrait, il y a une autre façon d'accroître l'épaisseur du film déposé; c'est de réaliser des multicouches en effectuant plusieurs cycles de trempage-retrait-séchage et traitement thermique.

L'obtention d'un dépôt final homogène avec une adhérence optimale, nécessite un traitement thermique entre chaque couche déposée.

Un des paramètres importants à prendre en considération, c'est la qualité du substrat.

III.4. Description et nettoyage du substrat

Il est bien connu que la nature et l'état de la surface du substrat conditionnent la microstructure et la qualité du dépôt. Cependant, le substrat ne doit pas contaminer le film, mais assurer une bonne adhérence des dépôts et supporter le traitement thermique nécessaire à la cristallisation du film.

Les substrats utilisés dans le cadre de ce travail sont des lames de verre de microscope. La température de transition vitreuse pour ces lames est $T_g = 650^\circ\text{C}$. Afin d'éviter le problème de dilation ou déformation du substrat, la température de recuit doit être inférieure à la température de transition.

Les lames utilisées sont rectangulaires de format 26x15 mm et d'épaisseur d'environ 1mm.

Afin de garantir une bonne analyse de l'évolution structurale des couches minces déposées de TiO_2 et $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, nous avons utilisé le même substrat en verre. Ce substrat a été choisi pour sa grande planéité, sa très bonne transmittance de la lumière, son indice de réfraction qui est plus petit que celui de la couche déposée (cette condition nous mène à de bonnes propriétés optiques guidantes) et enfin sa disponibilité au sein du laboratoire ainsi que son prix abordable.

Pour garantir un dépôt avec adhérence parfaite au substrat, il faut que:

- Les deux faces du substrat ne présentent aucune rayure ni effet néfaste d'aspérité;
- Les traces de graisse et de poussière s'éliminent définitivement de la lame de verre.

Pour ce faire chaque lame doit recevoir un protocole de nettoyage systématique avant de l'immerger dans le sol préalablement afin d'éliminer toute impureté.

Le protocole de nettoyage est le suivant :

- Nettoyage dans un bain d'acétone soumis à des ultra-sons pendant 5 min à la température ambiante ;
- Rinçage avec de l'eau distillée ;
- Nettoyage avec le méthanol ;
- Un autre rinçage avec de l'eau distillée
- Séchage du substrat dans un four tubulaire à 50°C .

Une fois le nettoyage terminé le substrat est mis en place sur le porte-échantillon (voir figure III.1) pour être immergé ensuite dans la solution déjà préparée.

III.5. Séchage et traitement thermique

III.5.1. Séchage

Le séchage s'effectue à une basse température, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant résiduel par diffusion à travers les pores. La structure du film déposé après séchage est amorphe. Comme les différentes applications technologiques demandent une structure cristalline, alors il faut subir à ces couches minces un traitement thermique approprié [48].

III.5.2. Traitement thermique

Le traitement thermique ou recuit, permet d'une part l'élimination des espaces organiques résiduels après séchage, et d'autre part la densification du matériau par cristallisation. C'est uniquement après recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300°C et 1400 °C [138].

La figure ci-dessous représente les deux étapes nécessaires à la densification du matériau du dépôt. Ces deux opérations sont nécessaires à l'obtention des couches minces de bonne qualité et changent les propriétés structurales des matériaux utilisés.

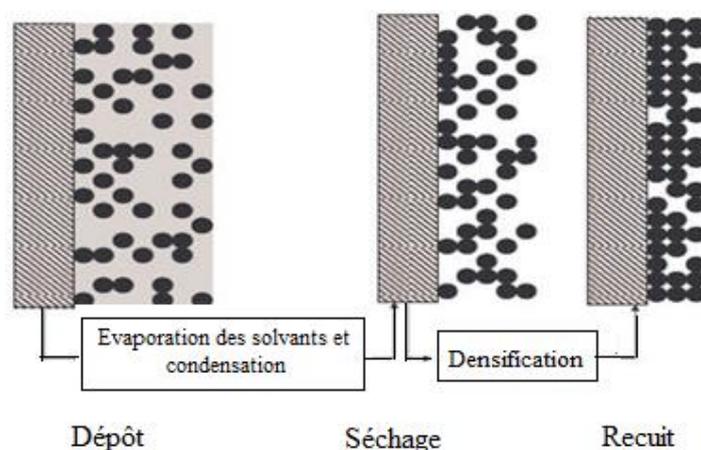


Figure III. 3: Influence du séchage et du traitement thermique sur la porosité des couches minces [79].

III.6. Elaboration des films minces de TiO_2

Pour suivre la croissance de l'épaisseur, on a élaboré des dépôts de films minces avec une, deux, trois, cinq, dix et quinze couches sur substrat en verre. Après chaque trempage, le film déposé est suivi d'une opération de séchage pendant 10min à $T=100^\circ\text{C}$. Une fois le séchage terminé, les six types d'échantillons sont recuits à 400°C durant 2 heures.

Une deuxième préparation a été faite en poursuivant l'influence du temps de recuit sur les propriétés structurales et optiques des films minces élaborés de TiO_2 . Les échantillons sont recuits à 400°C pendant des temps variables de 15min, 20min 30min, 1h, 2h, 3h et 4h.

Le traitement thermique a été fait dans un four tubulaire appartenant au Laboratoire *ENMC*, département physique. Université Ferhat Abbas, Sétif1. L'organigramme ci-dessous schématise les différentes étapes de fabrication des couches minces d'oxyde de titane. Le film mince final est une multicouche.

La question qui se pose: quels seront l'état et le comportement des interfaces des différentes couches?

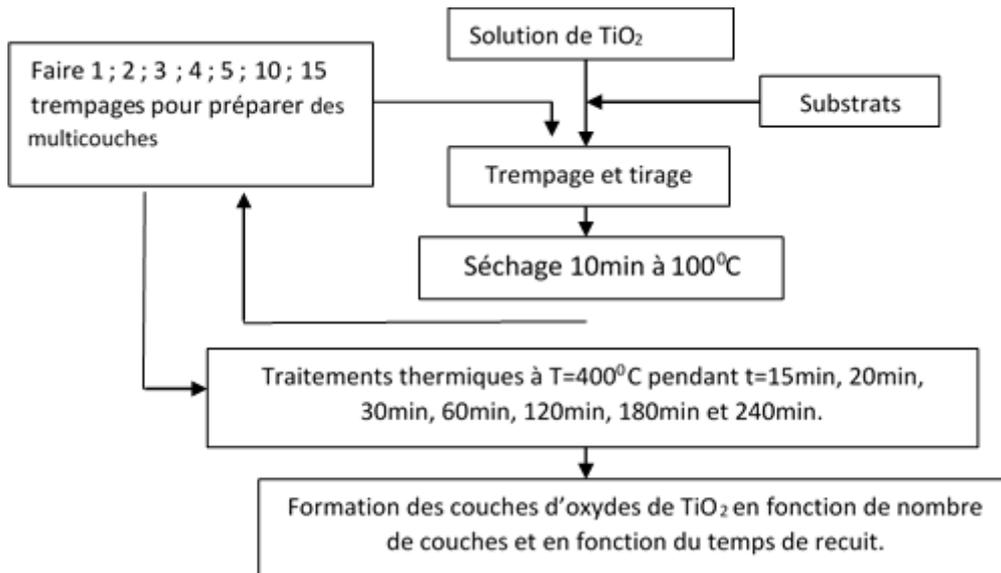


Figure III. 4: Organigramme de différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde de titane.

III.7. Elaboration des films minces de SiO₂

La solution de SiO₂ est préparée à partir d'un alkoxyde de silicium, qui est le tetra-ethyl-ortho-silicate (TEOS) de formule chimique Si(OC₂H₅)₄. Le sol de l'oxyde de silicium SiO₂ passe par trois étapes (réf 116):

- Premièrement, on dilue 12.25 ml de TEOS dans 1.8 ml d'eau distillée, le mélange est ensuite agité pendant 15 minutes à une température de 80°C ;
- Deuxièmement, on ajoute 14.75 ml d'éthanol (C₂H₅OH), puis agite une deuxième fois durant dix minutes ;
- L'étape finale consiste à rajouter quelque goutte d' HCl dans la solution (pour obtenir un sol moins visqueux) et en l'agitant pendant deux heures. Cette hydrolyse est réalisée grâce à l'humidité de l'air du laboratoire et l'agitation magnétique continue à une température de 80°. La solution obtenue est transparente et légèrement visqueuse. Elle reste stable plus d'une semaine, en la stockant dans un vase clos à une température ambiante.

Le dépôt des couches minces d'oxyde de silicium sur des substrats en verre par voie sol-gel est réalisé de la même manière que celle du TiO₂. On a réalisé des films minces SiO₂ en déposant sur le substrat de verre une, deux, trois, quatre et cinq couches. Entre chaque immersion, l'échantillon doit subir un séchage à une température de 50°C pendant 10min. Les échantillons préparés sont recuits ensuite à une température de 400°C durant 2h. L'organigramme ci-dessous résume les différentes étapes de fabrication des couches minces d'oxyde de silicium.

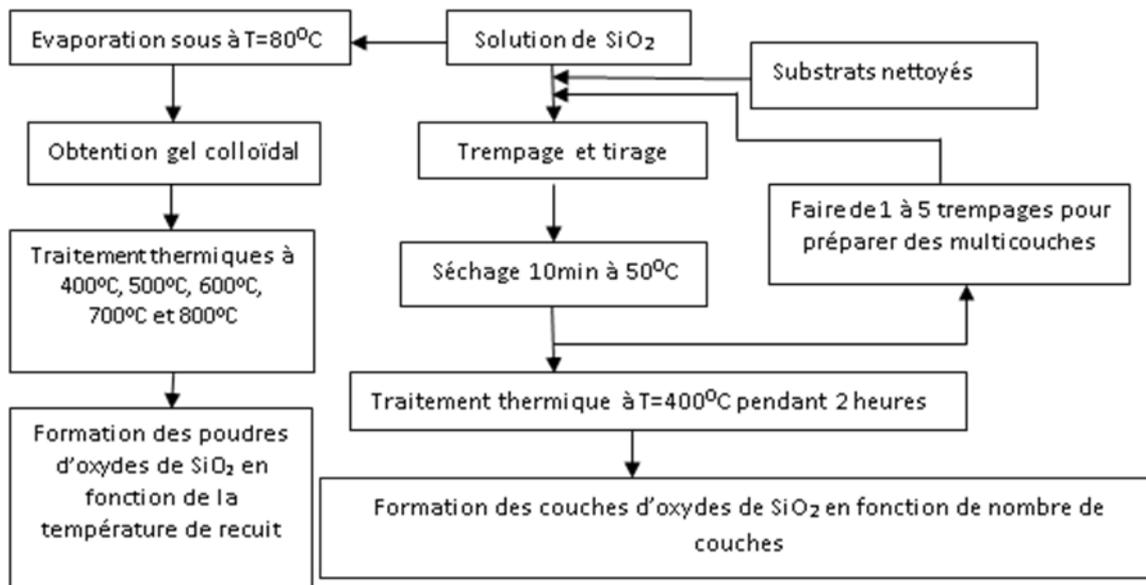


Figure III. 5: Organigramme de différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde de silicium.

Nous avons transformé la solution de SiO_2 en poudre dans le but est de suivre sa cristallisation parce que l'analyse des échantillons de SiO_2 élaborés, ne permet pas de suivre la naissance de sa phase cristalline puisque la cristallisation de SiO_2 commence à une température supérieure à 600°C et le substrat utilisé (le verre) a une température de transition vitreuse $T_g = 650^\circ\text{C}$.

III.8. Élaboration de films minces de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

La réalisation des films composites, a été faite à partir des mélanges mixtes composés d'une solution de TiO_2 et des pourcentages allant de 5% à 30% avec un pas de 5% d'une solution de SiO_2 .

Les sols de silice étudiés dans ce travail ont été formulés dans le but de faire varier leur réactivité et ainsi modifier la structure des chaînes Si-O-Si constituant le réseau de silice. Ces modifications peuvent à leur tour influencer les propriétés physico-chimiques et morphologiques des dépôts composites issus de différents sols. L'organigramme ci-dessous résume les différentes étapes d'élaboration des couches minces composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

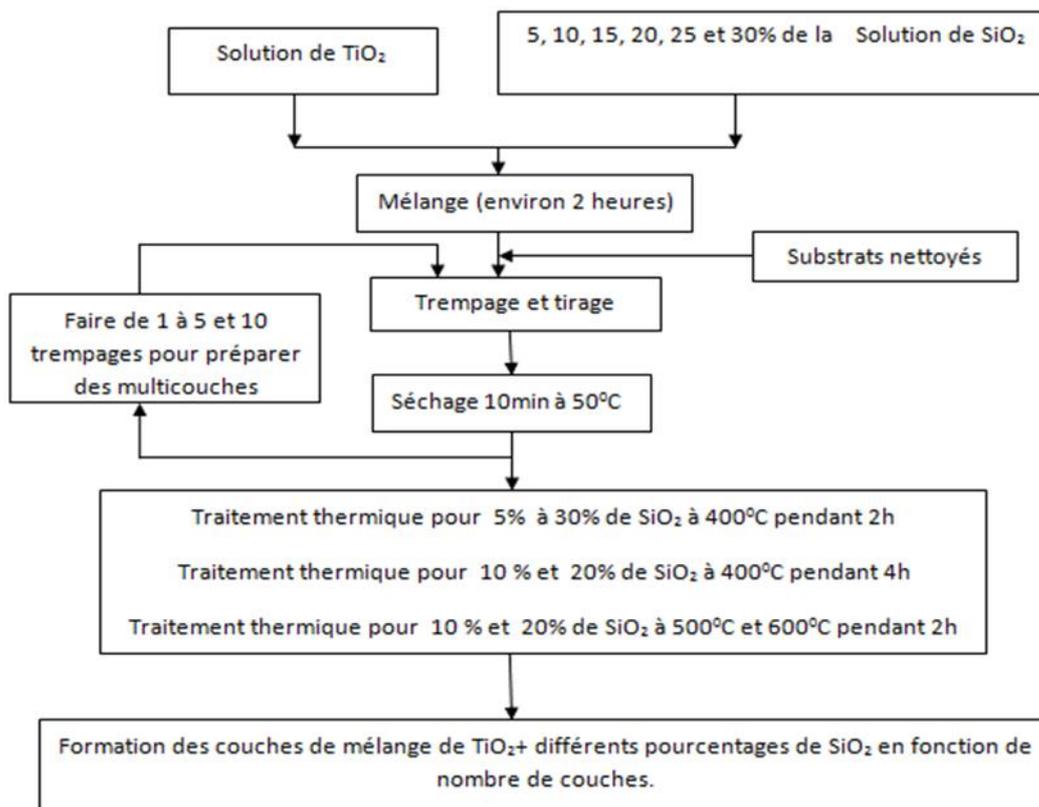


Figure III. 6 : Organigramme de différentes étapes de préparation des couches minces composites TiO₂ - SiO₂.

Des films purs de TiO₂ et SiO₂ ont également été déposés en tant que références à partir des solutions pures de TiO₂ et de SiO₂ respectivement, et recuits pendant 2 heures à 400°C. Par la suite, les films minces composites seront nommés par rapport à la composition du sol mixte dont ils sont issus.

Des films alternatifs des couches minces de TiO₂ et SiO₂ sont aussi réalisés pour faire une comparaison avec les couches composites de TiO₂-SiO₂. La figure ci-dessous représente un organigramme résumant les différentes étapes de fabrication des couches minces alternatives de TiO₂ et SiO₂.

L'analyse des échantillons élaborés, va nous permettre de suivre la naissance de la phase anatase, sa croissance cristalline etc....

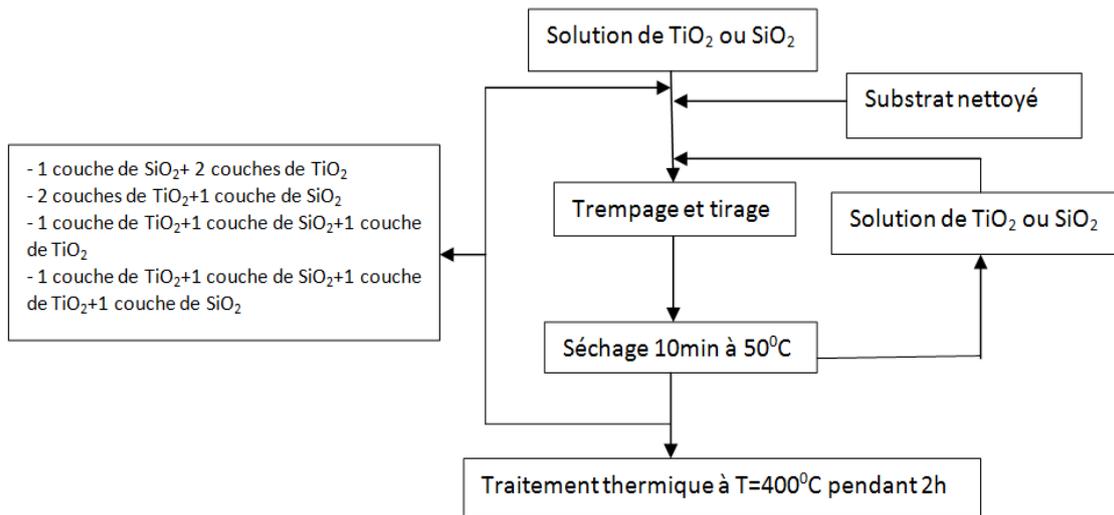


Figure III. 7: Organigramme résume les différentes étapes de fabrication des couches minces alternatives de TiO₂ et SiO₂.

III.9. Description des techniques de caractérisations

III.9.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics de diffraction et les intensités des faisceaux diffractés permettent l'identification des phases présentes, la mesure des contraintes résiduelles, le paramètre de maille et la taille des grains.

La diffractométrie de rayons X est basée sur la diffraction des rayons X par la matière cristalline.

Les corps cristallins sont représentés comme des assemblages de plans réticulaires parallèles dont les indices de Miller sont hkl et la distance interplanaire d_{hkl} . Du fait de la périodicité de leur structure interne, lorsqu'un faisceau de rayons X parallèle et monochromatique de longueur d'onde λ frappe les plans hkl sous un certain angle d'incidence θ_{hkl} , il y a diffraction du faisceau [139].

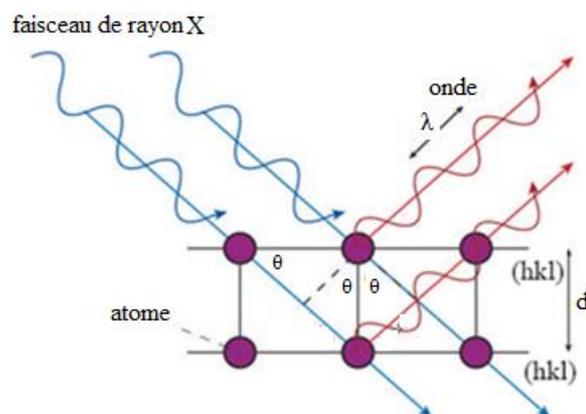


Figure III. 8: Montre le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l [88].

Pour que les faisceaux réfléchis émergent en un mono-faisceau détectable, les conditions de diffraction à respecter sont données par la relation de Bragg qui relie l'espacement entre les plans cristallographiques (d_{hkl}) à l'angle d'incidence [139].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (\text{III.3})$$

où d : distance inter-réticulaire, θ : angle de Bragg, n : ordre de diffraction et λ : longueur d'onde des rayons X.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre XPERT-PRO de l'université de Constantine. Le balayage a été fait pas à pas, entre 10° et 70° . Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés avec une anticathode de cuivre ($I = 30 \text{ mA}$ et $V = 40 \text{ KV}$), en utilisant la radiation $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

L'identification des phases et des structures cristallines de l'échantillon peut être effectuée par simple comparaison des spectres enregistrés avec les bases de données des fiches ASTM

III.9.2. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière : lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 une partie de la lumière est absorbée et l'autre partie est diffusée soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou Rayleigh, ou avec une fréquence différente c'est la diffusion Raman.

- Si $\nu_{\text{diffusion}} < \nu_0$ on a la diffusion Raman Stokes,
- Si $\nu_{\text{diffusion}} > \nu_0$ on a la diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible.

La figure III.9 illustre de manière schématique les transitions d'énergie de diffusions Rayleigh et Raman Stokes et anti-Stokes. Un relevé de l'intensité de la lumière dispersée par rapport à la différence d'énergie (ou décalage) fournit un spectre Raman. Chaque pic correspond à un décalage Raman de l'énergie de lumière incidente $h\nu_0$.

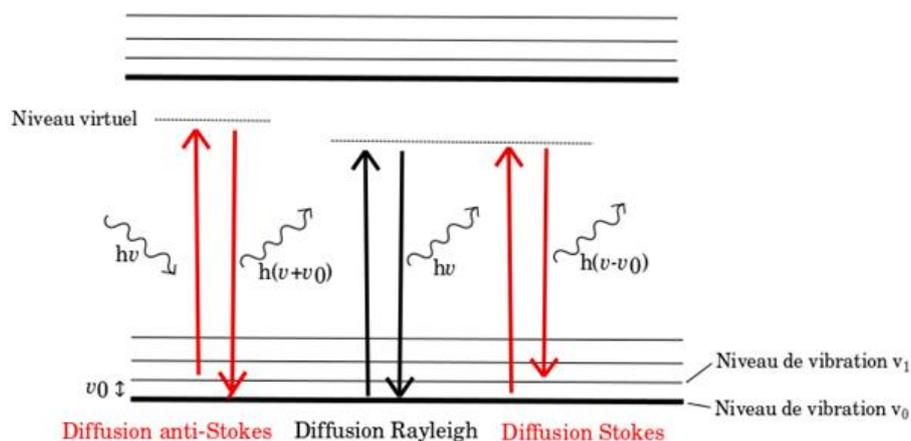


Figure III. 9: Représentation schématique des processus de diffusions Rayleigh et Raman Stokes et anti-Stokes [140].

La spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergie vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés: nature et environnement des atomes, distances interatomiques, symétrie, constantes de force, structures cristallines....

Les spectres Raman étudiés ont été mesurés avec un système microRaman (LabRAM HR-800) de l'université de Constantine. La diffusion Raman a été induite par un laser Nd: YAG dans la deuxième harmonique ($\lambda = 532$ nm) avec une puissance laser maximale de 60 mW sur l'échantillon. Une lentille 50x a été utilisée pour focaliser le faisceau laser sur la surface de l'échantillon et pour collecter la lumière diffusée, 100 acquisitions ont été calculées en moyenne avec un temps d'exposition de 5 secondes chacune.

III.9.3. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des liaisons moléculaires. En effet, la position des bandes d'absorption est directement liée à la force de liaison entre les noyaux atomiques. Et comme la plupart des fréquences de vibration moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à l'une des fréquences de la molécule. En plus de sa rapidité d'exécution, cette méthode de caractérisation est relativement sensible et non destructrice. Elle est surtout utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels dans une solution ou un matériau solide donné. En outre, elle permet d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale du matériau [141].

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

Les analyses d'infrarouge ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type GENESIS II DTGS de l'université de Sétif, dont la gamme spectrale est dans l'intervalle $[400\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}]$. Le traitement des spectres est réalisé à l'aide du logiciel EZ-OMNIC.

III.9.4. Microscopie à force atomique

Cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles de la topographie de surface, comme elle permet d'étudier aussi d'autres phénomènes à l'échelle nanométrique indépendamment de la nature des échantillons (biologiques, organiques, minérales, oxydes), mais à condition que ces surfaces soient relativement fixes au cours de l'analyse.

La figure (III.10) montre le schéma de principe de l'AFM (Atomic Force Microscopy) . L'échantillon est fixé sur un dispositif composé de céramiques piézoélectriques permettant des déplacements dans les trois directions de l'espace XYZ avec une précision de l'ordre du dixième d'angström. La sonde de l'AFM est une pointe ultra-fine, idéalement de dimension atomique, intégrée à l'extrémité d'un micro-levier flexible (cantilever) et sensible à des forces plus faibles que les forces interatomiques. La mesure de la position de l'échantillon selon l'altitude Z en fonction des coordonnées XY permet de reconstituer la topographie de la surface étudiée.

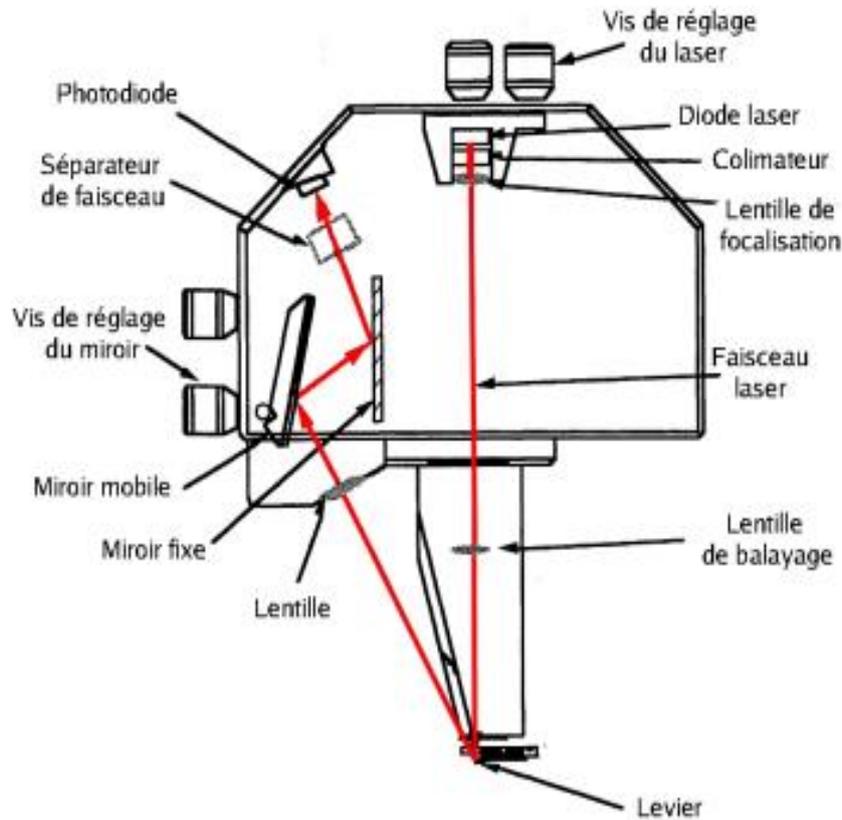


Figure III. 10: Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM) [142].

La morphologie de surface des couches élaborées est analysée à l'aide d'un microscope à force atomique (PACIFIC NANOTECHNOLOGY) du laboratoire d'Optique Appliquée Université de Sétif. Les mesures AFM sont collectées en mode 'Tapping' à l'aide d'une pointe en nitrure de silicium d'un rayon de courbure d'environ 20nm.

Les observations AFM permettent de déterminer la rugosité des surfaces, laquelle s'exprime notamment par la rugosité R_{ms} (Root Mean Square) dont le calcul s'effectue à l'aide de l'équation suivante :

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Z_i - Z_m)^2}{n - 1}} \quad (\text{III.4})$$

avec Z_m est la valeur moyenne des hauteurs sur la surface analysée, Z_i est la valeur courante de la hauteur et n représente le nombre de points de mesures.

III.9.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Ce microscope permet d'observer la topographie de surface d'échantillons ; de visualiser les échantillons en trois dimensions. Il donne des informations sur les relations entre les différentes structures [143]. La figure (III.11) présente le schéma de principe d'un MEB.

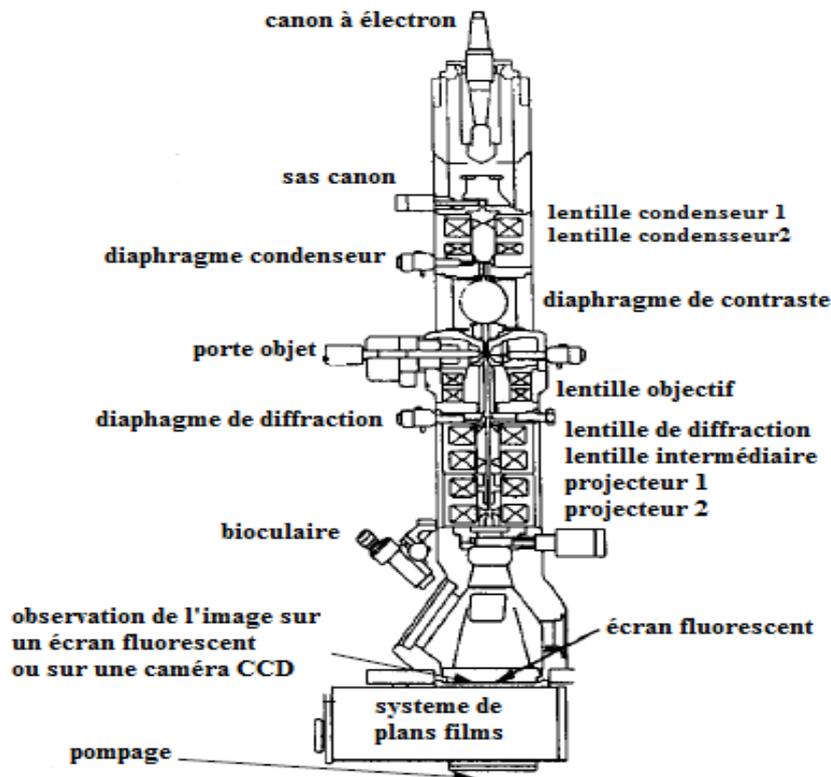


Figure III. 11: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB) [144].

Ce microscope électronique à balayage est équipé principalement par : une colonne, un ensemble électronique et un système d'analyse et de traitement des données. Les images de nos échantillons sont obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Philips XL30, de l'université Sétif 1.

III.9.6. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse optique non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique.

Le principe de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur mobile permet de sélectionner une longueur d'onde unique et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission.

Les courbes expérimentales de transmission et d'absorption sont enregistrées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible *SHUMAZU (UV310IPC)* à double faisceau sur la gamme de longueur d'onde allant de 290 jusqu'à 900 nm. Le spectrophotomètre est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel UVPC. La spectroscopie UV-visible nous permet de mesurer l'évolution de la transmittance (T) ou l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde.

avec :

$$T = I/I_0 \quad (\text{III.5})$$

$$A = \log I_0/I = -\log T \quad (\text{III.6})$$

où I_0 est l'intensité lumineuse incidente et I est l'intensité mesurée après la traversée du film.

A partir des courbes relevées de ce spectrophotomètre, nous pouvons calculer l'épaisseur de nos films minces réalisés. D'autres caractéristiques peuvent être déduites telles que : le taux d'absorption, la valeur du gap ainsi que l'indice de réfraction du matériau utilisé [141].

III.9.7. Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est un outil de caractérisation optique qui permet l'évaluation des propriétés optiques des couches minces. L'ellipsométrie utilise la variation de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface. On désigne respectivement par "p" et "s", les composantes du champ électrique parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence (figure III.12). La mesure donne le rapport complexe suivant:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\psi) * e^{j\Delta} \quad (\text{III.7})$$

Les coefficients r_p et r_s sont appelés les coefficients de Fresnel. ψ et Δ sont appelés les angles ellipsométriques où $\tan(\psi)$ et Δ sont respectivement le module et la phase du rapport ρ . Ces deux grandeurs sont obtenues lors de la mesure ellipsométrique.

La détermination du rapport ρ permet, avec un modèle approprié, de remonter aux constantes optiques du matériau [145].

Les mesures de l'ellipsométrie sont effectuées par un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase UV-visible. Les mesures sont réalisées dans l'intervalle 250-800nm sous trois angles différents de réflexion; 50° , 55° et 60° à une température ambiante.

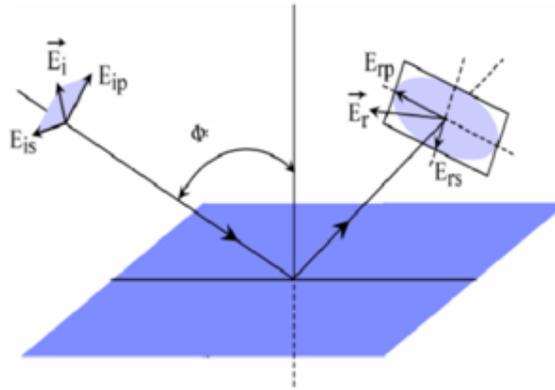


Figure III. 12: Schéma montrant la variation de l'état de polarisation de la lumière avant et après réflexion.

Les couches minces de TiO_2 réalisés préalablement ont été analysées avec toutes ces techniques. Les résultats obtenus ont été optimisés afin de réaliser un filtre optique coloré à partir du processus photocatalytique.

Chapitre IV : Adsorption du colorant de Bleu de Méthylène à la surface de TiO₂

Chapitre 4

Caractérisation du TiO₂ élaboré par voie sol-gel et ses effets d'adsorption en présence du Bleu de Méthylène

Sommaire

IV.1. INTRODUCTION.....	58
IV.2. PROPRIETES STRUCTURALES.....	58
IV.2.1. Caractérisation des couches minces de TiO ₂ par spectroscopie de rayons X (DRX)	58
IV.2.1.1. Effet du traitement thermique sur les spectres DRX.....	58
IV.2.1.2. Effet du nombre de couches sur les spectres DRX	60
IV.2.2. Caractérisation des films minces de TiO ₂ par spectroscopie Raman.....	63
IV.2.3. Spectre Infrarouge	65
IV.3. IMAGERIE MICROSCOPIQUE.....	67
IV.3.1. Surface morphologie des couches minces de TiO ₂	67
IV.3.2. Observation de l'état de surface des films TiO ₂ par MEB	70
IV.4. PROPRIETES OPTIQUES.....	71
IV.4.1. Analyse des spectres UV-Visible.....	71
IV.4.2. Détermination de l'indice de réfraction et l'épaisseur.....	73
IV.4.3. Calcul de la porosité (p).....	74
IV.4.4. Détermination du gap optique	75
IV.4.5. Mesure par l'ellipsométrie	76
IV.5. TEST PHOTOCATALYTIQUE DE FILMS DE TIO ₂	79
IV.5.1. Spectre d'absorption du colorant « bleu de méthylène »	79
IV.5.2. Adsorption du Bleu de méthylène « BM » sur les couches de TiO ₂	79
IV.5.3. Dispositif de caractérisation photocatalytique	80
IV.5.4. Évolution d'adsorption du Bleu de méthylène sur les couches de TiO ₂	80
IV.5.4.1. La variation du taux d'absorbance du colorant adsorbé en fonction du temps de recuit des échantillons de TiO ₂	80
IV.5.4.2. Variation du taux d'absorbance en fonction de l'épaisseur de couches de TiO ₂	81
IV.5.4.3. Pénétration du colorant dans la couche de TiO ₂	83
IV.5.4.4. Variation du taux d'absorbance en fonction du temps d'exposition	83

IV.1. Introduction

Les films minces de TiO_2 élaborés par voie sol-gel selon les protocoles exposés dans le chapitre III, ont été caractérisés par plusieurs techniques décrites dans le même chapitre.

Les caractérisations faites sont destinées :

- Premièrement à suivre l'évolution de la phase cristalline, la morphologie des cristallites ainsi que les propriétés optiques de nos dépôts de dioxyde de titane en fonction de la température de recuit et le nombre de couches déposées sur substrat ;
- Deuxièmement à l'optimisation de l'activité photocatalytique du TiO_2 en présence d'un colorant qui est dans notre cas le bleu de méthylène. Cette optimisation a été faite en mettant en place un dispositif expérimental permettant le contrôle de plusieurs paramètres tels que : le nombre de couches, le temps de recuit, le temps d'irradiation du rayonnement UV et enfin le taux de concentration du colorant.

IV.2. Propriétés structurales

Les propriétés structurales des films minces de TiO_2 élaborés par méthode sol-gel en fonction du temps de recuit et en fonction du nombre de trempage, vont être déterminées grâce à la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman.

IV.2.1. Caractérisation des couches minces de TiO_2 par spectroscopie de rayons X (DRX)

Pour caractériser la présence de la structure cristalline de l'anatase pour les différents films de TiO_2 , nous avons utilisé la méthode de la diffraction des rayons X (DRX). Les spectres résultants du DRX nous renseignent sur la phase cristallographique de l'oxyde de titane l'orientation cristalline préférentielle et enfin la taille des grains des cristallites formés.

IV.2.1.1. Effet du traitement thermique sur les spectres DRX

La figure IV.1 illustre l'évolution des profils des spectres DRX des échantillons élaborés avec un empilement de dix couches minces déposées sur substrat de verre (voir chapitre III) soumis à une température de recuit à 400°C à des temps de recuit croissants.

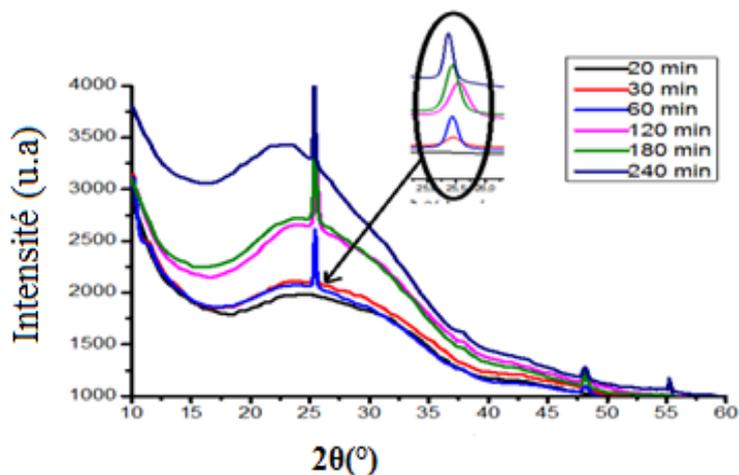


Figure IV. 1: Evolution des Spectres de rayons X des échantillons de TiO_2 formés avec dix couches déposées sur verre soumis à 400°C pendant des temps de recuit croissants.

Le diffractogramme relatif au traitement thermique de 400°C durant un temps de 20min ne révèle aucun pic de diffraction ; ceci permet de dire que film est encore amorphe.

A partir d'un temps de recuit de 30min, on soupçonne la naissance d'un pic très large avec une très faible intensité au alentour de $2\theta = 25,27^\circ$; ceci indique que la taille des cristallites est très faible, donc la phase anatase n'est pas encore atteinte.

Sur le diffractogramme de échantillon soumis à un temps de recuit de 60min, on voit d'une part l'augmentation de l'intensité avec la diminution de la largeur à mi-hauteur du pic à $2\theta = 25,27^\circ$ et d'autre part l'apparition de deux autres pics avec des intensités faibles aux alentours de $37,04^\circ$ et $48,2^\circ$.

La phase anatase est donc présence à la position du pic le plus intense, c'est à dire correspond aux paramètres hkl (101). Le pic à $48,2^\circ$ correspond aux paramètres hkl (200) montre que la structure cristalline est de forme tétragonale.

La figure IV.1 montre aussi qu'au fur et à mesure que le temps de recuit croit, le pic à $2\theta = 25,27^\circ$ s'intensifie et devient plus étroit. Ce pic particulier nous permet la mesure des diamètres des cristallites formés.

La croissance du temps de recuit entraîne une variation des propriétés structurales des films de TiO_2 . La cause de cette variation est due à l'élimination totale des composés organiques et aussi les changements dans les liaisons Ti-O. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux d'Ivanda et ses collaborateurs [169].

IV.2.1.2. Effet du nombre de couches sur les spectres DRX

Un autre paramètre a été pris en compte pour voir son effet sur les spectres des rayons X; c'est celui de l'épaisseur. La croissance de cette dernière a été réalisée en déposant une, deux trois, quatre et cinq couches sur un substrat de verre par moyen de trempage dans le sol préparé selon le protocole décrit dans le chapitre III. Chaque échantillon est suivi d'une opération de séchage de 10min à 100°C, puis une étape de recuit à une température de 400°C durant 2h.

La figure IV.2 montre l'évolution des profils des spectres DRX des échantillons élaborés de TiO₂ en fonction du nombre de couches déposées sur substrat en verre.

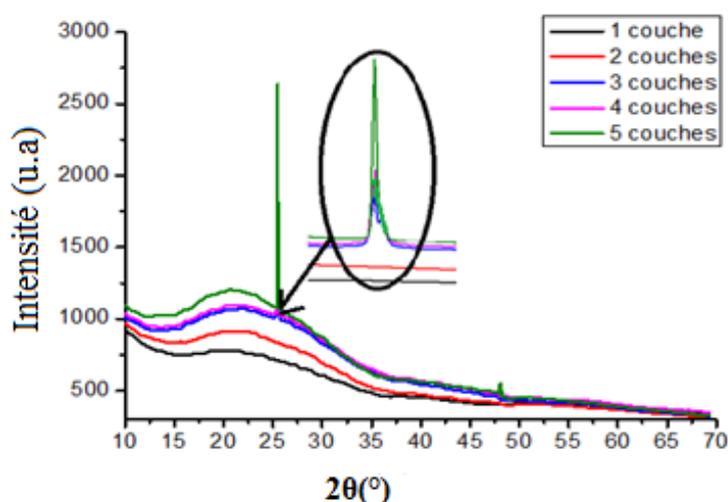


Figure IV. 2: Influence du nombre de couches de TiO₂ sur les spectres des rayons X : Echantillons recuits à 400° sous air pendant 2h

L'analyse de ces spectres montre l'absence de la phase cristalline de l'oxyde de titane pour les échantillons d'une et deux couches. L'aspect amorphe de la phase TiO₂ peut être dû à la faible épaisseur de la couche mince.

Sur le diffractogramme de l'échantillon à trois couches, on remarque la naissance d'un pic centrée autour de 25,4°(2θ), avec une large bande et de faible intensité. La bande de ce pic devient de plus en plus étroite et plus intense quand le nombre de couches atteint cinq. Avec ce même nombre de couches, on voit apparaître un petit pic au alentour de 48,1°(2θ).

On peut dire que quand le nombre de couches de TiO₂ déposées sur substrat augmente, les pics de diffraction voient une meilleure définition et une croissance de leur intensité ; ceci nous renseigne sur l'importance du taux de cristallinité. Les résultats trouvés, sont en bon accord avec ceux d'Ivanda et ses collaborateurs [169].

A partir des diffractogrammes trouvés en fonction du temps de recuit ainsi que le nombre de couches déposées, nous avons pu :

- Calculer la taille des cristallites des films réalisés de TiO₂ en utilisant l'équation de Scherrer;
- Déterminer la direction des pics de diffraction.

a) Taille des grains des cristallites

En tenant compte de l'hypothèse que les grains des cristallites ont une forme arrondi, la relation de Scherrer permet la détermination du diamètre moyen D (en nanomètre) à partir de l'expression suivante :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{IV.1})$$

où λ est la longueur d'onde d'excitation ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$), θ est l'angle de diffraction de Bragg et β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.

Les tableaux IV.1 et IV.2, rassemblent les valeurs des tailles des cristallites calculées par l'équation 4.1, en fonction du temps de recuit ainsi que le nombre de couches déposées. Les calculs ont été faits en utilisant le pic principal correspondant à la phase cristalline anatase (101).

Tableau IV.1: Evolution de la taille des grains et l'intensité maximale des pics de diffraction des films minces de TiO₂ élaborés en fonction du temps de recuit

Temps de recuit	30 min	60 min	120 min	180 min	240 min
Taille des grains (nm)	11	24	26	31	53
Intensité maximale (u.a)	131	409	422	590	634

Le tableau ci-dessus montre que l'augmentation du temps de recuit aboutit :

- à un accroissement de la taille des diamètres des cristallines : à 30min, la taille moyenne du grain est de 11nm, par contre à une température de recuit de 240min, la taille du grain dépasse 50nm ;
- à un accroissement de l'intensité maximale des pics de diffraction.

Tableau VI.2: Evolution de la taille des grains et l'intensité maximale des pics de diffraction des films minces de TiO₂ élaborés en fonction du nombre de couches déposées sur substrat.

Nombre de couches	3 couches	4 couches	5 couches
Taille des grains (nm)	19	20	21
Intensité maximale (u.a)	101	459	895

Le tableau ci-dessus montre que l'évolution du nombre de couches induit :

- à un accroissement très faible de la taille des cristallines : pour un échantillon à 3 couches, la taille moyenne du grain est de 19nm, tandis que pour un échantillon à 5 couches le diamètre est de l'ordre de 21nm ;
- à un accroissement de l'intensité des pics de diffraction.

On peut dire que l'effet du temps de recuit est beaucoup plus important sur la croissance de la taille des grains des cristallites de l'anatase que celui de l'effet de l'augmentation du nombre de couches.

b) Direction des pics de diffraction

Les directions des pics de diffraction sont situées dans le même plan que les directions d'incidence et forment le même angle θ avec les plans réticulaires: on dit que les plans réticulaires réfléchissent les R.X.

A partir des diffractogrammes IV.1 et IV.2, nous avons pu déterminer la direction des pics de diffraction ainsi que la distance entre les plans réticulaires « d », en utilisant la formule III.2.

Les tableaux IV.3 et IV.4, rassemblent les grandeurs des directions du pic principal de diffraction ainsi que la distance « d », en fonction du temps de recuit et aussi le nombre de couches déposées.

Tableau IV.3 : Présentation des directions de diffraction et distance entre les plans réticulaires en fonction de l'évolution du temps de recuit

Temps de recuit	30 min	60 min	120 min	180 min	240 min
Position (2 θ)	25.43	25.45 48.08	25.35 48.10	25.5248.15	25.4148.15 55.21
d-spacing [Å]	3.50	3.49 1.89	3.51 1.89	3.48 1.88	3.50 1.88 1.66

Tableau IV.4 : Présentation des directions de diffraction et distance entre les plans réticulaires en fonction de l'évolution du nombre de couches.

Nombre de couches	3couches	4couches	5couches
Position($2\theta^\circ$)	25.34	25.38	25.40
d-spacing [\AA]	3.49	3.48	3.49

On remarque qu'il y a une stabilité des directions des pics de diffraction que ce soit en fonction du temps de recuit ou bien en fonction du nombre de couches ; ceci nous laisse penser que la phase anatase n'a pas changée.

Pour confirmer et compléter les résultats obtenus par DRX, on a utilisé la spectroscopie Raman. Cette spectroscopie va nous quantifier les modes de vibration des cristallites des films minces de TiO_2 élaborés.

IV.2.2. Caractérisation des films minces de TiO_2 par spectroscopie Raman

Les modes de vibration optiques d'un solide cristallin sont caractéristiques de l'environnement chimique et cristallographique des atomes constituant le motif cristallin. Les figures IV.3 et IV.4 montrent la superposition des spectres Raman des échantillons des couches minces de TiO_2 à différent temps de recuit et à différent nombre de couches déposées sur du verre; recuites à 400°C sous air, représentés dans la gamme de 100 à 800 cm^{-1} .

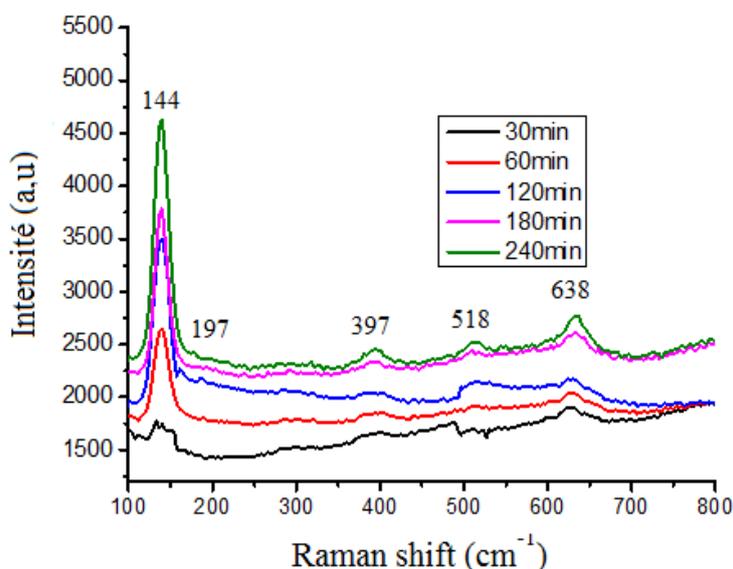


Figure IV. 3: Spectres Raman des couches de TiO_2 déposées sur du verre ; recuites à 400°C sous air pendant des temps de recuit différents.

Les spectres Raman des échantillons des couches minces de TiO₂, recuits à 400°C pendant de différents temps, montrent l'influence du temps de recuit sur la formation de la phase anatase. Ces spectres exhibent les mêmes phénomènes que ceux observés sur les diagrammes des rayons X (voir figure IV.1).

En effet, au temps de recuit de 20 min, nous n'observons aucun pic de Raman correspondant à l'état cristallin. Dans le cas des films recuits à 400°C pendant 30min, nous constatons l'apparition de 2 bandes de vibrations centrées sur 144 cm⁻¹ et 638 cm⁻¹. Ces vibrations sont attribuées à la présence de la phase anatase. Lorsqu'on augmente le temps de recuit; en plus des bandes précédentes, il apparaît d'autres bandes de faible intensités situées à 197 cm⁻¹, 397 cm⁻¹ et 518 cm⁻¹. Cependant, les pics gagnent en résolution et en intensité. Ce constat est le résultat d'une augmentation du taux de cristallinité. Nous pouvons conclure que les résultats de spectroscopie Raman confirment les résultats obtenus par DRX.

La figure IV.4 montre les spectres Raman de TiO₂ à différent nombre de couches déposées sur du verre recuites à 400°C sous air pendant 2 heures, représentées dans la gamme de 100-800 cm⁻¹.

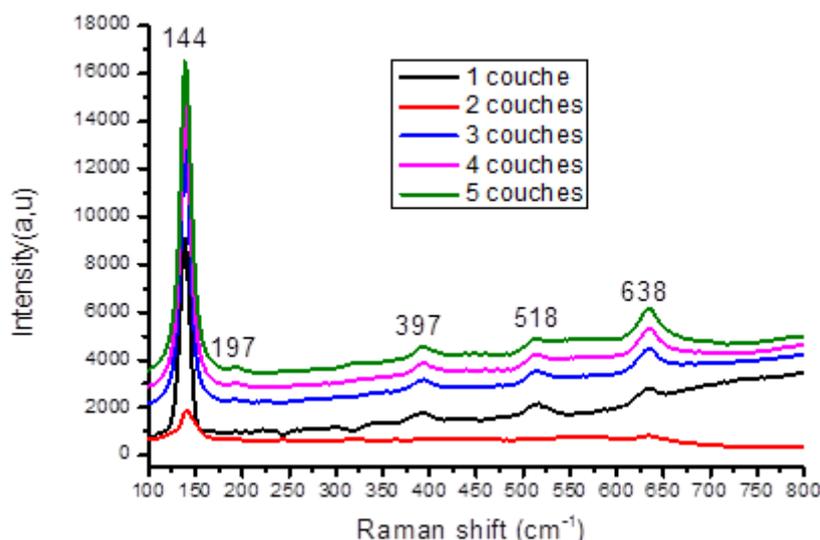


Figure IV. 4: Spectres Raman de TiO₂ de différents nombres de couches déposées sur du verre ; recuites à 400°C sous air pendant 2 heures

L'analyse de ces spectres montre une apparition d'un seul pic pour l'échantillon de monocouche, qui peut être causé par la faible épaisseur de la couche mince. L'intensité de ce pic augmente au fur et à mesure avec l'augmentation du nombre de couches et il y a aussi une apparition d'autres pics. Ces spectres montrent les modes de vibration symétriques: A_{1g}+2B_{1g} +3E_g de la phase anatase tétragonale. Le tableau IV.5 récapitule les fréquences des pics expérimentaux et leur attribution aux différents modes de vibration pour la forme cristalline anatase de TiO₂.

Tableau IV.5: Représente les fréquences de différents pics observés du spectre Raman pour la phase anatase TiO₂.

Mode	Fréquence (cm ⁻¹)	Fréquence (cm ⁻¹) [147]	Fréquence (cm ⁻¹) [148]
E _{g(1)}	144	144	145
E _{g(2)}	197	197	/
B _{1g}	397	399	399
A _{1g} + B _{1g}	518	513+519	519
E _g	638	641	639

Lorsqu'on augmente le nombre de couches (Figure IV.4), l'intensité des pics de l'anatase augmente et aucune bande Raman correspondant à la phase rutile n'est observée. Les modes actifs de la phase rutile sont signalés à 143 (B_{1g}), 447 (E_g), 612 (A_{1g}) et 826 cm⁻¹ (B_{2g}) [149]. Nous remarquons un faible décalage des fréquences de vibration par rapport à d'autres auteurs (tableau IV.5) c'est à cause de l'effet de la pression sur les nanocristaux et de la tension de la surface. Les bandes deviennent de plus en plus intenses et sont mieux définies lorsqu'on augmente l'épaisseur et nous remarquons également l'apparition d'autres bandes, ce qui dénote une augmentation de la cristallinité du matériau et de la taille des grains.

On peut signaler, que le spectre Raman constitue une véritable signature spectrale qui permet de différencier aisément la phase cristalline de TiO₂. Les résultats du Raman complètent ceux des RX, ce qui n'était pas vu par les RX, (une et deux couches) le Raman l'a détecté.

IV.2.3. Spectre Infrarouge

La plupart des fréquences de vibration des liaisons chimiques se trouvent dans le domaine Infrarouge (IR) du rayonnement électromagnétique. Les spectres de transmission pour l'IR sont obtenus par un balayage systématique, le nombre d'onde variant de 400 à 4000 cm⁻¹, et chaque fréquence absorbée caractérise un mode de vibration d'un type de liaison. Nous utiliserons cette propriété pour suivre l'évolution de la liaison Ti – O dans les couches minces, que nous voulons caractériser.

En effet de manière générale le domaine de haute fréquence correspond aux vibrations de l'eau et des molécules organiques, alors que les molécules organométalliques vibrent dans le domaine des basses fréquences. Nous devons donc considérer les basses fréquences, c'est dans la bande spectrale [400–800 cm⁻¹] [150], que nous trouvons les vibrations des liaisons Ti – O.

La figure IV.5 représente les résultats de spectroscopie infrarouge des couches minces de TiO_2 obtenues pour différents temps de recuit (15 min, 20 min, 30 min ; 1h, 2h, 3h et 4h) sous une température de recuit de 400°C .

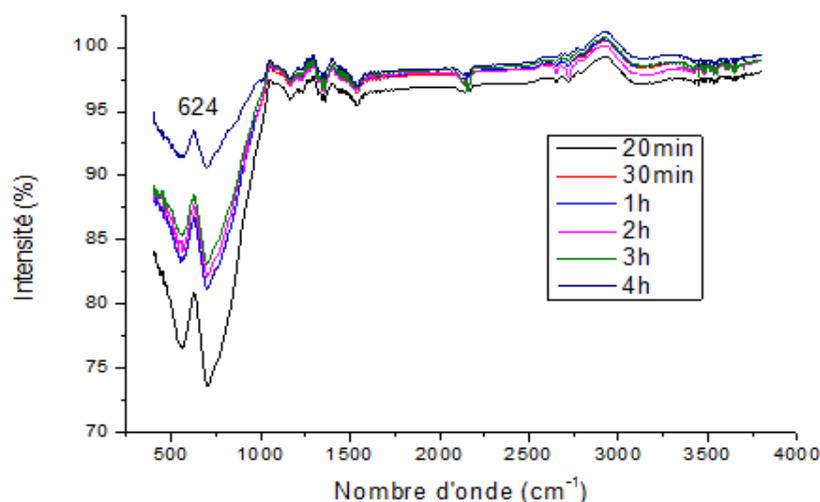


Figure IV. 5: Spectres Infrarouge des couches minces de TiO_2 obtenues par différents temps de recuit pour la température de recuit 400°C .

Le pic qui se situe à 624 cm^{-1} correspond à la présence de la liaison $\text{Ti} - \text{O}$. En fonction de l'augmentation du temps de recuit, nous constatons que les bandes sont légèrement déplacées vers les grands nombres d'ondes et que leur intensité augmente aussi avec celui-ci. Ceci implique que le nombre des liaisons $\text{Ti}-\text{O}$ augmente aussi.

La figure IV.6 représente les résultats de spectroscopie infrarouge des couches minces de TiO_2 obtenues pour différents trempages (de 1 à 5, 10 et 15 trempages) à 400°C pendant deux heures.

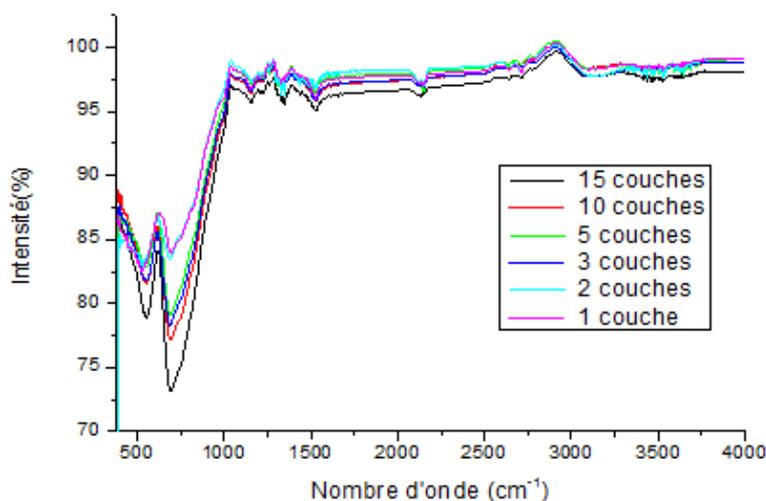


Figure IV. 6: Spectres Infrarouge des couches minces de TiO_2 obtenues pour différents trempages.

Ces spectres montrent que leurs allures restent les mêmes en fonction de l'augmentation du nombre de couches, seulement l'intensité de transmission des rayons IR diminue, ce qui signifie que les couches deviennent opaques.

IV.3. Imagerie microscopique

IV.3.1. Surface morphologie des couches minces de TiO₂

Le but principal de l'usage de la microscopie à force atomique AFM est l'analyse de la morphologie et l'estimation de la rugosité de la surface des échantillons. Les surfaces morphologies des figures: IV.7 et IV.8 montrent que les dépôts sont homogènes et surtout exempts de fissuration sur toute la surface de l'échantillon, quelque soit le temps de recuit et le nombre de cycles (nombre de couches). Ces observations traduisent le fait que les contraintes introduites par le temps lors de la cristallisation ou l'augmentation de nombre de couches déposées ne sont pas si importantes au point de détériorer la continuité de la surface des couches minces.

La figure IV.7 regroupe des images AFM en trois dimensions des couches d'oxyde de titane TiO₂ déposées sur des substrats en verre, recuits à 400°C pendant des temps de recuit différents.

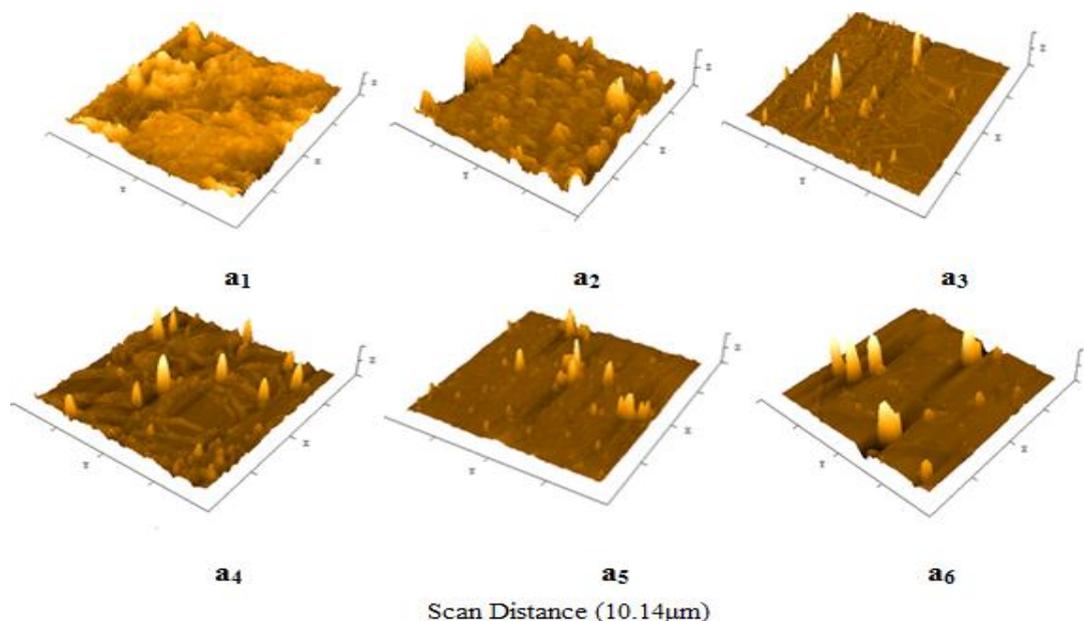


Figure IV. 7 : Images AFM à 3 dimensions des films de TiO₂ déposée sur du verre; recuites à 400°C pendant des temps de recuit différents respectivement a1 ; 20 min, a₂;30 min, a₃ ; 1heure, a₄ ; 2 heures, a₅ ; 3heures et a₆ ; 4 heures sous l'air.

La figure. IV.7 ; de a₁ à a₆, montre la morphologie de surface des films TiO₂ constitués de 10 couches déposées sur du verre recuits à 400°C pendant des temps de recuit différents. Ces couches sont caractérisées par une bonne homogénéité des particules TiO₂ sur la surface.

Les couches recuites à 400°C pendant 20 min présentent des surfaces lisses et un développement d'une phase amorphe. On peut observer des petites nuances telles que l'augmentation de la valeur de la rugosité moyenne. Cette augmentation peut s'expliquer par la tendance des grains à s'agglomérer par suite d'évaporation des molécules d'eau avec l'augmentation de la température et du temps de recuit. Une morphologie granulaire commence à apparaître lorsque le temps de recuit est élevé à 30 min.

La figure IV.7 montre que la taille des nano-grains (dont l'extrémité apparaît en surface du dépôt) augmente avec l'augmentation de la durée du temps de recuit. Les images révèlent qu'elles sont composées de nombreux nanocristaux avec une haute densité sur le substrat. Les nano-grains organisent spontanément dans un certain ordre des structures parallèles avec l'axe majeur dirigeant perpendiculairement à la surface du substrat. Le tableau ci-dessous représente les valeurs de la taille des nano-grains.

Tableau IV.6. La taille des nanograins en fonction de la variation du temps de recuit.

Le temps de recuit	30 min	60 min	120 min	180 min	240 min
Taille de grains (nm)	10	21	24	27	32

Nous démontrons que la durée de recuit augmente la cristallinité des films et augmente la taille des cristallites comme déjà obtenu à partir de l'analyse DRX.

Les mesures de rugosité (RMS) des films TiO₂ effectuées viennent renforcer l'aspect morphologique des images de l'AFM. Le tableau IV.7 représente la variation de la rugosité (RMS) des films en fonction du temps de recuit.

Tableau IV.7 : Variation de la rugosité (RMS) des films en fonction du temps de recuit

Temps de recuit (min)	15	20	30	60	120	180	240
Rugosité RMS (nm)	1	3	7	13	16	18	20

Comme le montre la Figure IV.7, la rugosité moyenne RMS suit une évolution similaire à celle des observations morphologiques de surface. Les valeurs de RMS augmentent lentement lorsque le temps de recuit augmente. Sur la base de ces résultats, on peut dire que la raison de l'augmentation de la rugosité des films est la croissance de la taille des grains.

La figure IV.8; de b_1 à b_5 montre la morphologie de surface des films TiO_2 déposés respectivement de 1, 2, 3, 5 et 10 couches recuits à $400^\circ C$ pendant 2heures.

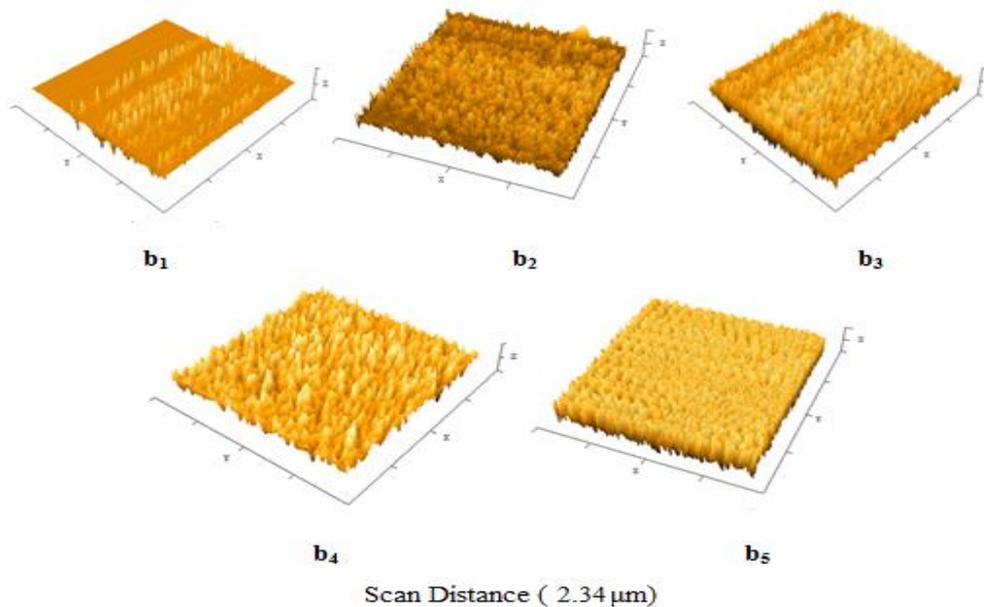


Figure IV. 8: Images AFM à 3 dimensions des films de TiO_2 de différents nombres de couches déposées sur du verre ; recuites à $400^\circ C$ pendant 2 heures respectivement b_1 ;1couche, b_2 ;2couches, b_3 ;3couches, b_4 ;5couches et b_5 ;10couches.

La morphologie de surface des films TiO_2 déposés sur du substrat de verre indique une structure poreuse et fine avec des grains de petite taille. En outre, l'augmentation du nombre de couches conduit à un recouvrement de la surface plus important découlant de l'augmentation de la germination des grains de cristaux d'anatase et de la croissance simultanée de ces derniers. On constate aussi que tous les films minces montrent la même forme des grains.

La taille des grains ne peut pas être directement estimée à partir des images AFM puisque les particules sont de très faible taille, elle se confond avec l'effet de convolution entre la taille réelle et la taille de la pointe AFM utilisée. On constate que la taille des grains des films augmente en fonction du nombre de couches à déposer et on peut évidemment observer la différence entre les grands et les petits grains.

Les mesures de rugosité (RMS) des films TiO_2 effectuées viennent renforcer l'aspect morphologique des images de l'AFM. Comme la Figure IV.8, montre que la rugosité moyenne RMS suit une évolution similaire à celle des observations morphologiques de surface.

La rugosité RMS augmente lentement de 4.9 à 17.6 nm lorsque le nombre de couches augmente de 1 à 10 couches. Cette augmentation résulte de l'augmentation de l'épaisseur (tableau IV.8) et de la croissance de la taille des grains (figure IV.8).

Tableau IV.8 : Variation de la rugosité (RMS) des films en fonction du nombre de couches

Nombre de couches	1	2	3	5	10
RMS (nm)	4.9	8.4	9.4	14.6	17.6

IV.3.2. Observation de l'état de surface des films TiO₂ par MEB

L'analyse des échantillons élaborés par microscopie électronique à balayage (MEB) dans le but d'étudier leurs aspects de surface et pour permettre de suivre la croissance cristalline de la phase anatase en fonction de nombre de couches. La morphologie des couches minces TiO₂ en fonction du nombre de couches (1, 2 et 5), est illustrée par la figure (IV.9) obtenue par MEB.

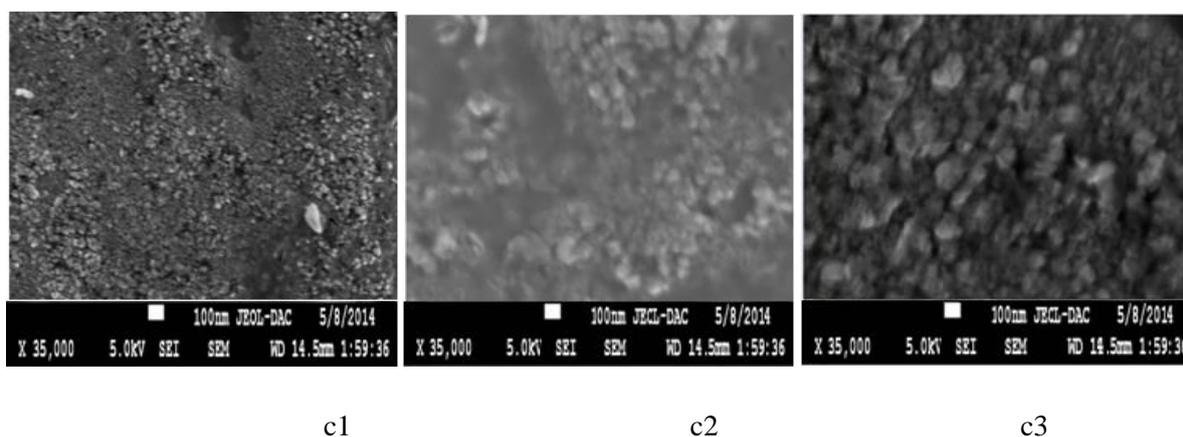


Figure IV. 9: Image MEB des couches minces de TiO₂ obtenues pour différents nombres de couches et recuites à 400 °C respectivement c1;1couche, c2 ; 2couches et c3; 5couches.

Les micrographies montrent que les dépôts sont homogènes et surtout exempts de fissuration sur toute la surface de l'échantillon lorsqu'on augmente le nombre de couches. Les études morphologiques de surface montrent que les échantillons de TiO₂ obtenus ont une morphologie sphérique. Donc on peut dire que l'augmentation du nombre de couches conserve la morphologie sphérique de TiO₂.

Les surfaces des couches obtenues sont rugueuses, compactes, constituées de grains qui évoluent (augmentent) en fonction du nombre de couches. La croissance des cristallites est faible pour une couche, puis elle devient importante si on augmente le nombre de couches.

IV.4. Propriétés optiques

IV.4.1. Analyse des spectres UV-Visible

Les propriétés optiques des couches minces de TiO_2 déposées sur des substrats transparents en fonction du temps de recuit, ainsi que l'épaisseur de ces couches, ont été étudiées par spectrométrie UV-Visible.

Dans ce travail, nous avons suivi l'évolution de la transmittance T des couches minces de TiO_2 , pour différents temps de recuit, en fonction de la longueur d'onde λ . Les figures ci-dessous représentent l'évolution des spectres de transmission des couches minces de TiO_2 à deux trempages (1 et 10), pour différents temps de recuit, en fonction de la longueur d'onde.

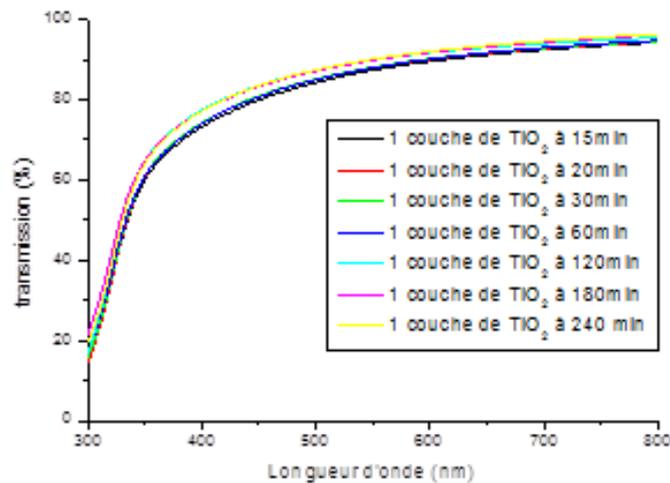


Figure IV. 10 (1) : Spectres de transmission des couches minces de TiO_2 (1 trempage) obtenus pour différents temps de recuit.

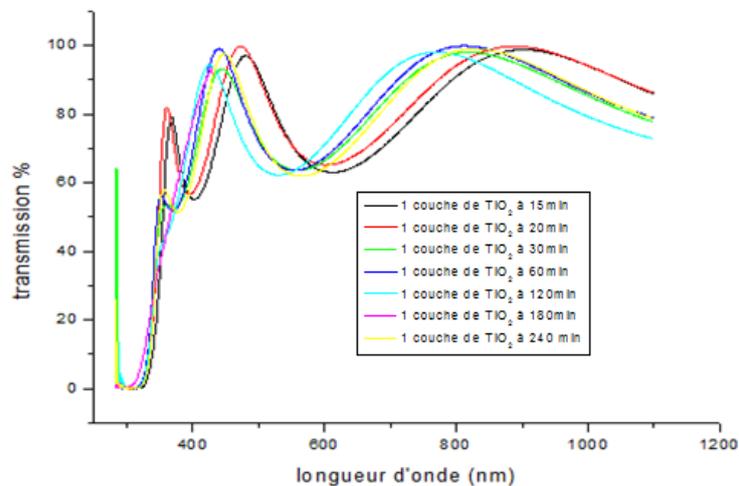


Figure IV. 10 (2) : Spectres de transmission des couches minces de TiO_2 (10 trempages) obtenus pour différents temps de recuit.

Ces courbes montrent l'influence du temps de recuit sur les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de titane. Nous constatons que les échantillons présentent une transmittance élevée dans le domaine visible; elle est de l'ordre de 65 à 95 % pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde de 300 à 800 nm. Les niveaux de transmission des films TiO₂ diminuent légèrement et cette diminution est liée à l'amélioration de la diffusion provoquée par l'augmentation de la rugosité de la surface.

L'allure générale des spectres est presque identique; ils sont composés de deux régions :

- Une région caractérisée par une forte absorption située à $\lambda < 380$ nm; cette absorption est due à la transition électronique inter-bande; ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films.
- Une région d'une grande transmittance; elle est de l'ordre de 65 à 95 % pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde de 380 à 800 nm.

Les oscillations observées sont le résultat des interférences aux interfaces air–film et film–substrat. Elles sont caractéristiques d'un matériau d'indice fort, déposé sur un support d'indice faible. C'est le cas de l'anatase ($n = 2,5$) sur le verre borosilicaté ($n = 1,5$). La présence de telles franges traduit le fait que nos films sont suffisamment épais d'une part et présentent un aspect plus lisse à la surface libre d'autre part. La figure IV.11 représente l'évolution des spectres de transmission des couches minces de TiO₂ à différents trempages en fonction de la longueur d'onde.

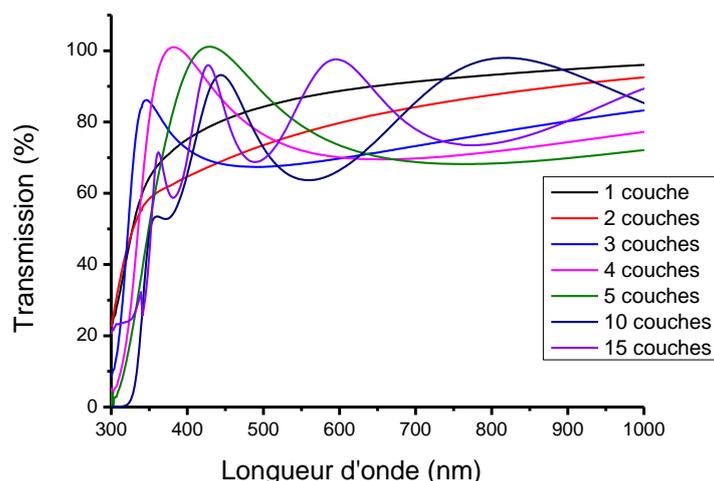


Figure IV. 11: Spectres de transmission des couches minces de TiO₂ à différents trempages en fonction de la longueur d'onde.

Nous remarquons aussi que l'augmentation du nombre de couches conduit à un décalage des enveloppes de fluctuation vers les grandes longueurs d'onde. Ces dernières sont une conséquence due aux augmentations des nanoparticules en nombres et en tailles lorsque les épaisseurs sont prépondérantes.

Nous pouvons conclure que l'augmentation du temps de recuit des couches minces ou l'augmentation de l'épaisseur influent sur la structure et sur le changement des couleurs de l'oxyde de titane qui conduit aux changements de l'indice de réfraction et de la porosité des couches minces. De plus, l'exploitation de ce type de spectre nous permet d'accéder à la détermination de l'épaisseur des films, ainsi qu'à certaines autres caractérisations optiques: le gap d'énergie, l'indice de réfraction et la porosité du matériau.

IV.4.2. Détermination de l'indice de réfraction et l'épaisseur

Pour calculer la variation des épaisseurs de dix couches en fonction du temps de recuit, nous avons utilisé les formules suivantes:

$$d = \frac{\lambda_1 * \lambda_2}{2(n_1\lambda_2 - n_2\lambda_1)} \quad (IV.2)$$

où : d est l'épaisseur de la couche. n_1 et n_2 sont les indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 , λ_1 et λ_2 sont deux maxima consécutifs tirés du spectre alors que n_i et $i=1,2$ sont tirés de la relation suivante :

$$n_i = \sqrt{N_i + \sqrt{N_i^2 + S^2}} \quad (IV.3)$$

avec:

$$N_i = \left(\frac{1 + S^2}{2}\right) + 2S \left(\frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max}T_{min}}\right) \quad (IV.4)$$

et $i=1 ; 2$.

Où: S est l'indice de réfraction du substrat ($S_{verre}=1.54$). T_{max} et T_{min} représentent les maxima et minima de la courbe de transmission.

À partir des spectres de transmittance de la figure (IV.10.2) et l'application de relations (IV.3) et (IV.4), nous obtenons les valeurs des indices de réfraction et les épaisseurs des échantillons dont les résultats sont récapitulés dans le tableau IV.9.

L'oxyde de titane est un matériau transparent, dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2,5 (phase rutilé). Alors que, sous la forme de couche mince, son indice de réfraction varie en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,9 et 2,5.

Tableau IV.9 : Les indices de réfraction et les épaisseurs des échantillons de TiO₂ en fonction du temps de recuit

Temps de recuit	15 min	20 min	30 min	1 heure	2 heures	3 heures	4 heures
Indice de réfraction	1.8724	1.9863	1.9988	2.0043	2.0233	2.0742	2.1217
Épaisseur (nm)	537.23	502.48	464.24	441.23	428.36	374.93	352.82

On constate que l'indice de réfraction des couches minces d'oxyde de titane augmente en fonction de l'augmentation du temps de recuit et l'épaisseur des couches minces diminue en fonction de l'augmentation du temps de recuit.

IV.4.3. Calcul de la porosité (p)

Nous supposons que les couches minces déposées sont homogènes. La porosité des couches minces est calculée à partir de l'équation suivante:

$$porosité = \left[1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1} \right] * 100 \quad (\%) \quad (IV.5)$$

où : n_d est l'indice de réfraction de l'anatase sans pores ($n_d = 2,52$), n est l'indice de réfraction des couches minces poreuses.

La figure IV.12 montre les résultats de la porosité (p) en fonction de l'augmentation du temps de recuit.

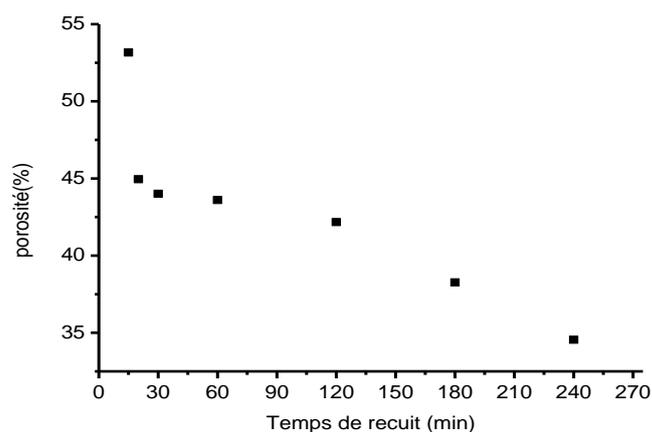


Figure IV. 12: Variation de la porosité en fonction du temps de recuit.

On constate que la porosité diminue en fonction de l'augmentation du temps de recuit des couches. Ceux-ci peuvent être liés à la cristallisation, à la destruction des pores et à la densification du film associé ainsi qu'à l'élimination des composés organiques.

IV.4.4. Détermination du gap optique

Le gap optique E_g pour des couches minces de TiO_2 correspond à la transition indirecte du dioxyde de titane. La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc et représenté par l'équation (IV.6).

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

où: k est une constante, $h\nu$: L'énergie photonique (eV). α : Le coefficient d'absorption. E_g : le gap optique exprimé en eV.

La figure IV.13 donne une illustration de la détermination de la valeur du gap E_g des couches minces du TiO_2 en fonction du temps de recuit et en fonction du nombre de couches. La valeur du gap est déterminée en traçant la courbe $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie photonique $E = h\nu$ et en extrapolant la courbe jusqu'à $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$.

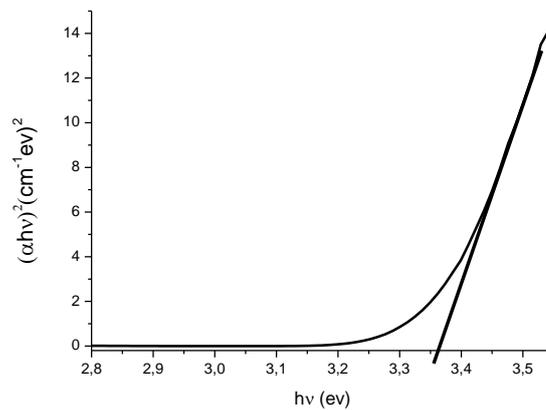


Figure IV. 13: Détermination de la valeur du gap E_g des couches minces du TiO_2 .

La figure IV.14 montre la variation de la bande interdite des films minces de TiO_2 en fonction du temps de recuit et en fonction du nombre de couches à déposer respectivement.

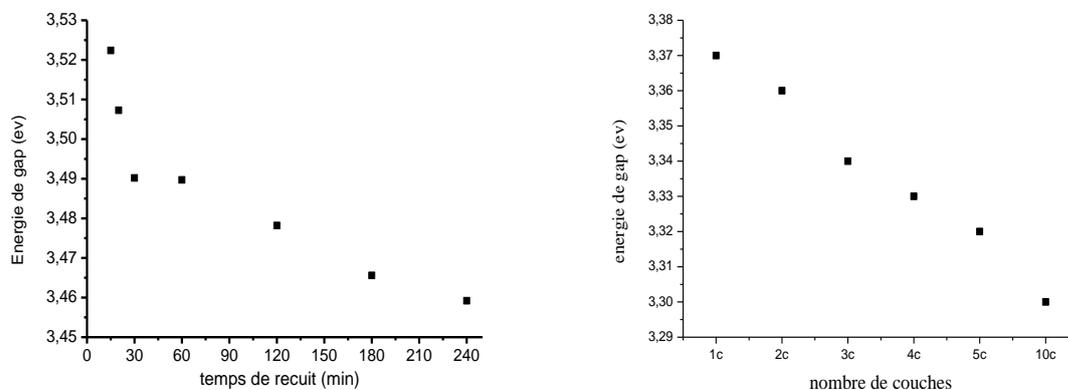


Figure IV. 14: Evolution de l'énergie de gap des films minces TiO_2 en fonction du temps de recuit et en fonction du nombre de couches déposées.

On remarque une diminution progressive du gap optique soit en fonction du temps de recuit ou en fonction du nombre de couches. Les valeurs des énergies de gap calculé confirment que ces couches absorbent principalement les radiations UV.

IV.4.5. Mesure par l'ellipsométrie

L'objectif de la mesure est de déterminer les paramètres d'indice de réfraction n et le coefficient d'absorption k des couches TiO_2 déposés de 1 à 5 couches sur des verres recuits à 400°C pendant 2 heures. On a donc deux inconnues à déterminer ce qui nécessite d'avoir deux équations. Dans la pratique, ces deux équations sont obtenues par la mesure des angles Ψ et Δ tel que :

$$\tan(\psi) = \frac{|r_p|}{|r_s|} \text{ et } \Delta = \delta_p - \delta_s \quad (\text{IV.7})$$

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| \exp[j(\delta_p - \delta_s)] = \tan\psi * \exp(j\Delta) \quad (\text{IV.8})$$

La méthode utilisée pour mesurer ces angles est basée sur l'extinction de la lumière réfléchiée par l'échantillon. Cette extinction est obtenue à l'aide d'un compensateur qui a pour rôle de compenser le déphasage entre les composantes TE et TM engendré lors de la réflexion et d'analyseur (polariseur) qui a pour rôle de déterminer Ψ et Δ .

Les angles ellipsométriques Ψ et Δ mesurés, pour des longueurs d'onde différentes allant de 300 à 800nm et à trois angles d'incidence $\theta = 55^\circ, 60^\circ$ et 65° , sont représentés dans la figure IV.15.

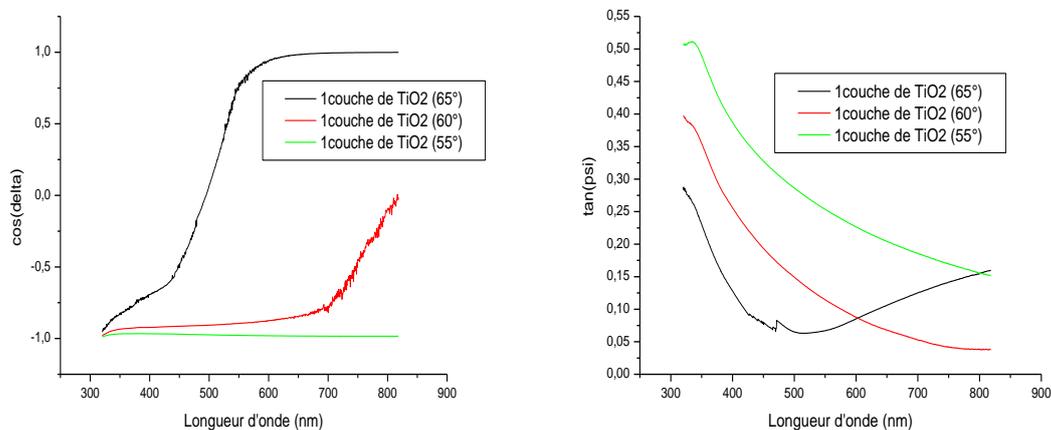


Figure IV. 15: Représente les spectres de delta (Δ) et de psi (Ψ) de monocouche TiO_2 en fonction de la longueur d'onde à trois d'angle d'incidence différent.

On constate que l'angle d'incidence a un effet sur les valeurs de psi et de delta. Les valeurs de psi et de delta varient en fonction de la longueur d'onde. Les valeurs de psi varient inversement avec les valeurs de delta.

La figure IV.16 représente les angles ellipsométriques Ψ et Δ mesurés, pour des films TiO_2 déposés respectivement de 1, 2, 3,5 couches recuits à 400°C pendant 2h, en fonction de la longueur d'onde pour un angle d'incidence 65° .

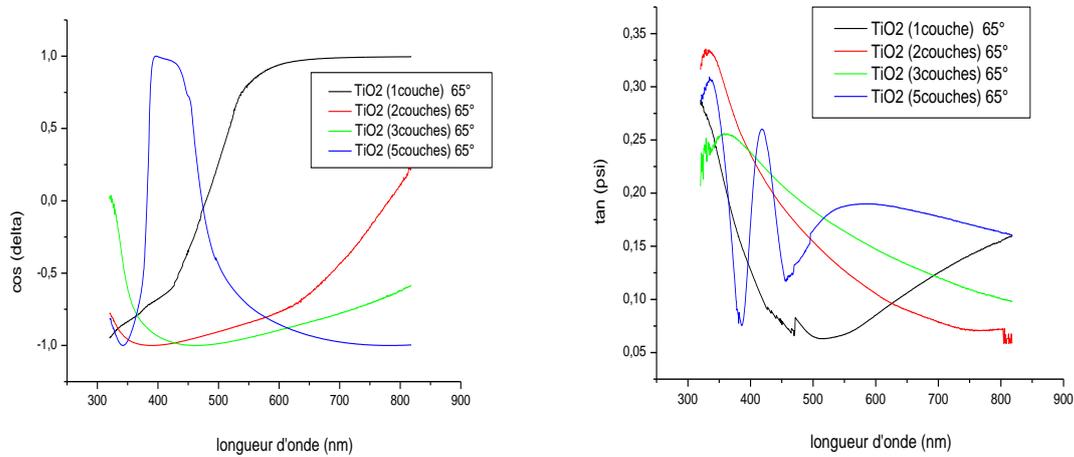


Figure IV. 16: Représente les spectres de delta (Δ) et de psi (Ψ) au nombre de couches différent en fonction de la longueur d'onde.

Augmentation du nombre de couches conduit à avoir des spectres plus importants découlant de la densification du film, de l'augmentation de la taille des grains de cristaux d'anatase et de la croissance simultanée de ces derniers.

La mesure des angles ellipsométriques Ψ et Δ à une longueur d'onde et à un angle d'incidence θ est suffisante pour déterminer les indices inconnus n et k .

Le calcul des indices de réfraction n et d'absorption k dans le cas d'un substrat isotrope aboutit aux relations suivantes:

$$n^2 - k^2 = \sin^2\theta \left(1 + \tan^2\theta \frac{\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin^2 \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \right) \quad (\text{IV.9})$$

$$2nk = \sin^2\theta \tan^2\theta \frac{\sin 4\psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \quad (\text{IV.10})$$

La figure IV.17 représente des indices de réfraction n et d'absorption k pour un échantillon de monocouche de TiO_2 en fonction de la longueur d'onde pour trois angles d'incidence différents.

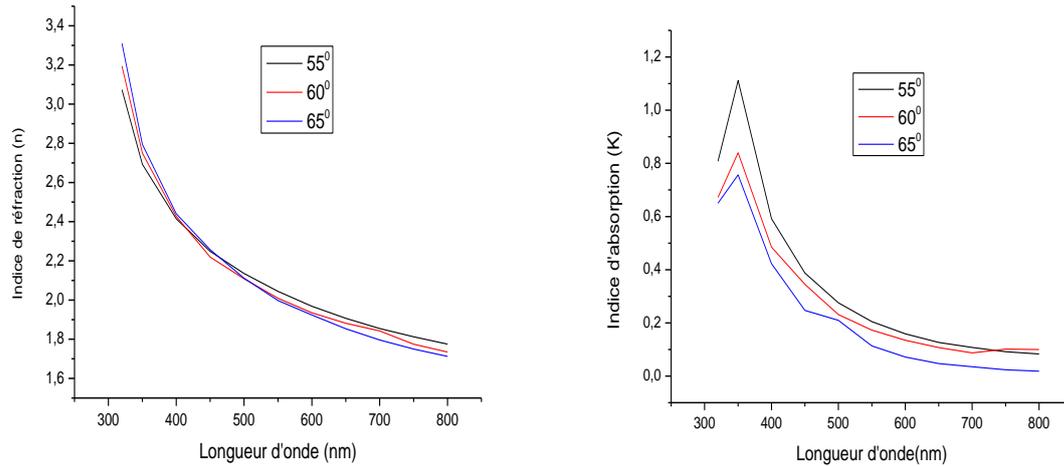


Figure IV. 17: Représente les spectres des indices de réfraction n et d'absorption k pour monocouche de TiO_2 en fonction de la longueur d'onde.

Les indices de réfraction n et d'absorption k diminuent lorsque les longueurs d'onde vont vers les grandes valeurs. La variation des angles d'incidences ne change pas l'allure des spectres des indices de réfraction n et d'absorption k .

La figure IV.18 représente les indices de réfraction n et d'absorption k pour des films TiO_2 déposés respectivement de 1, 2, 3 et 5 couches recuits à 400°C pendant 2h, en fonction de la longueur d'onde pour un angle d'incidence 65° .

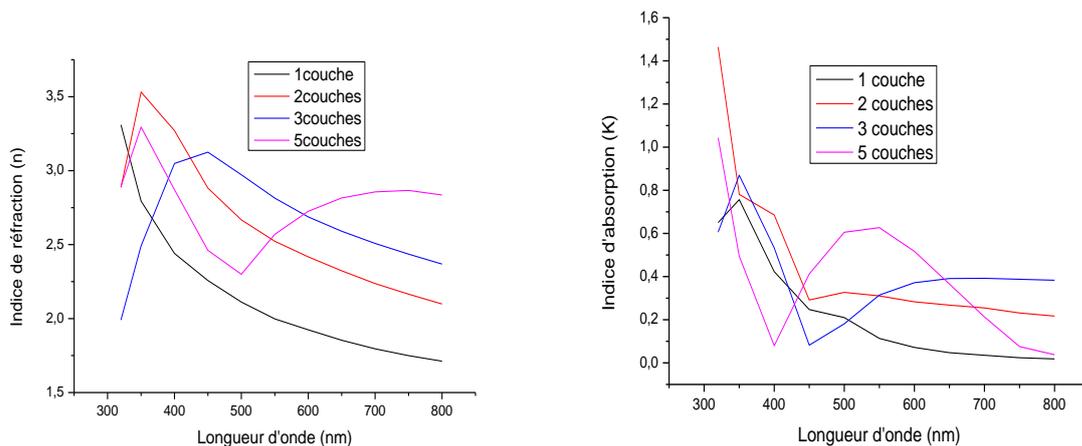


Figure IV. 18: Représente les spectres des indices de réfraction n et d'absorption k de différent nombre de couches en fonction de la longueur d'onde.

L'augmentation du nombre de couches conduit à avoir des spectres plus importants, découlant de l'augmentation de la taille des grains de cristaux d'anatase et de la croissance simultanée de ces derniers.

IV.5. Test photocatalytique de films de TiO₂

Dans cette partie, nous décrivons la mise au point d'un réacteur permettant d'évaluer l'activité photocatalytique de films de TiO₂. Ce réacteur est basé sur le suivi par spectroscopie UV-visible la cinétique de l'adsorption du colorant « Bleu de méthylène » sur la couche de TiO₂.

IV.5.1. Spectre d'absorption du colorant « bleu de méthylène »

Le bleu de méthylène BM fait partie de la classe des colorants azoïques. Son spectre UV-visible est représenté dans la figure IV.19.

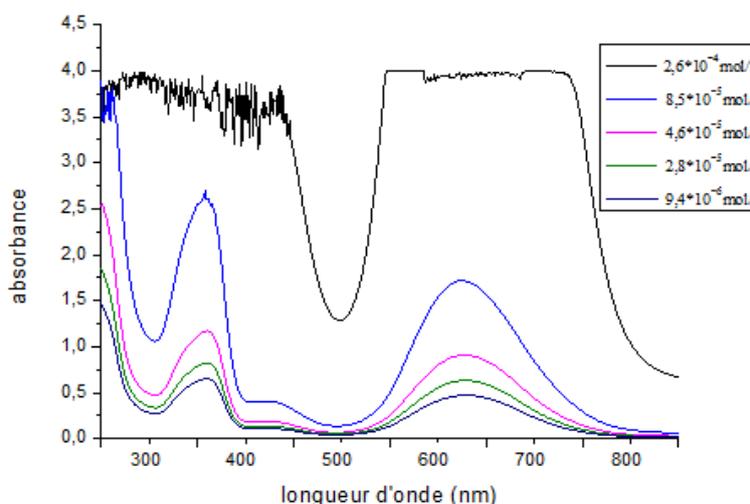


Figure IV. 19: Spectre d'absorbance du bleu de méthylène (BM) en fonction de la longueur d'onde avec une différente concentration.

Le spectre d'absorption du BM présente deux bandes. La première dans le visible à 620nm qui correspond à la forme azoïque du colorant. La deuxième bande est observée dans l'ultraviolet à 360 nm; cette bande correspond aux transitions $\pi-\pi^*$ du cycle benzoïque.

IV.5.2. Adsorption du Bleu de méthylène « BM » sur les couches de TiO₂

L'expérience a été effectuée en vue de déterminer la part d'adsorption du colorant de bleu de méthylène sur les couches de TiO₂. Cette étude a été faite au pH naturel de la solution du bleu de méthylène et on compare la photoactivité des couches minces de TiO₂ en fonction du temps de recuit de ces échantillons et en fonction du nombre de couches à déposer sur le substrat en verre, sous irradiation de la lumière ultraviolet pendant 2 heures. Le processus de dégradation des colorants met en jeu des réactions d'oxydation et/ou de réduction par photocatalyse. Les deux mécanismes sont décrits dans le deuxième chapitre.

IV.5.3. Dispositif de caractérisation photocatalytique

La figure IV.20 représente le dispositif expérimental utilisé pour évaluer l'activité photocatalytique des films de TiO₂.

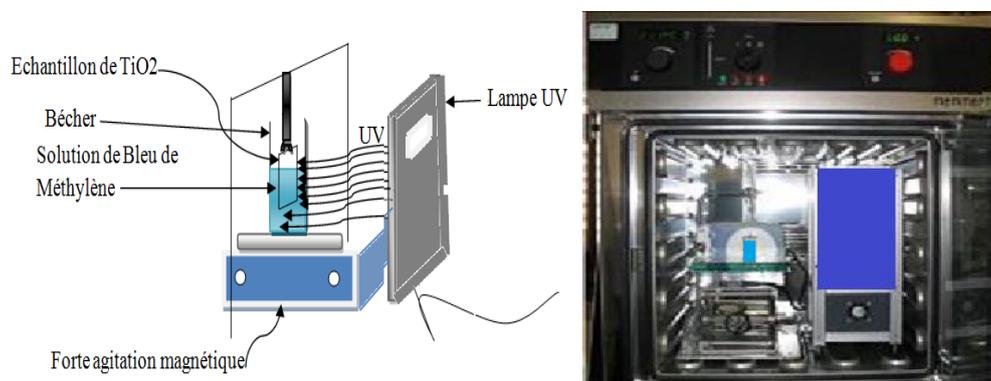


Figure IV. 20: Principe de fonctionnement de la photocatalytique.

L'échantillon épinglé est trempé dans un Bécher contenant la solution de colorant et ce bécher est placé sur un agitateur magnétique. La solution reste agiter lorsqu'on l'expose à la lumière UV. Selon une incidence normale, cette opération se déroule dans une chambre noire. Le film adsorbé du colorant est testé par le spectrophotomètre UV-Visible. Après chaque test, la solution de colorant est renouvelée.

IV.5. 4. Évolution d'adsorption du Bleu de méthylène sur les couches de TiO₂

IV.5.4.1. La variation du taux d'absorbance du colorant adsorbé en fonction du temps de recuit des échantillons de TiO₂

L'étude a été faite au pH naturel de la solution de bleu de méthylène. L'ajout du colorant effectué est fait en vue de déterminer la part d'adsorption de ce dernier sur les couches de TiO₂ d'une part et de comparer la photoactivité des couches minces de TiO₂ en fonction du temps de recuit des échantillons allant de 15 min jusqu'à 240 min. Cette photoactivité est obtenue sous irradiation ultraviolette (longueur d'onde 365nm, puissance envoyée 6 watt, surface éclairée 40*15 mm²) durant 2heures.

Les résultats des tests d'adsorption du colorant BM sur les films minces de TiO₂ analysés par spectrophotométrie Uv-Visible, sont représentés sur la figure IV.21.

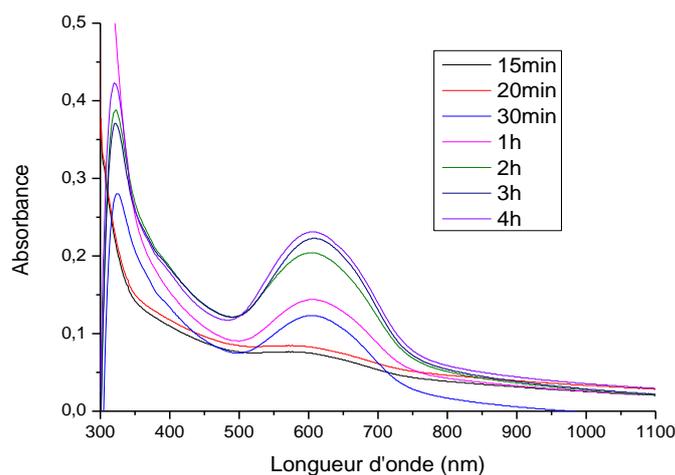


Figure IV. 21: Évolution du spectre d'absorbance de bleu de méthylène en présence de la variation du temps de recuit des films de TiO_2 sous irradiation UV pendant 2heures.

L'irradiation de la solution en présence des catalyseurs des couches minces de TiO_2 qui varient en fonction du temps de recuit, donne lieu à une augmentation des bandes d'absorbance dans le domaine du visible. Parallèlement à ceci, une augmentation de l'intensité des bandes d'absorbance présentes dans le domaine ultraviolet.

On remarque que les spectres des échantillons recuits pendant 15min et 20 min n'ont aucune bande d'absorbance et cela est expliqué par l'absence de la structure cristalline de l'anatase de TiO_2 . Pour les échantillons recuits de 30 min à 4 heures, il y a une évolution de l'intensité de la bande d'absorbance responsable de la coloration de bleu de méthylène par le pic 620nm et ceci est expliqué par le développement de la structure cristalline de TiO_2 .

On remarque aussi qu'il n'y a pas un grand changement de l'adsorption du colorant entre 3 heures et 4 heures malgré qu'il y ait un développement de la structure cristalline de l'anatase et on peut l'expliquer par la diminution de l'épaisseur de la couche.

IV.5.4.2. Variation du taux d'absorbance en fonction de l'épaisseur de couches de TiO_2

Cette étude permet de voir l'évolution du taux d'adsorption du bleu de méthylène en fonction du nombre de couches de TiO_2 à déposer ; 1, 2, 3 et 5 (épaisseur des couches). Les résultats des tests d'adsorption du colorant BM sur les films minces de TiO_2 analysés par spectrophotométrie Uv-Visible sont représentés sur la figure IV.22 (a, b, c et d).

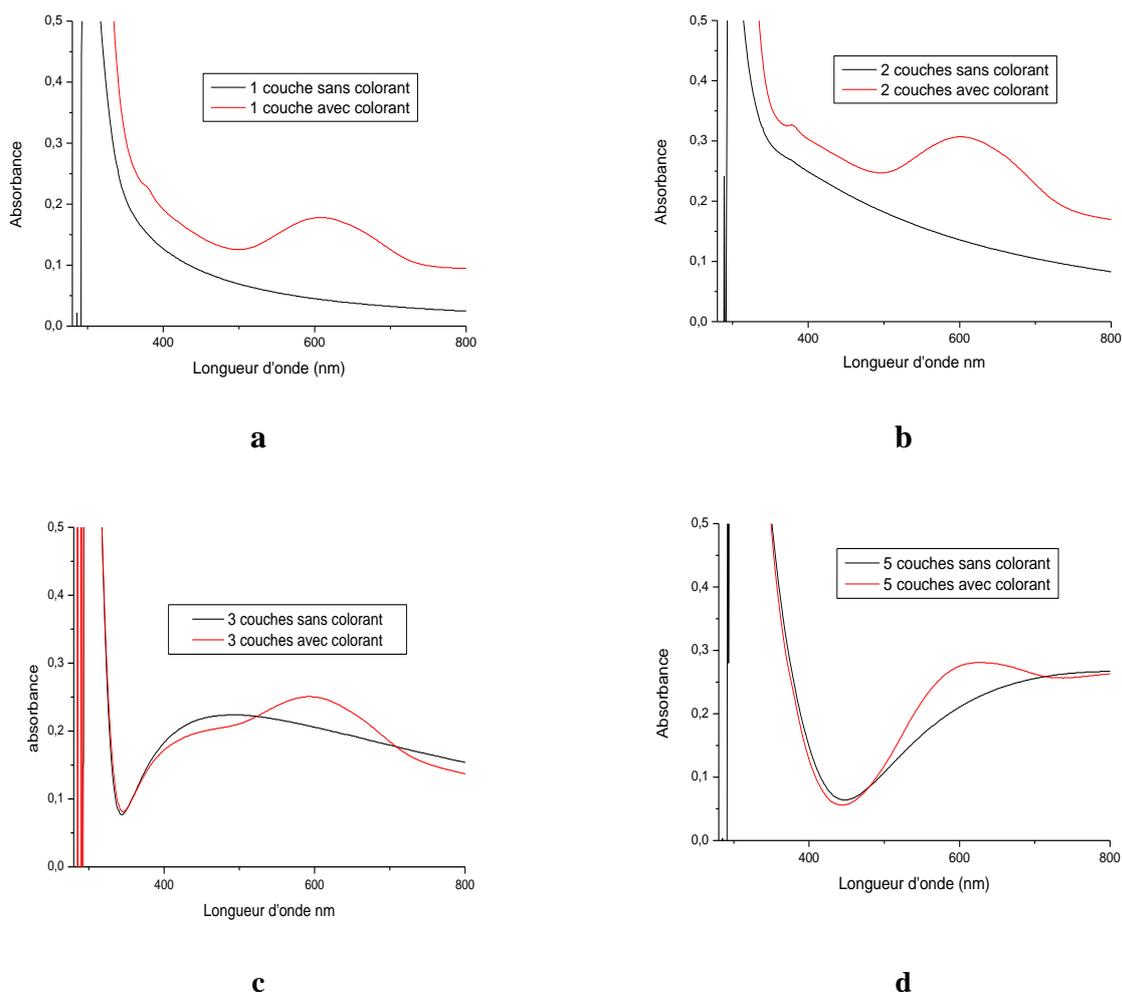


Figure IV. 22: Evolution du taux d'absorbance du bleu de méthylène en fonction du nombre de couches de TiO2 (a : 1 couche, b : 2couches, c : 3 couches, d : 5couches).

Nous remarquons que l'augmentation du nombre de couches influe sur le taux d'adsorption du colorant selon les conditions opératoires. Le tableau IV.10 englobe le déplacement du maximum des longueurs d'ondes d'absorption (λ_{max}) ainsi que le taux d'absorption en fonction du nombre de couches.

Tableau IV.10 : Effet du nombre de couches sur le taux d'absorption du colorant

Nombre de couches	1 couche	2 couches	3 couches	5 couches
λ_{max} (nm)	596.9-617.3	596.6-607.7	594.3-605.3	612.6-620.3
Taux d'adsorption	0.135	0.173	0.044	0.053

D'après le tableau IV.10, on constate un plus important taux d'adsorption pour les échantillons avec une et deux couches par rapport aux échantillons de 3 et 5couches. Le maximum du taux d'absorption du colorant est obtenu pour l'échantillon à deux couches. L'effet de l'épaisseur joue en défaveur du taux d'absorption.

IV.5.4.3. Pénétration du colorant dans la couche de TiO₂

La chimie de surface des films colorés a analysé des interactions d'un atome en surface qui permet d'expliquer la pénétration du colorant dans la couche. On a utilisé la spectroscopie FTIR pour analyser les propriétés chimiques des films colorés. La figure IV.23 représente les résultats de spectroscopie infrarouge de deux échantillons colorés de deux couches et de cinq couches.

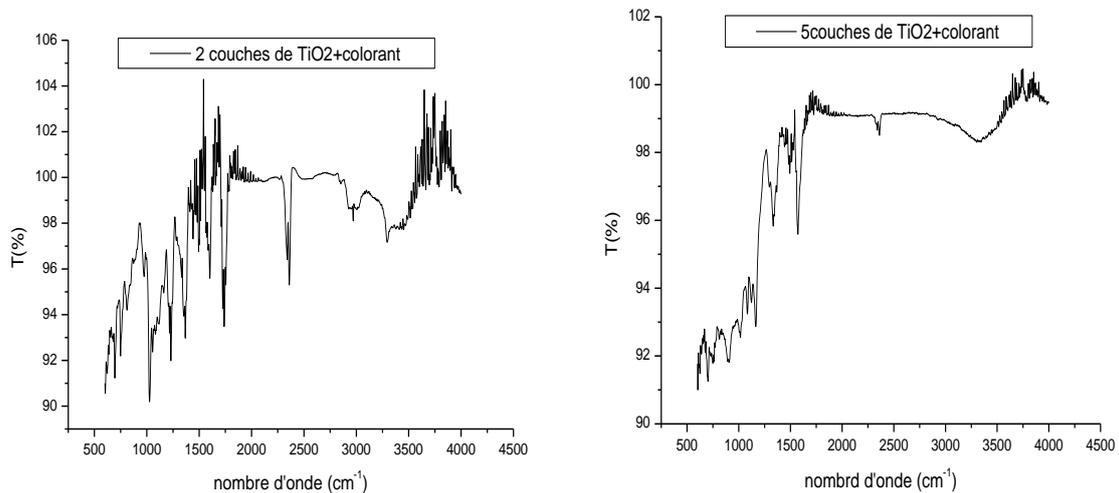


Figure IV. 23: Spectres Infrarouge des couches minces colorées de TiO₂ obtenues pour deux échantillons constitués de deux et de cinq couches.

D'après les courbes représentées ci-dessus, on observe que le colorant pénètre mieux dans la 2^{ème} couche que dans la 5^{ème} couche, car la densité de la surface de couche empêche la pénétration des atomes du colorant.

Conclusion: l'épaisseur de couche est un facteur très important pour avoir une bonne adsorption du colorant.

IV.5.4.4. Variation du taux d'absorbance en fonction du temps d'exposition

En vue de ce résultat, nous avons choisi l'échantillon à deux couches et étudié l'effet du temps d'irradiation sur le taux d'adsorption. Ce dernier présente un support adéquat pour l'adsorption du colorant à cause du bon recouvrement du substrat par les nanostructures d'anatase et la fine épaisseur qu'il exhibe. La figure IV.24 représente la variation de l'intensité d'absorption en fonction du temps d'exposition sous la lumière UV.

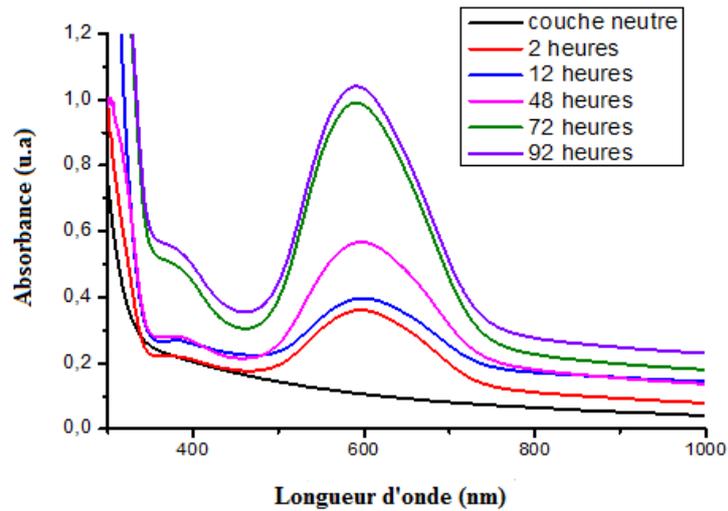


Figure IV. 24: Variation de l'intensité d'absorption en fonction du temps d'exposition à la lumière UV.

Cette figure montre une évolution croissante du taux d'absorption en fonction de la durée d'exposition à la lumière UV. La vitesse d'absorption ralentit à partir de 72 heures. La différence du taux d'absorption entre 72 heures et 92 heures est nettement faible et peut être expliquée par une saturation de l'absorption du colorant par le film de TiO_2 . Pour améliorer l'activité photocatalytique des échantillons de TiO_2 et augmenter le taux d'absorption du colorant on ajoute une quantité de silice dans les films de TiO_2 .

Chapitre V : Films composites TiO₂-SiO₂

Chapitre 5

Films composites TiO₂-SiO₂

Sommaire

V.1 INTRODUCTION.....	87
V.2. ETUDE DES COUCHES MINCES DE SiO ₂	87
V.2.1. Etudes des propriétés structurales des couches de SiO ₂	87
V.2.1.1. Caractérisation de la poudre SiO ₂	88
V.2.2. Imagerie microscopique.....	89
V.2.3. Spectre de transmittance des couches minces de SiO ₂	89
V.3. ETUDE DES COUCHES MIXTES DE TiO ₂ -SiO ₂	90
V.3.1. Etudes des propriétés structurales.....	90
V.3.2. Spectre Infrarouge.....	91
V.3.3. Etude de la morphologie des surfaces.....	92
V.3.5. Adsorption du colorant par les couches composites de TiO ₂ -SiO ₂	93
V.3.6. Influence de la température ou du temps de recuit sur la cristallisation des couches composites TiO ₂ -SiO ₂	94
V.3.6.1. Propriétés structurales.....	94
V.3.6.2 Etude de la morphologie des surfaces.....	95
V.3.6.3. Analyse des spectres UV-Visible.....	97
V.3.6.4. Adsorption du Bleu de méthylène « BM » sur les couches composites de TiO ₂ -SiO ₂	99
V.4. UN EMPILEMENT DE COUCHES DE TiO ₂ -SiO ₂	102
V.4.1. Etude de la morphologie de surface des couches alternatives TiO ₂ -SiO ₂	102
V.4.2. Adsorption du Bleu de méthylène « BM » sur les couches minces alternatives TiO ₂ -SiO ₂	103

V.1 Introduction

Les films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ influencent la photocatalyse. Un optimum d'activité photocatalytique pourrait être obtenu par l'ajout de 10 à 20 mol% de silice dans les films.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus pour les échantillons de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ par les diverses techniques d'investigation. Nous allons donc déterminer certaines propriétés des couches minces de SiO_2 , des couches de mélange de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ et des couches alternatives de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ élaborées par le procédé de dip-coating. En étudiant aussi l'amélioration de l'effet d'adsorption du colorant sur ces échantillons.

La préparation de la solution de SiO_2 , la solution de mélange de TiO_2 avec différents pourcentages de la solution de SiO_2 et les étapes de préparation des échantillons de SiO_2 , des échantillons mixtes de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ et des échantillons alternatifs de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sont décrites dans le chapitre III.

V.2. Etude des couches minces de SiO_2

V.2.1. Etudes des propriétés structurales des couches de SiO_2

Les étapes du procédé de dépôt des couches minces de SiO_2 en fonction du nombre de couches sont illustrées dans la figure III.8. La figure ci-dessous représente le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon de SiO_2 (déposé 5 couches sur le substrat du verre), recuit à 400°C pendant 2h.

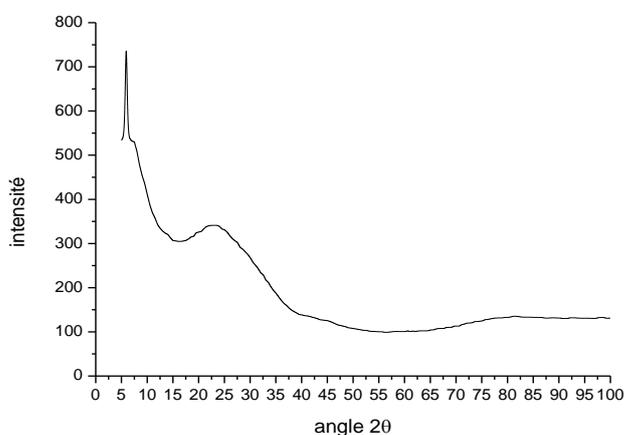


Figure V. 1: Diagramme de diffraction de rayons X de la couche mince de SiO_2 recuites à 400°C pendant 2h.

Nous observons que le spectre de diffraction ne présente aucune raie de diffraction. Cette absence des pics de diffraction est due probablement à une structure amorphe de la couche de SiO_2 . Donc on peut dire que la cristallisation de SiO_2 dépend fortement de la température de recuit. Malheureusement on ne peut pas utiliser des températures supérieures à 600°C pour des couches déposées sur des substrats en verre; nous avons transformé la solution de SiO_2 en poudre.

V.2.1.1. Caractérisation de la poudre SiO₂

La poudre obtenue avant le recuit est amorphe. Il est donc nécessaire de faire un recuit à haute température pour cristalliser la poudre. La figure V.2 montre l'évolution du diagramme de diffraction des rayons X des poudres obtenues à partir de la solution d'alkoxyde de silicium, en fonction de la variation de la température de recuit.

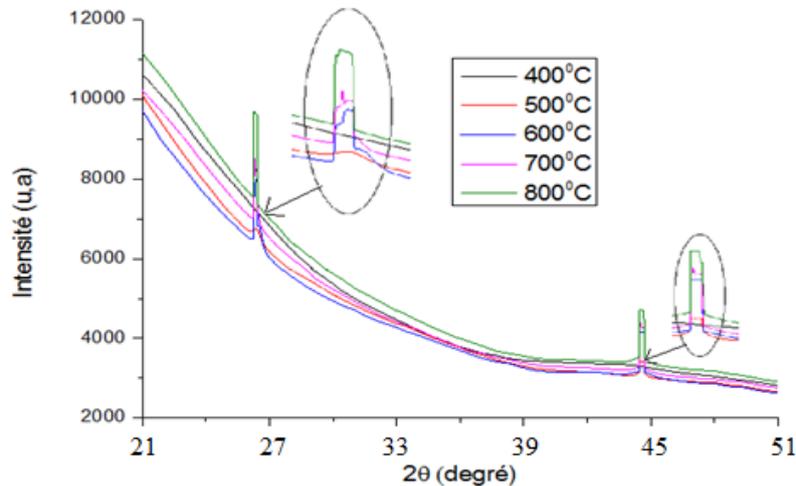


Figure V. 2: Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de SiO₂ en fonction de la variation de la température de recuit.

Le tableau ci-dessous représente les positions des pics de diffraction, leurs largeurs à mi-hauteur et les distances intermoléculaire.

Tableau V.1 : représente les positions des pics de diffraction de SiO₂

Température de recuits	Positions 2θ(en degré)	La largeur à mi-hauteur	d-(Å°)	Intensité Height [cts]
400°C	/	/	/	/
500°C	/	/	/	/
600°C	26.4783 44.6053	0.3070 0.3070	3.03 2.03	234.25 128.98
700°C	26.5525 44.6053	0.2558 0.8187	3.02 0.81	348.68 97.24
800°C	26.4836 44.5855	0.1535 0.6140	3.02 2.03	433.31 96.78

Nous observons que le diagramme de diffraction, pour les poudres recuites à 400°C et 500°C ne présentent aucune raie de diffraction. Cette absence des pics de diffraction est due probablement à la structure amorphe de la poudre. À partir de la température de recuit à 600°C, nous observons l'apparition de deux pics de diffraction à $2\theta = 26^\circ$ et $2\theta = 44^\circ$. Ces pics sont attribués respectivement aux plans (101), (201) de la phase quartz α [86].

V.2.2. Imagerie microscopique

Pour observer la morphologie de la surface et mesurer la rugosité nous avons utilisé la microscopie à force atomique AFM. La figure V.3 regroupe des images AFM en trois dimensions de 1, 2 et 5 couches de SiO₂ déposées sur des substrats en verre par dip-coating; ces échantillons sont recuits à 400°C pendant 2 heures.

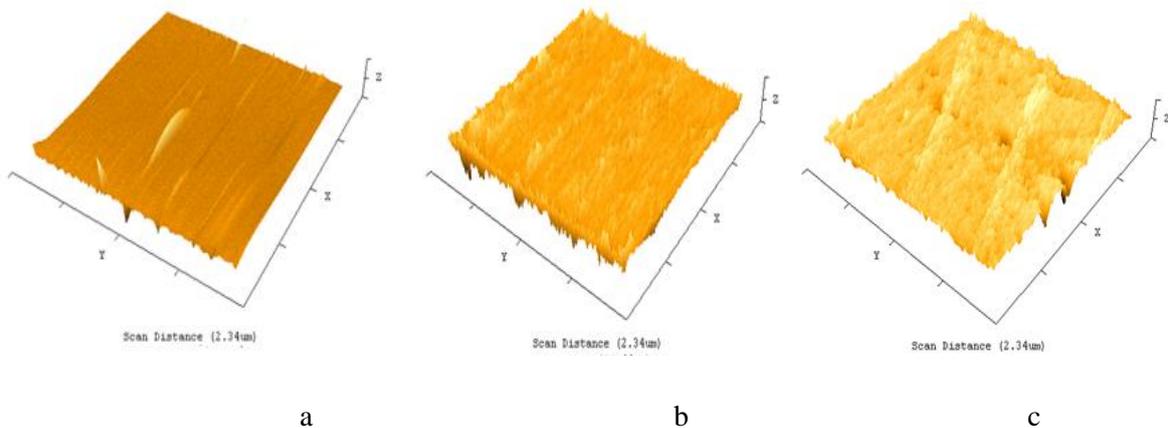


Figure V. 3: Images AFM en 3 dimensions des films SiO₂ à différentes couches déposées et recuits à 400°C où a; une couche, b ; deux couches et c; cinq couches.

Les surfaces des films SiO₂ déposés sur du substrat de verre sont fines, compactes et ne représentent pas des grains. Cependant, en augmentant le nombre de couches, on constate que tous les films ne montrent pas des surfaces rugueuses. La mesure de la rugosité (RMS) des films SiO₂ a été effectuée par l'AFM. Comme le montre la figure V.3, la rugosité du RMS augmente très lentement de 0.51nm ,0.53nm et 0.56nm lorsque le nombre de couches augmente de 1, 2 et 5 couches. L'augmentation de la rugosité peut être interprétée par l'augmentation de l'épaisseur et non pas par la croissance de la taille des grains.

V.2.3. Spectre de transmittance des couches minces de SiO₂

Nous avons suivi l'évolution de la transmittance T de nombre de couches de SiO₂ en fonction de la longueur d'onde. La figure V.4 représente une superposition des spectres de transmittance des différents nombres de couches qui ont subi un séchage pendant 10 minutes à une température de 50°C et un recuit à une température de 400°C , en fonction de la longueur d'onde.

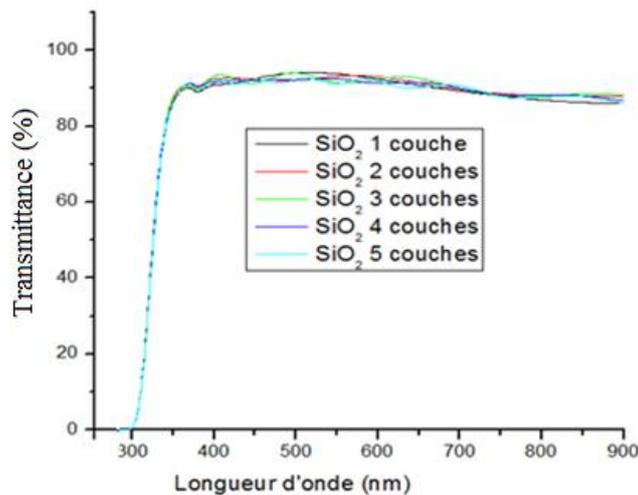


Figure V. 4 : Spectres de transmission des couches minces de SiO₂ obtenus pour différents trempages recuits à 400°C pendant 2 heures.

On observe que les spectres de transmission ont la même allure. Il apparaît clairement que les couches minces de SiO₂ sont relativement transparentes dans le visible. En effet, la valeur de la transmission varie de 90 à 95% dans la gamme du visible. Nous observons des franges d'interférences dues à l'augmentation de l'épaisseur. Ces franges sont caractérisées par des ondulations des courbes et sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les deux interfaces du film. Ceci implique que les films obtenus sont homogènes et ont des surfaces lisses. Alors nous pouvons dire que les films obtenus de SiO₂ sont transparents et uniformes.

V.3. Etude des couches mixtes de TiO₂-SiO₂

Les couches étudiées sont réalisées par dip-coating sur des substrats en verre, à partir d'un mélange de deux solutions (TiO₂ plus différents pourcentages de SiO₂); le pourcentage de SiO₂ varie de 5% à 30%. L'organigramme de différentes étapes de préparation des couches minces composites de TiO₂ -SiO₂ est représenté dans la Figure III.9.

V.3.1. Etudes des propriétés structurales

La figure ci-dessous représente les spectres de diffraction des rayons X des échantillons des couches minces composites de TiO₂-SiO₂ avec différents pourcentages de la solution de SiO₂ (varie de 5% à 30%).

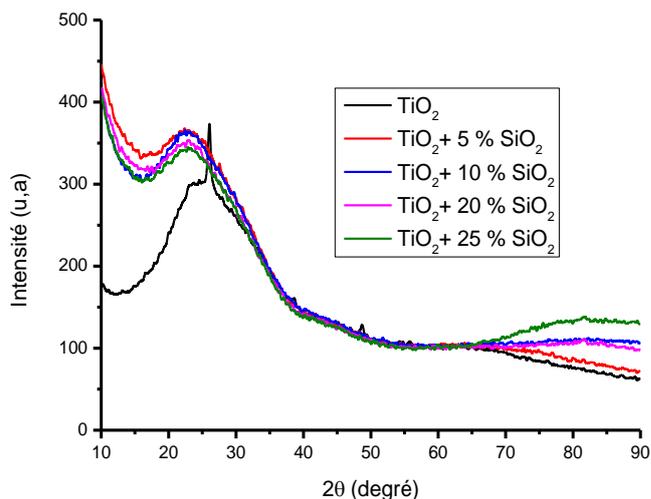


Figure V. 5 : Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces composite TiO₂-SiO₂ pour différents pourcentages de SiO₂.

Nous observons que les spectres de diffraction ne présentent aucun pic de diffraction. Cette absence des pics de diffraction est due probablement à une structure amorphe des couches composites TiO₂-SiO₂. Donc on peut dire que la cristallisation de ces couches dépend fortement de l'augmentation de la température et/ou du temps de recuit.

V.3.2. Spectre Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des liaisons moléculaires. La figure ci-dessous représente le spectre IR des couches composites TiO₂-SiO₂ avec différents pourcentages de la solution de SiO₂.

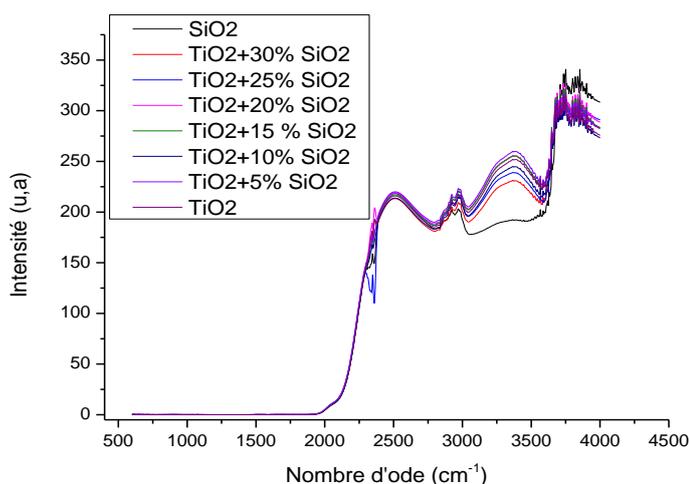


Figure V. 6: Représente le spectre IR des couches composites TiO₂-SiO₂.

On observe que l'allure des spectres des couches composites est identique, accompagné par un changement de l'intensité d'absorption.

V.3.3. Etude de la morphologie des surfaces

La morphologie des surfaces des couches composites de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ est étudiée par l'AFM. La figure V.7 regroupe des images AFM en trois dimensions des couches composites de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ avec différents pourcentages de SiO_2 .

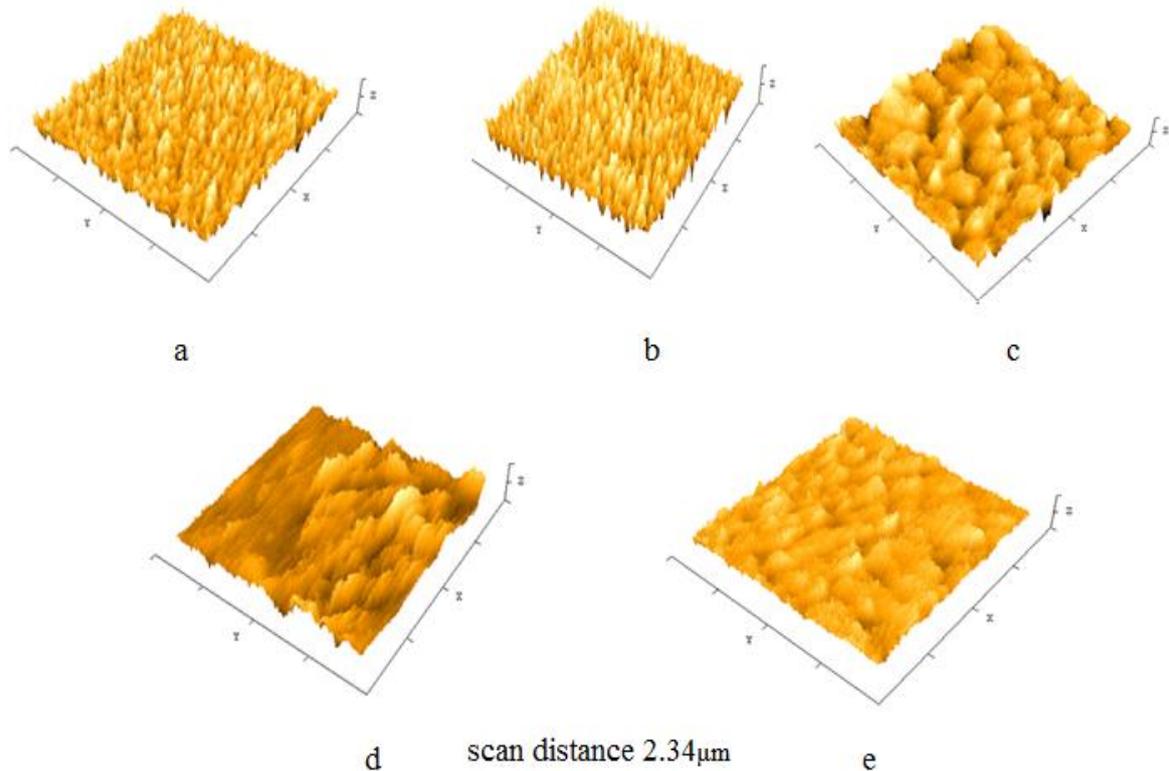


Figure V. 7: Images AFM en 3 dimensions des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ pour différents pourcentages de SiO_2 et recuits à 400°C avec a: TiO_2 , b: $\text{TiO}_2+5\% \text{SiO}_2$, c: $\text{TiO}_2+10\% \text{SiO}_2$, d: $\text{TiO}_2+20\% \text{SiO}_2$ et e : $\text{TiO}_2+0\% \text{SiO}_2$.

La figure V.7: (a), (b), (c), (d) et (e) montre la morphologie de surface des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ avec différents pourcentages de la solution de SiO_2 dans la solution de TiO_2 , déposées sur les substrats en verre par dip-coating, respectivement de 0, 5, 10, 20 et 30% de SiO_2 . Ces couches sont recuites à 400°C pendant 2h.

Les surfaces des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ déposés sur du substrat de verre sont fines et compactes. Un échantillon qui représente 5% de sa morphologie de surface indique une structure poreuse et fine avec des grains de petite taille. Cependant, en augmentant le pourcentage de SiO_2 , on observe la diminution du nombre des grains. On constate aussi que la taille des grains augmente en fonction de l'augmentation du pourcentage de SiO_2 et on peut évidemment observer la différence entre les grands et les petits grains.

On constate que la forme de grain de TiO_2 (sous forme de colonne) est détériorée en fonction de la variation du pourcentage de SiO_2 et les films montrent des surfaces moins rugueuses. Comme le montre la figure V.7, le RMS suit une évolution similaire à celle des observations morphologiques de surface. La rugosité du RMS diminue de 6.78, 6.05, 5.75, 5.25 et 4.82 nm lorsqu'on augmente le pourcentage de SiO_2 .

V.3.5. Adsorption du colorant par les couches composites de TiO_2 - SiO_2

L'ajout du colorant est effectué dans le but de déterminer la part d'adsorption de ce dernier sur les couches composites de TiO_2 - SiO_2 d'une part et de comparer la photoactivité de ces couches en fonction de la variation de pourcentage de SiO_2 . Cette photoactivité est obtenue sous irradiation ultraviolette (longueur d'onde 365nm, puissance envoyée 6 watt, surface éclairée $40 \times 15 \text{mm}^2$) durant 2 heures. Cette étude permet de voir l'évolution du taux d'adsorption du bleu de méthylène en fonction de la variation de pourcentage de SiO_2 .

D'après les résultats obtenus dans le chapitre précédent IV, on a choisi les échantillons de deux couches parce que le maximum du taux d'absorption du colorant est obtenu pour l'échantillon à deux couches. Les résultats des tests d'adsorption du colorant BM sur les films composites de TiO_2 - SiO_2 analysés par spectrophotométrie Uv-Visible sont représentés sur la figure V.9.

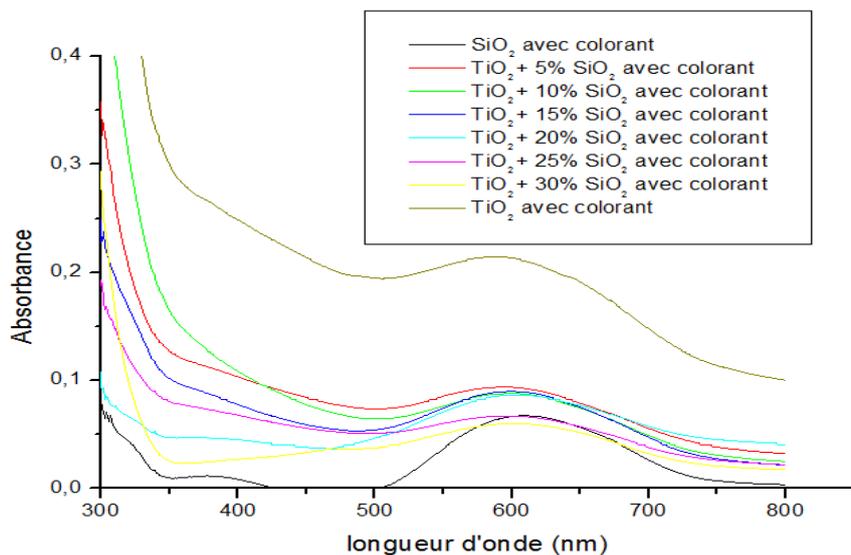


Figure V. 8: Evolution du taux d'absorbance du bleu de méthylène pour des couches composites de TiO_2 - SiO_2 en fonction de la variation du pourcentage de SiO_2 .

D'après la figure V.9, on constate que le maximum du taux d'absorption du colorant est obtenu pour l'échantillon de TiO_2 par rapport aux échantillons des couches composites TiO_2 - SiO_2 et de la couche SiO_2 .

Nous remarquons que l'augmentation du pourcentage de SiO₂ dans les couches composites diminue le taux d'adsorption du colorant. Pour avoir une évolution croissante du taux d'absorption du colorant sur les couches composites TiO₂-SiO₂, on doit augmenter le temps ou la température de recuit afin de cristalliser le TiO₂ dans la matrice de SiO₂. Selon les conditions opératoires, pour les échantillons de 5% jusqu'à 20% de SiO₂ nous avons trouvé qu'il n'y a pas une grande différence du taux d'adsorption du colorant.

V.3.6. Influence de la température ou du temps de recuit sur la cristallisation des couches composites TiO₂-SiO₂

On prépare des échantillons par dip-coating à partir d'un mélange de deux solutions (TiO₂ et SiO₂). Les deux pourcentages de SiO₂ sont de 10% et de 20%.

Il y a des échantillons qui sont recuits à 400°C pendant 4h et d'autres sont recuits en fonction de la variation de la température de recuit à 400°C, 500°C et 600°C pendant 2heures.

V.3.6.1. Propriétés structurales

Pour caractériser la structure cristalline des films de TiO₂-SiO₂, pour les pourcentages de 10% et 20%, nous avons utilisé la méthode de la diffraction des rayons X (DRX). Les spectres résultants nous renseignent sur la phase cristallographique obtenue et l'orientation cristalline préférentielle.

La figure V.10 montre la superposition des spectres DRX des échantillons de 10 couches de TiO₂-SiO₂ (avec 10% et 20% de SiO₂) déposées sur une lame de verre et recuites pendant 2 heures en fonction de la variation de la température de recuit et deux autres échantillons sont recuits à 400°C pendant 4 heures.

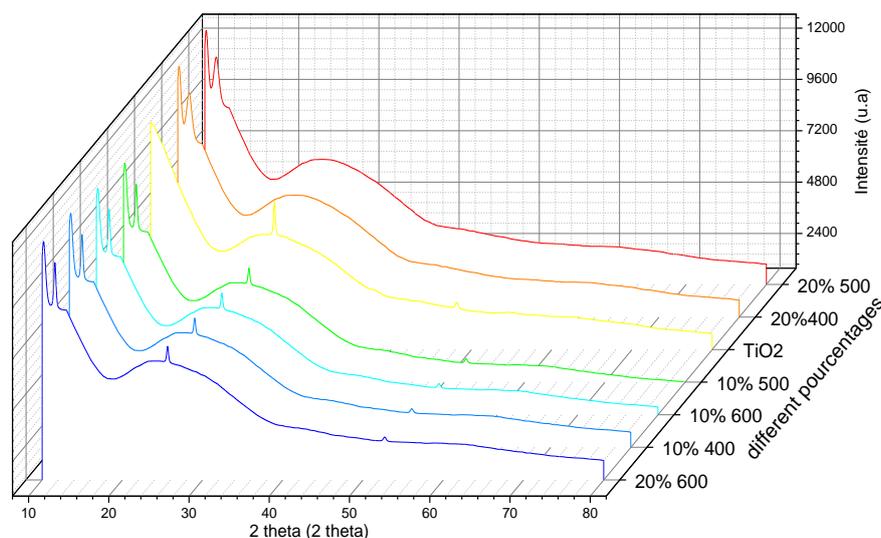


Figure V. 9: Superposition des spectres de diffraction des rayons X des couches de TiO₂-SiO₂ (avec 10% et 20% de SiO₂) déposées sur du verre.

Au regard de l'intensité des pics à 25,4 et à 51,61, on peut noter que la phase anatase est dominante dans les spectres correspondant à :

- 20% de SiO₂ à T=500⁰C et à T=600⁰C pendant 2h,
- 10% de SiO₂ à 400⁰C pendant 4h,
- 10% de SiO₂ à 500⁰C pendant 2h.

L'absence de la phase cristalline de l'oxyde de titane pour les échantillons, de 20% de SiO₂ à T=400⁰C pendant 4h et à 500⁰C pendant 2h, peut être dû à l'insuffisance du temps ou de la température de cristallisation de TiO₂.

V.3.6.2 Etude de la morphologie des surfaces

Les figures ci-dessous regroupent des images AFM en trois dimensions des couches composites de TiO₂-SiO₂ avec des pourcentages de 10% et de 20% de SiO₂ déposées sur les substrats en verre par dip-coating. La figure V.11 représente les échantillons de 10% et de 20% recuits à 400⁰C pendant 2 heures et 4 heures.

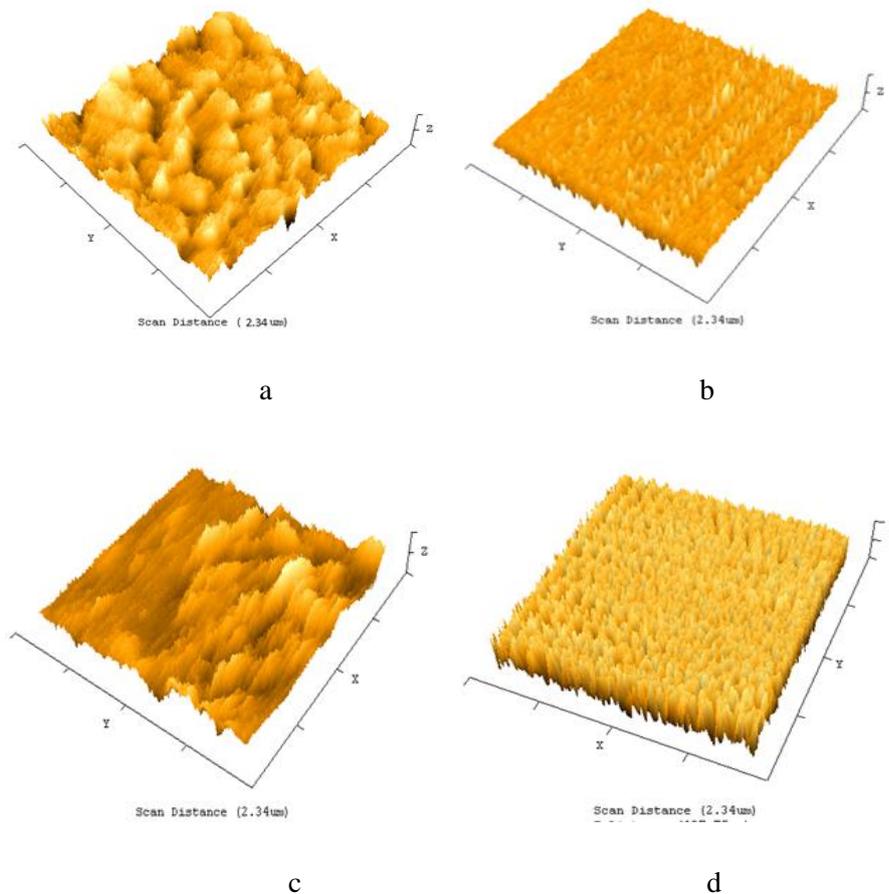


Figure V. 10: Images AFM en 3 dimensions des films composites TiO₂-SiO₂ pour des pourcentages de 10% et 20% de SiO₂ et recuits à 400⁰C pendant 2 h et 4h et avec : « a »: 10% de SiO₂ et t=2h, « b »: 10% de SiO₂ et t=4h, « c » : 20% de SiO₂ et t=2h, « d »: 20% de SiO₂ et t=4h.

Un échantillon mixte de 10% de SiO₂, qui représente un recuit de 400⁰C pendant 2h, sa morphologie de surface indique une structure poreuse avec une absence des grains en phase anatase. Cependant, en augmentant le temps de recuit à 4h, on remarque que le nombre des grains des cristaux d'anatase est plus important et de petite taille. On constate aussi que tous les films minces montrent la même forme de grain (sous forme de colonne).

Pour l'échantillon de 20 %, et qui est recuit sous une température de 400⁰C pendant 2h, la morphologie de surface indique une structure poreuse. Cependant, en augmentant le temps de recuit à 4h, on observe des grains de petite taille et d'un nombre plus important.

On constate aussi que la forme de grain de 20% est différente de celle de 10%.

On constate aussi que les films montrent des surfaces rugueuses. La rugosité (RMS) des films mixtes suit une évolution similaire à celle des observations morphologiques de surface. La rugosité du RMS augmente de 5.75 à 13.07nm pour 10% et de 5.25 à 8.59nm pour 20%, lorsqu'on augmente le temps de recuit de 2h à 4h. L'augmentation de la rugosité peut être interprétée par la croissance de la taille des grains.

Les figures V.12 et V.13 regroupent des images AFM en trois dimensions des couches composites de TiO₂-SiO₂ avec des pourcentages de 10% et de 20% de SiO₂ déposées sur les substrats en verre par dip-coating, ces échantillons sont recuits en fonction de la variation de la température de recuits de 400⁰C, 500⁰C et 600⁰C pendant 2 heures.

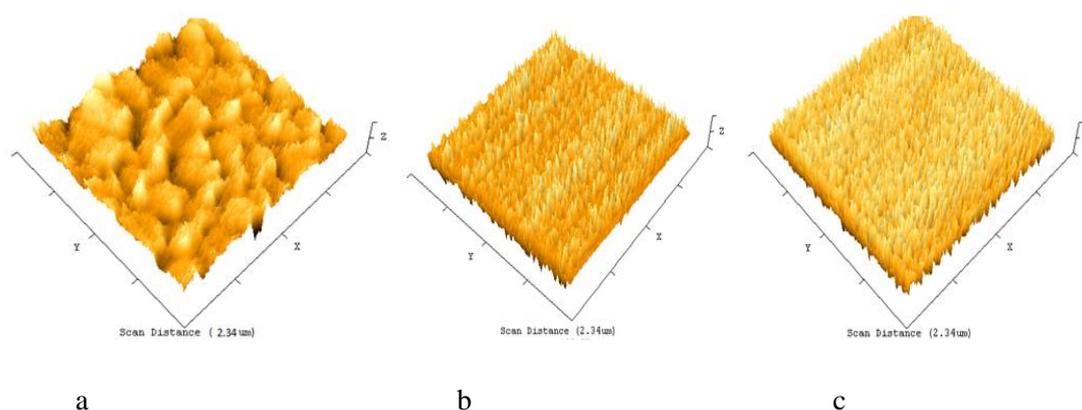


Figure V. 11: Images AFM en 3 dimensions des films composites TiO₂-SiO₂ pour des pourcentages de 10% de SiO₂ et recuits en fonction de la variation de la température de recuit avec ; « a » : T=400⁰C, « b » : T=500⁰C, « c » : T=600⁰C.

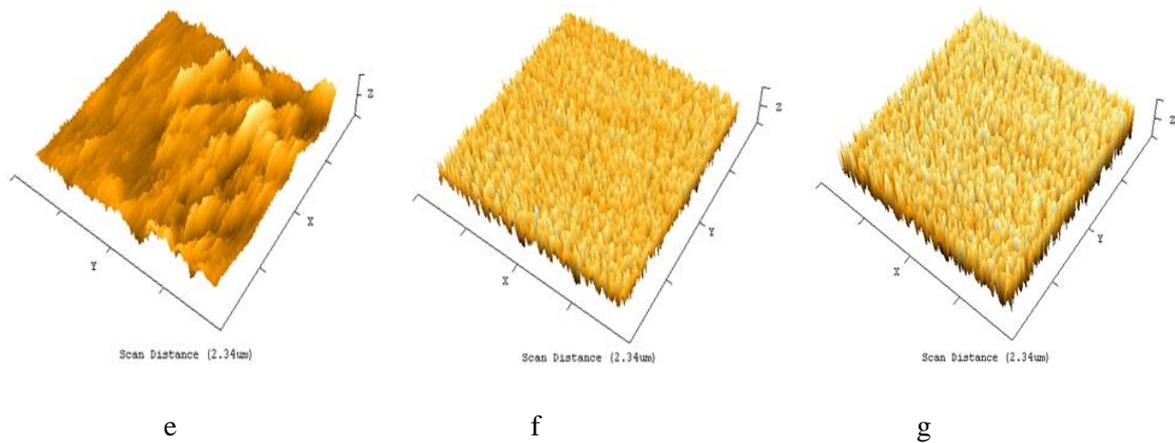


Figure V. 12: Images AFM en 3 dimensions des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ pour des pourcentages de 20% de SiO_2 et recuits en fonction de la variation de la température de recuit ; « e » ; $T=400^\circ\text{C}$, « f » ; $T=500^\circ\text{C}$, « g » ; $T=600^\circ\text{C}$.

Lorsqu'on augmente la température de recuit, on remarque que les grains deviennent plus importants. On constate aussi que tous les films minces montrent la même forme de grain et des surfaces rugueuses. Le tableau V.2 représente la variation de la rugosité (RMS) des films $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ de 10% et de 20% de SiO_2 en fonction de la température de recuit.

Tableau V.2 : Variation de la rugosité (RMS) des films de 10% et de 20% en fonction de la température de recuit.

Pourcentage de SiO_2	10%			20%		
Températures de recuit ($^\circ\text{C}$)	400	500	600	400	500	600
Rugosité RMS (nm)	5.75	11.62	18.58	5.25	9.87	13.98

La rugosité (RMS) des films mixtes suivent une évolution similaire à celle des observations morphologiques de surface. La rugosité du RMS augmente lorsqu'on augmente la température de recuit.

L'augmentation de la rugosité peut être interprétée par la croissance de la taille des grains.

V.3.6.3. Analyse des spectres UV-Visible

La qualité optique des couches minces composites de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, déposées sur des substrats transparents, a été étudiée par spectrométrie UV-Visible.

La figure ci-dessous montre les spectres d'absorbance des couches minces composites de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ pour le pourcentage de 10% et 20 %, à une seule trempage et pour différentes températures de recuit, en fonction de la longueur d'onde.

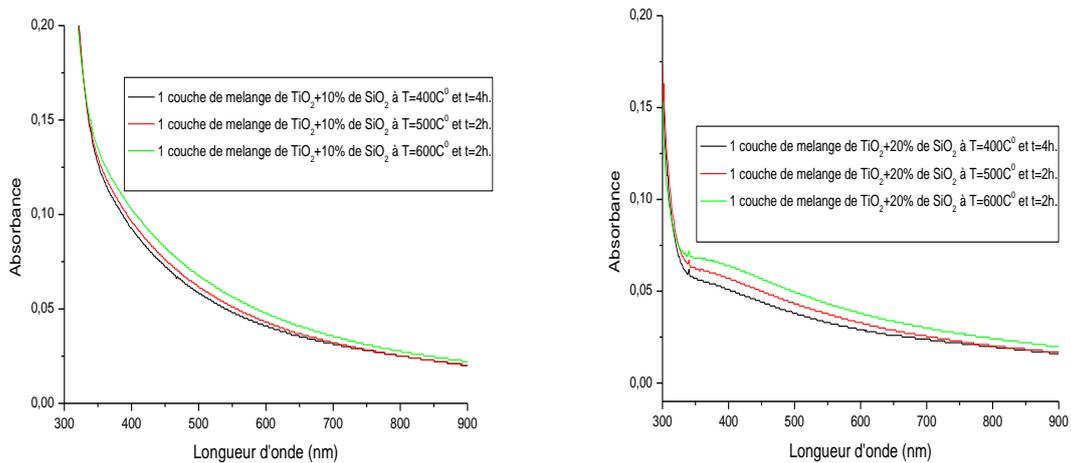


Figure V. 13: Effet du pourcentage de SiO₂ sur le nombre de couches et la température de recuit sur les spectres d’absorbance.

Ces courbes montrent l’influence du taux de pourcentage de SiO₂ et la température de recuit sur les propriétés optiques des couches minces composites. Nous constatons que l’allure générale des spectres est presque identique. Nous constatons que les échantillons présentent une faible absorbance dans le domaine visible; elle est de l’ordre de 0.02 à 0.1% pour l’ensemble des films sur une large gamme de longueur d’onde de 300 à 800 nm.

Les niveaux d’absorption des films composites TiO₂-SiO₂ augmentent légèrement en fonction de la température de recuit; cette augmentation est liée à l’amélioration de la diffusion provoquée par l’augmentation de la rugosité de la surface.

Nous remarquons aussi que l’augmentation du taux de pourcentage de SiO₂ diminue l’intensité de taux d’absorption. La figure ci-dessous représente cet effet.

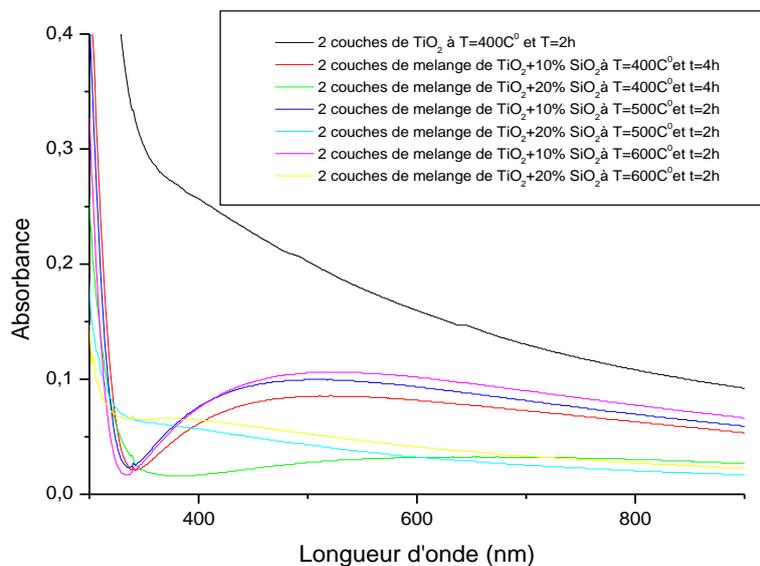


Figure V. 14: Spectres d’absorption des couches minces composites de TiO₂-SiO₂ en fonction de la longueur d’onde.

V.3.6.4. Adsorption du Bleu de méthylène « BM » sur les couches composites de TiO₂-SiO₂

L'expérience a été effectuée en vue de déterminer la part d'adsorption du colorant de bleu de méthylène sur les couches composites de TiO₂-SiO₂ (avec 10% et 20% de SiO₂) en fonction de la variation de la température de recuit et en fonction du temps de recuit. Et a les comparer avec la photoactivité des couches minces de TiO₂. Cette photoactivité est obtenue sous irradiation ultraviolette durant 2heures.

Des tests d'adsorption du colorant BM sur les films minces composite de TiO₂ -SiO₂ ont été réalisés en utilisant des spectres d'absorption UV-Visible obtenus par la spectrométrie UV-Visible.

Les résultats de ces tests sont représentés sur la figure V.16.

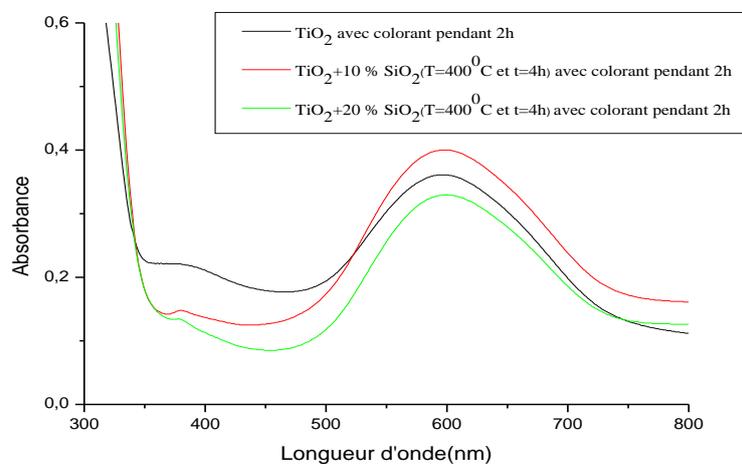


Figure V. 15: Évolution du spectre d'absorbance de bleu de méthylène en présence de la variation du taux de pourcentage de SiO₂ (10% et 20%) à T=4000C pendant 4 heures ; sous irradiation UV.

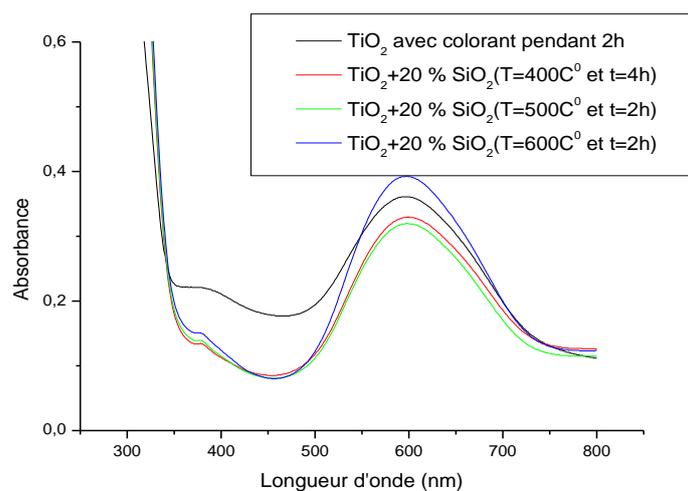


Figure V. 16 : Évolution du spectre d'absorbance du bleu de méthylène en présence de la variation du temps et de la température de recuit des films composites de TiO₂+20% SiO₂ ; sous irradiation UV.

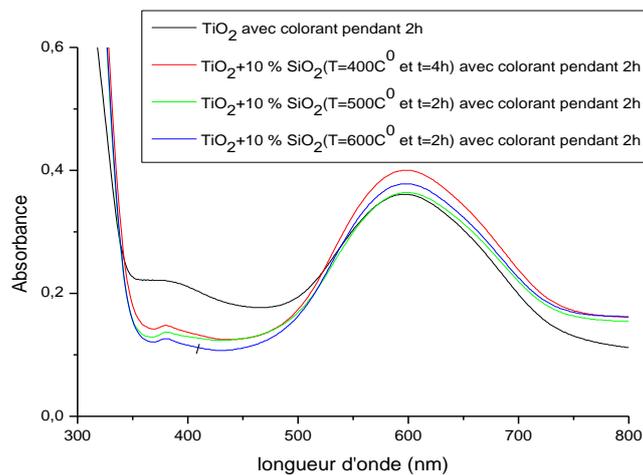


Figure V.16.c : Évolution du spectre d'absorbance de bleu de méthylène en présence de la variation du temps et de la température de recuit des films composites de $\text{TiO}_2+10\%\text{SiO}_2$; sous irradiation UV

Les figures montrent les résultats de l'irradiation de la solution du colorant BM en présence des catalyseurs des couches minces composites de $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$; il y a des couches recuites à 4000C pendant 4h et il y a aussi des couches recuites en fonction de la variation de la température de recuit (les couches de $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ ont deux pourcentages de 10% et de 20% de SiO_2); Cela donne lieu à une augmentation des bandes d'absorbance dans le domaine du visible. Cette bande est responsable de la coloration du bleu de méthylène pour le pic 620nm et ceci est expliqué par le développement de la structure cristalline de film $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$.

On remarque que pour les spectres des échantillons recuit pendant 4 heures pour 10% de SiO_2 il y a une augmentation de l'intensité de la bande d'absorbance par rapport à l'échantillon de TiO_2 neutre et à celui de 20% de SiO_2 .

Tous les échantillons de 10% de SiO_2 représentent les maximums d'intensité d'absorption par rapport à l'échantillon de TiO_2 et ceci est expliqué par le développement de la structure cristalline de film $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$.

L'échantillon de 20% de SiO_2 recuit à 6000C pendant 2h représente le maximum d'intensité d'absorption par rapport à l'échantillon de TiO_2 et à 10% de SiO_2 recuit à 6000C pendant 2h.

L'échantillon de 20% de SiO_2 recuit à 5000C pendant 2 heures et l'échantillon recuit à 4000C pendant 4h représentent les minimums d'intensité d'absorption par rapport à l'échantillon de TiO_2 et ceci s'explique par l'absence de la structure cristalline de film $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$.

La figure V.17 représente l'évolution des spectres d'absorbance des différentes couches composites de $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ (10% et 20% de SiO_2), recuites à des températures différentes, en fonction de la longueur d'onde.

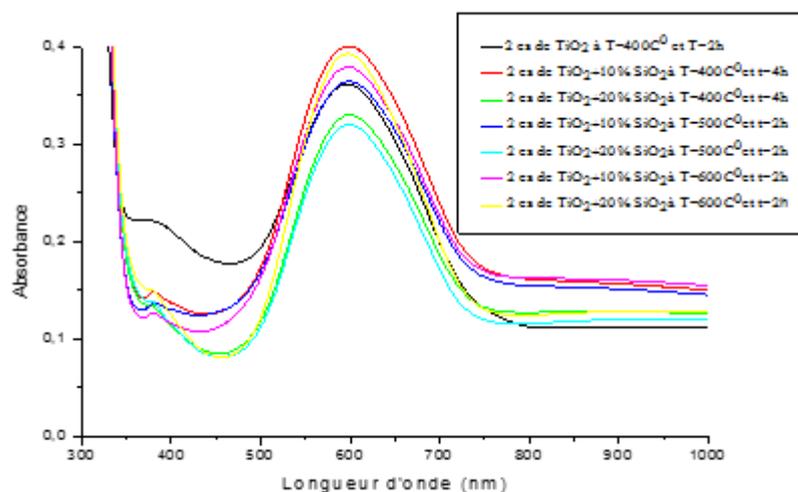


Figure V. 17: Superposition des spectres d'évolution du taux d'absorbance du bleu méthylène en fonction de la température de recuit des couches minces composites de TiO₂-SiO₂ (10% et 20% de SiO₂).

D'après la figure V.17, on constate un plus important taux d'adsorption pour l'échantillon de 20% de SiO₂ recuit à 600°C pendant 2 heures et l'échantillon de 10% recuit à 400°C pendant 4h par rapport aux autres échantillons.

Le maximum du taux d'absorption du colorant est obtenu pour les échantillons de 20% de SiO₂ recuits à 600°C.

D'après les courbes d'absorbance, on a trouvé que le taux d'absorption de TiO₂ est de 0.21 et le tableau V.3 englobe le taux d'absorption des couches minces composites de TiO₂-SiO₂ (10% et 20% de SiO₂), recuites à des températures différentes.

Tableau V.3: Effet de la température de recuit des couches composites de TiO₂-SiO₂ sur le taux d'absorption du colorant

	T=400°C et t=4h	T=500°C et t=2h	T=600°C et t=2h
TiO ₂ +10% SiO ₂	0.26	0.22	0.24
TiO ₂ +20% SiO ₂	0.24	0.23	0.30

En vue de ce résultat, nous avons choisi l'échantillon de 20% de SiO₂ recuit à 600°C pour étudier l'effet du temps d'irradiation sur le taux d'adsorption. Ce dernier présente un support adéquat pour l'adsorption du colorant à cause du développement de la structure cristalline des couches minces composites de TiO₂-SiO₂.

La figure V.18 représente une comparaison entre l'intensité d'absorption pour l'échantillon de 20% de SiO₂ recuit à 600⁰C et l'échantillon de TiO₂ pendant le temps d'exposition (72 heures) sous la lumière UV.

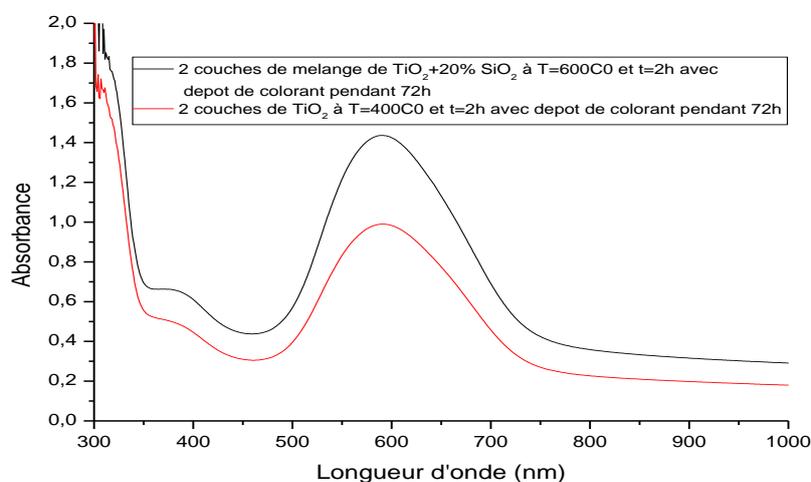


Figure V. 18: Variation de l'intensité d'absorption au temps d'exposition (durant 72 h) à la lumière UV.

Cette figure montre une évolution croissante du taux d'absorption de l'échantillon de 20% de SiO₂ recuit à 600⁰C par rapport à l'échantillon de TiO₂.

D'après les courbes d'absorbance, on a trouvé que le taux d'absorption de TiO₂ est de 0.71 et le taux d'absorption de TiO₂-SiO₂ (20% de SiO₂) est de 1.1.

On veut voir la différence entre le taux d'absorption du film composite de TiO₂-SiO₂ (20% de SiO₂) et celui d'un empilement de couches de TiO₂ -SiO₂.

V.4. Un empilement de couches de TiO₂-SiO₂

V.4.1. Etude de la morphologie de surface des couches alternatives TiO₂-SiO₂

Les couches étudiées sont réalisées par dip-coating sur des substrats en verre à partir de la solution de TiO₂ et de la solution de SiO₂. Les couches minces alternatives de TiO₂-SiO₂ sont recuites à 400⁰C pendant 2heures. L'organigramme des différentes étapes de préparation des couches minces alternatives TiO₂ -SiO₂ est représenté dans la Figure III.10.

L'usage de la microscopie à force atomique AFM sert à l'analyse de la morphologie et à l'estimation de la rugosité de la surface des échantillons. La figure V.19 regroupe des images AFM en trois dimensions des échantillons des couches alternatives comme suit:

- deux couches de TiO₂+ une couche de SiO₂.
- une couche de TiO₂+ une couche de SiO₂ + une couche de TiO₂.
- une couche de SiO₂+ 2 couches de TiO₂.

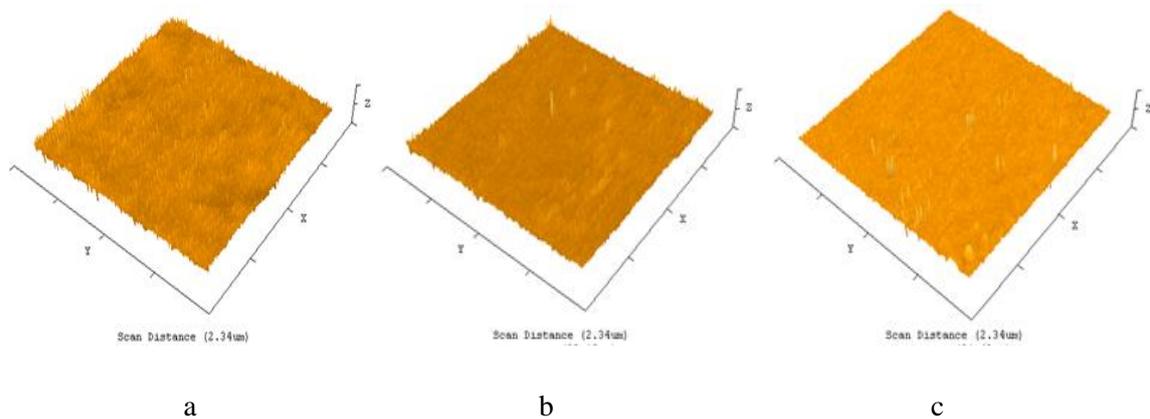
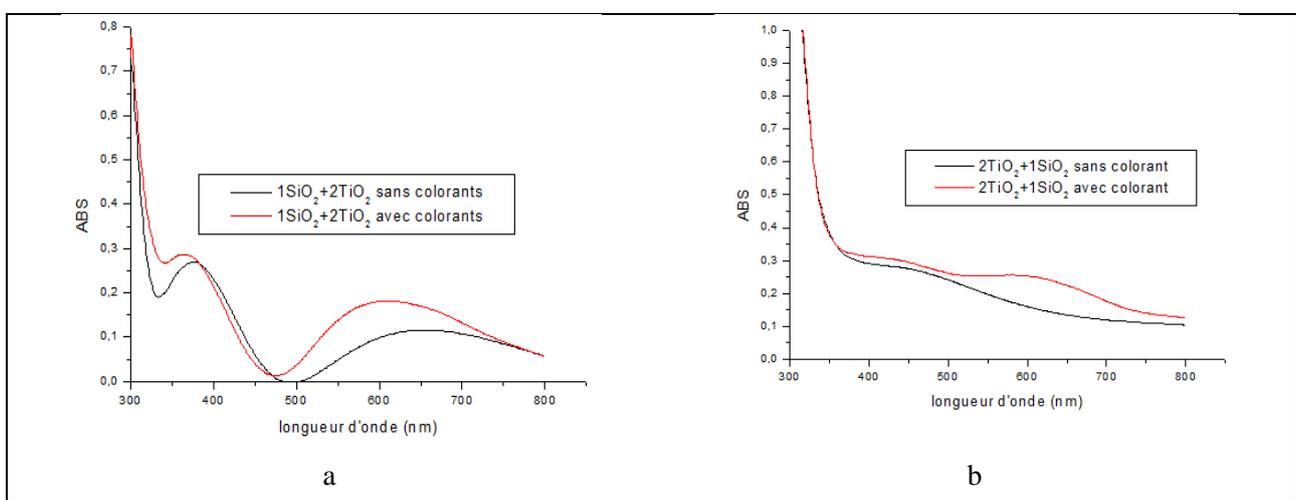


Figure V. 19 : Images AFM en 3 dimensions des films alternatifs $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ recuits à 400°C pendant 2 heures. (a ; deux couches de TiO_2 + une couche de SiO_2 , b ; une couche de TiO_2 + une couche de SiO_2 + une couche de TiO_2 , c ; une couche de SiO_2 + 2 couches de TiO_2)

La figure V.19 montre que les surfaces des films déposés sur du substrat de verre sont fines et compactes et ne représentent pas beaucoup de grains. Cependant, on constate que tous les films ne montrent pas des surfaces rugueuses. La mesure de rugosité (RMS) des films SiO_2 a été effectuée par l'AFM. Comme le montre la Figure V.19, la rugosité du RMS est de 0.65nm pour $2\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$, de 0.62nm pour $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2+\text{TiO}_2$ et de 0.69nm pour $\text{SiO}_2+2\text{TiO}_2$. L'augmentation de la rugosité peut être interprétée par l'augmentation de l'épaisseur.

V.4.2. Adsorption du Bleu de méthylène « BM » sur les couches minces alternatives $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Des tests d'adsorption du colorant BM sur les films minces alternatifs $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ont été réalisés en utilisant des spectres d'absorption UV-Visible obtenus par la spectrométrie UV-Visible et ils sont représentés sur la figure V.20.



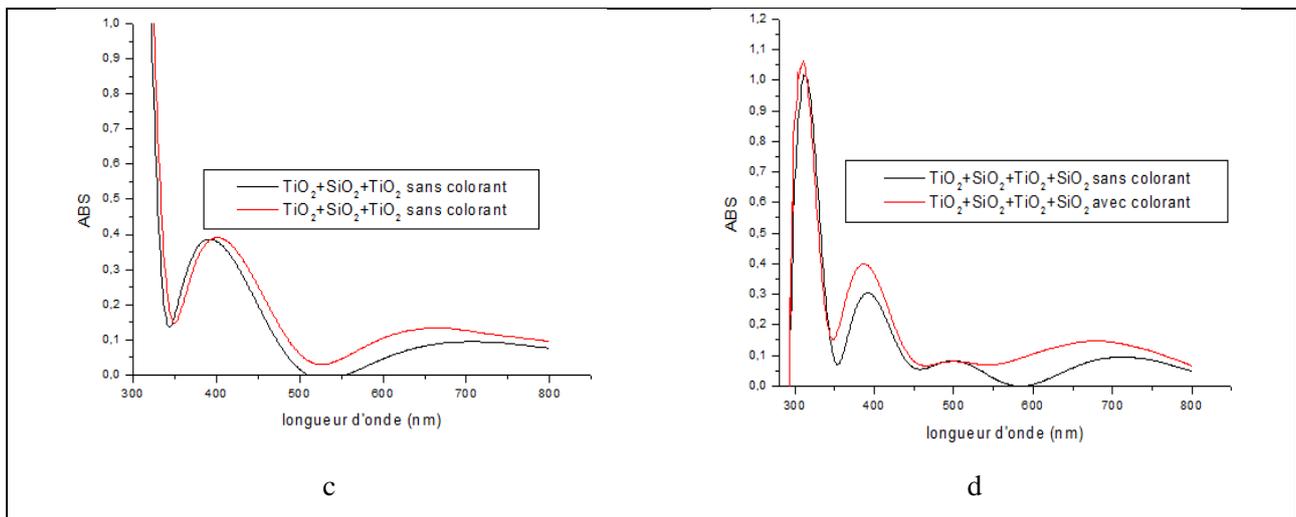


Figure V. 20: Évolution du spectre d'absorbance de bleu de méthylène en présence de la variation de la position de TiO₂-SiO₂; sous irradiation UV

En vue de ces résultats, nous avons choisi l'échantillon de SiO₂+2TiO₂ pour étudier l'effet du temps d'irradiation sur le taux d'adsorption. Ce dernier présente un support adéquat pour l'adsorption du colorant. La figure V.21 représente une comparaison de l'intensité d'absorption entre trois échantillons :

- Le premier est de 2 couches de TiO₂+ 20% de SiO₂ recuit à 600⁰C pendant 2heures; sous la lumière UV pendant 24 heures.
- Le deuxième est un empilement d'une couche de SiO₂+ 2 couches de TiO₂ recuites à 400⁰C pendant 2heures; sous la lumière UV pendant 24 heures.
- Le troisième est de 2 couches de TiO₂ recuites à 400⁰C pendant 2heures; sous la lumière UV pendant 48 heures.

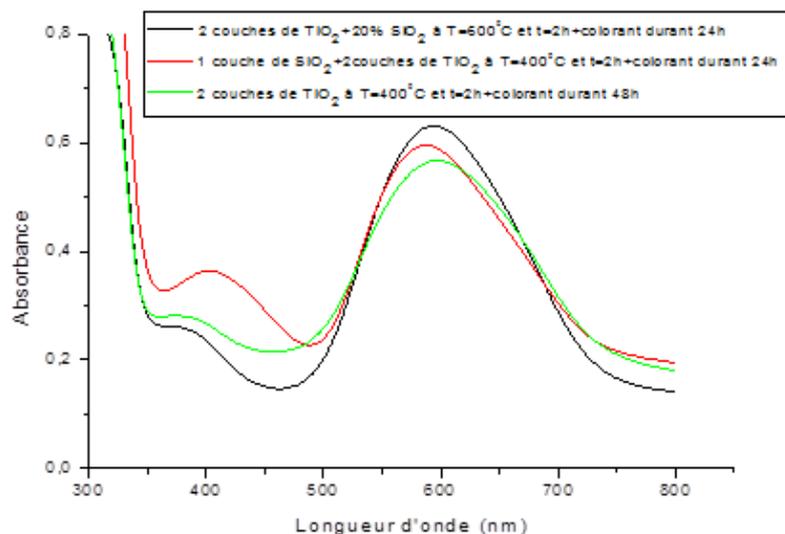


Figure V. 21: Comparaison de l'intensité d'absorption de bleu de méthylène à la lumière UV.

Cette figure montre que l'échantillon de 20% de SiO₂ recuit à 600⁰C représente une bande d'absorption bien définie et une évolution croissante du taux d'absorption par rapport à l'échantillon de l'empilement d'une couche de SiO₂+ 2 couches de TiO₂ et à l'échantillon de TiO₂.

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est de concevoir un système analytique permettant d'évaluer les propriétés photocatalytiques des films de dioxyde de titane. L'approche performante photocatalytique de cette étude vise à réaliser des filtres colorés. Des films de dioxyde de titane ont été réalisés par voie sol-gel selon le procédé dip-coating dans une solution d'isopropoxyde de Titane. En employant cette technique de revêtement par la simplicité et peu coûteuse.

Les conditions de préparation des couches minces de TiO₂ par le procédé sol-gel ont une influence majeure sur les propriétés de ces couches. En conséquence, il est nécessaire d'étudier de façon systématique les propriétés physiques (structurales, optiques,...) des couches minces de TiO₂ préparées par le procédé sol-gel en fonction du temps de recuit et en fonction du nombre de couches. L'analyse des spectres DRX et RAMAN en fonction du temps de recuit montre la présence de la phase cristalline de l'oxyde de titane pour l'échantillon recuit à 400°C pendant 30min. Les analyses faites par les techniques DRX et RAMAN des films minces de TiO₂ avec différentes épaisseurs recuits à 400°C durant deux heures confirment la présence de la structure cristalline de la phase anatase. Cette étude nous a permis aussi de mettre en évidence l'effet de l'épaisseur et du temps de recuits sur la taille des grains des cristallites. Nous avons constaté que plus le nombre de trempages augmente plus la taille des cristallites croît. Les images topographiques faites par microscopie AFM montrent une bonne homogénéité ainsi que l'absence de fissures sur tous les dépôts de couches préparées de TiO₂ en fonction de la variation de l'épaisseur ou du temps de recuits. Les spectres de transmission des couches minces de l'oxyde de titane indiquent que ces films sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV. La bande interdite augmente avec l'augmentation du nombre de couches. Le calcul de l'indice de réfraction des couches minces de TiO₂ à partir des spectres de transmittance montre que ce dernier augmente en fonction du temps de recuit et ainsi que la variation de l'épaisseur. Et d'autre part, la porosité diminue lorsque l'indice de réfraction augmente.

Nous avons effectué une étude expérimentale comportant sur l'adsorption du colorant (bleu de méthylène) sur les photocatalyseurs. Les résultats obtenus au cours de l'étude de l'adsorption ont montré que l'ordre d'adsorbabilité varie dans le sens croissant en fonction du développement de la structure d'anatase. L'étude de l'adsorption a montré que les capacités d'adsorption sur les couches minces de TiO₂ diffèrent selon le nombre de trempages. L'ordre d'adsorbabilité varie dans le sens décroissant sauf dans le cas de deux couches où le taux d'adsorption est supérieur à celui d'une seule couche. Ces deux films possèdent les meilleures propriétés électrochromiques parce qu'ils sont des films les plus lisses. Ce résultat est confirmé par les spectres obtenus par la spectrométrie UV-visible ; les films les plus lisses représentent des spectres sans oscillations des interférences aux interfaces.

Le taux d'adsorption diminue en fonction de l'augmentation du nombre de couches parce que la densité de la surface de couche empêche la pénétration des atomes du colorant. Les résultats photo-électrochimiques montrent que l'adsorption est améliorée suivant le temps. Ce travail montre qu'on peut concevoir un filtre coloré basé sur les propriétés photocatalytiques de films de dioxyde de titane. L'épaisseur de la couche est un facteur très important pour avoir l'adsorption du colorant sur la couche. Ces résultats obtenus ont permis de montrer la possibilité de modifier les films de dioxyde de titane en y insérant un dopant. L'objectif était d'agir sur les propriétés physiques et électrochimiques de la couche de TiO₂ afin d'améliorer les performances photocatalytiques. Pour cet objectif, l'étude a été réalisée en ajoutant le SiO₂. Ceci suggère que les défauts et les impuretés provenant d'atomes interstitiels de SiO₂ disparaissent lorsque la température s'élève. Le recuit provoque donc une réorganisation de la structure. Les résultats photo-électrochimiques montrent que la photoactivité est améliorée suite au dopage du TiO₂ par 10% ou 20% de SiO₂ et qu'il existe une concentration optimale de l'élément dopant. Les résultats obtenus au cours de l'étude de l'adsorption, étape très importante dans le procédé photocatalytique, ont montré que les capacités d'adsorption sur les couches composites TiO₂-SiO₂ (10% à 20% de SiO₂) diffèrent selon l'augmentation de la température ou le temps de recuit. L'ordre d'adsorbabilité varie dans le sens croissant suivant l'augmentation de la température de recuit. Les valeurs de la rugosité de la surface de TiO₂ déposé sur SiO₂ (échantillon TiO₂ /SiO₂/verre) sont relativement grandes comparées à celles correspondant aux couches TiO₂ déposées directement sur du verre. La photocatalyse semble donner des résultats intéressants à l'adsorption du colorant. Elle est toutefois fortement influencée par un certain nombre de facteurs.

Dans cette perspective, une augmentation du rendement pourrait être obtenue grâce à des progrès relatifs aux lampes UV et aux photocatalyseurs. Les lampes doivent gagner une puissance énergétique de façon à minimiser la taille du réacteur. Il est également important de réduire au maximum l'espace entre la source d'activation et le catalyseur. De plus, en vue d'éventuelles applications encore moins énergivores, il serait intéressant de chercher à diminuer l'énergie nécessaire au déroulement du processus photocatalytique pour pouvoir utiliser le rayonnement solaire comme alternative à la lampe UV. Cette possibilité pourrait améliorer l'adsorption du colorant. Ce travail mérite d'être approfondi par l'identification de chaque colorant et des intermédiaires réactionnels. Une étude plus approfondie des propriétés optiques (indice de réfraction) et de la porosité est souhaitable pour une meilleure compréhension des propriétés photocatalytiques des films composites de TiO₂-SiO₂. Améliorer la compréhension de la contribution de l'interface SiO₂-TiO₂ à la cristallisation des films.

Bibliographie

- [1] Fujishima A. and Honda K. Electrochemical Photolysis of water at a Semiconductor Electrode. *Nature*. Vol 5358 (238); pp. 37-38, 1972.
- [2] O'Regan B. and Graetzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*. Vol 353; pp. 737-740, 1991.
- [3] Carp O., Huisman C.L. and Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress. Solid State Chemistry*. Vol 32(12); pp. 33-177, 2004.
- [4] Jiang H.B., Cuan Q., Wen C.Z., Xing J., Wu D., Gong Q., Li C. and Yang H.G. Anatase TiO₂ Crystals with Exposed High-Index Facets. *Angewandte Chemie*. Vol 50(16), pp. 3764-3768, 2011.
- [5] Wei C., Kuang Q., Wang Q. and Zhaoxiong X. Engineering a high energy surface of anatase TiO₂ crystals towards enhanced performance for energy conversion and environmental applications. *RSC Advance*. Vol 5; pp. 203-216, 2015.
- [6] Bruno P. Étude de gels d'oxyde de titane entrant dans la fabrication de cellules photovoltaïques. Thèse de doctorat. Université du Maine. 2010.
- [7] Russell A. The mineralogical magazine. *Journal of the Mineralogical society*. Vol 5; pp. 229-234, 1955.
- [8] Lan Y., Lu Y. and Ren Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nano Energy*. Vol. 2(5); pp. 1031-1045, 2013.
- [9] Simons P.Y. and Dachille F. The structure of TiO₂ II, a high-pressure phase of TiO₂. *Acta Crystallographica*. Vol 23(2); pp. 334-336, 1967.
- [10] Latroche M., Brohan L., Marchand R. and M. Tournoux. New hollandite oxides: TiO₂(H) and K_{0.06}TiO₂. *Journal Solid State Chemistry*. Vol 81(1); pp. 78-82, 1989.
- [11] Sarah Bouhadoun. Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse. Thèse de doctorat. Université Paris-Sud. 2015.
- [12] Santosh S. and Madhvendra N. Electronic structure and optical properties of prominent phases of TiO₂. *Journal Indian Academy of Sciences*. 89(5). (2017).
- [13] Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surface science report*. Vol 48(4); pp. 53-229, 2003.
- [14] Shang-Di M. and Ching W.Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Physical Review B*. Vol 51(19); pp. 13023-13032, 1995.
- [15] Alan M. The crystallization of anatase and rutile from amorphous titanium dioxide under hydrothermal conditions. *American Mineralogist*. Vol 61; pp. 419-424, 1976.
- [16] Grzmil B., Glen M., Kic B. and Lubkowski K. Study of the anatase to rutile transformation kinetics of the modified TiO₂. *Polish Journal of Chemical Technology*. Vol 15(2); pp.73-80, 2013.
- [17] Tang H., Prasad K., Sanjines R., Schimid P.E. and Levy F. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. *Journal of Applied Physics*. Vol 75; pp. 20-42, 1994.
- [18] Goodenough J.B. Direct Cation-Cation Interactions in Several Oxides. *Physical Review*. Vol 117; pp. 14-42, 1960.
- [19] Castaneda L., Alonso J.C., Ortiz A., Andrade E., Saniger J.M., and Banuelos J.G. Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films. *Materials Chemistry and Physics*. Vol 77(3); pp. 938-944, 2002.

- [20] Luttrell T., Halpegamage S., Tao J., Kramer A., Sutter E. and Batzill M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile?- Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific Reports*. Vol 4; pp. 40-43, 2014.
- [21] Agatino D., Marianna B., and Leonardo P. Review Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst. *Journal catalysis*. , vol 3; pp. 36-73.2013.
- [22] Tong Z. and Shang-Peng . The Stability, Electronic Structure, and Optical Property of TiO₂ Polymorphs. *Journal Physical Chemistry C*. Vol 118 (21); pp. 11385-11396, 2014.
- [23] Rogers D.B., Shannon R.D., Sleight A.W. and Gillson J.L. Crystal chemistry of metal dioxides with rutile-related structures. *Inorganic Chemistry*. Vol 8 (4), pp. 841-849, 1969.
- [24] Jaćimović J., Vâju C., Gaál R., Magrez A., Berger H. and Forró L. High-Pressure Study of Anatase TiO₂. *Materials*. Vol 3(3); 1509-1514, 2010.
- [25] Beltran A., Gracia L. and Andrés J. Density Functional Theory Study of the Brookite Surfaces and Phase Transitions between Natural Titania Polymorphs. *Journal Physica Chemistry B*. Vol 110 (46); pp. 23417-23423, 2006.
- [26] Koelsch M., Cassaignon S., Thanh Minh C. and Guillemoles J.F. Electrochemical comparative study of titania (anatase, brookite and rutile) nanoparticles synthesized in aqueous medium. *Thin Solid Films*. Vol 451; pp. 86-92, 2004.
- [27] Bak T., Nowotny M. K., Sheppard L. R. and Nowotny J. Charge Transport in Cr-Doped Titanium Dioxide. *Journal Physical Chemistry C*. Vol 112 (18); pp. 7255-7262, 2008.
- [28] Grey I.E. and Wilson N.C. Titanium vacancy defects in sol-gel prepared anatase. *Journal. Solid State Chemistry*. Vol 180; pp. 670-678, 2007.
- [29] Frank A.J., Kopidakis N. and Lagemaat J.V. Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: Transport, recombination and photovoltaic properties. *Coordination Chemistry Reviews*. Vol 248(13); 1165-1179, 2004.
- [30] Liu S., Liu G. and Feng Q. Al-doped TiO₂ mesoporous materials: synthesis and photodegradation properties. *Journal Porous Materials*. Vol 17; pp. 197-206, 2010.
- [31] Subramanian M., Vijayalakshmi S., Venkataraj S. and Jayavel R. Effect of cobalt doping on the structural and optical properties of TiO₂ films prepared by sol-gel process. *Thin solid films*. Vol 516(12); pp. 3776-3782, 2008.
- [32] Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K. and Taga Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*. Vol 293(5528); pp. 269-271, 2001.
- [33] Di Valentin C., Finazzi E., Pacchioni G., Slloni A., Livraghi S., Paganini M.C. and Giamello E. N-doped TiO₂ :Theory and experiment. *Chemical Physics*. Vol 339; pp. 44-56, 2007.
- [34] Soni S.S., Henderson M.J., Bardeau J.F. and Gibaud A. Visible-light photocatalysis in titania-based mesoporous thin films. *Advanced Materials*. Vol 20;1493-1498, 2008.
- [35] Catherine Pighini. Synthèses de nanocristaux de TiO₂ anatase a distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface. Thèse de Doctorat. Université de Bourgogne. 2006.
- [36] S. Chakrabarti, D. Das, D. Ganguli, S. Chaudhuri, "Tailoring of room temperature excitonic luminescence in sol-gel zinc oxide-silica nanocomposite films", *Thin Solid Films* 441 228-237. 2003.
- [37] HAFDALLAH Abdelkader. Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices. These de doctorat. Université des frères Mentouri Constantine. 2016.

- [38] TASSOULT H. Effet des défauts intrinsèques dans les absorbeurs CIGS sur les performances des cellules solaires en couches minces. Thèse de doctorat. Université du Sétif.2018.
- [39] Chengfei JIN. Dépôts de TaNx par pulvérisation cathodique magnétron à fort taux d'ionisation de la vapeur pulvérisée. Thèse de doctorat. Université Paris-Sud.2011.
- [40] Vincent EDON. Dépôt d'oxydes de grille par pulvérisation cathodique magnétron : corrélation entre les propriétés du plasma et celles des films déposés. Université Paris-Sud.2007.
- [41] Sylvain TRICOT. Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces. Thèse de doctorat. Université D'ORLÉANS.2008
- [42] Jean-Christophe Orlianges. Optimisation du dépôt par ablation laser de films minces d'Alumine et de carbone tétraédrique amorphe pur et dopé ; Propriétés des couches et intégration dans la fabrication de composants MEMS RF. Thèse de doctorat. Université de Limoges.2003.
- [43] H. O. Pierson, "Fundamentals of Chemical Vapor Deposition," in Handbook of chemical vapor deposition (CVD), Principles, Technology, and Applications, pp. 36–67, 2000.
- [44] Kamal BABA. Développement et optimisation du procédé Spray Plasma de dépôt de couches minces d'oxyde de zinc ; Application aux cellules photovoltaïques. Thèse de doctorat. Université Paris 13.2013.
- [45] Djamel ZERROUKI. ASSEMBLAGES COLLOÏDAUX ORGANISÉS. Thèse de doctorat. Université Paris VI.2007.
- [46] Valentin GÂTÉ. Ecriture de motifs périodiques submicrométriques sur film TiO₂ sol-gel par Lithographie Interférométrique Dynamique sur de grandes surfaces. Thèse de doctorat. Université de Lyon.2013.
- [47] Audrey POTDEVIN-CAUMOND. Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres. Thèse de doctorat. Université de BLAISE PASCAL - CLERMONT FERRAND II.2007.
- [48] Collignon F. Cahier technologique sol-gel. *CERTECH centre de ressources technologiques en chimie*. pp 4-19, 2008.
- [49] Serpone N., Dondi D. and Albini A. Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products. *Inorganica Chimica Acta*. Vol 360; pp.794-802, 2007.
- [50] Bonetta S., Bonetta S., Motta F., Strini A. and Carraro E. Photocatalytic bacterial inactivation by TiO₂-coated surfaces. *AMB Express*. Vol 3(1); pp. 59-62, 2013.
- [51] Maness P., Smolinski S., Blake D. M., Huang Z., Wolfrum E. J. and Jacoby W. A. Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction: toward an Understanding of Its Killing Mechanism. *Appl Environ Microbiol*. Vol 65(9) ; pp. 4094-4098, 1999.
- [52] Horie J., Saito T. and Iwase T. Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO₂ on mutansstreptococco. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. Vol 14(4); pp. 369-379, 1992.
- [53] Silveyra-Morales R. TEM evidence of ultrastructural alteration on Pseudomonas aeruginosa by photocatalytic TiO₂ thin films. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. Vol 70(1); pp. 45-50, 2003.
- [54] Dariusz Mitoraj M.S. Visible light inactivation of bacteria and fungi by modified titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology*. Vol 6; pp. 642-648, 2007.
- [55] Varghese O. Hydrogen sensing using titania nanotubes. *Sensors and Actuators B: Chemical*. Vol 93; pp. 338-344, 2003.
- [56] Fujishima A., Rao T.N. and Tryk D.A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. Vol 1(1); pp. 1-21, 2000.

- [57] Seger B. and Kamat P. V. Fuel Cell Geared in Reverse: Photocatalytic hydrogen production using a TiO₂/Nafion/Pt Membrane Assembly with no applied bias. *Journal of Physical Chemistry C*. Vol 113(43); pp. 18946-18952, 2009.
- [58] Joo J., Kwon S. G., Yu T., Cho M., Lee J., Yoon J. and Hyeon T. Large-scale synthesis of TiO₂ nanorods via nonhydrolytic sol-gel ester elimination reaction and their application to photocatalytic inactivation of *E. coli*. *Journal of Physical Chemistry B*. Vol 109(32); pp. 15297-15302, 2005.
- [59] Chae S.Y., Park M.K., Lee S.K., Kim T.Y., Kim S.K. and Lee W.I. Preparation of Size-Controlled TiO₂ Nanoparticles and Derivation of Optically Transparent Photocatalytic Films. *Chemistry of Materials*. Vol 15(17); pp. 3326-3331, 2003.
- [60] Šuligoj A., Štanger U. L. and Tušar N.N. Photocatalytic air-cleaning using TiO₂ nanoparticles in porous silica substrate. *Chemical Papers*. Vol 68(9); pp. 1265-1272, 2014.
- [61] Houmard M. Revêtements sol-gel TiO₂-SiO₂ naturellement super-hydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue. Thèse de doctorat. Institut polytechnique de grenoble. 2009.
- [62] Machida M., Norimoto K., Watanabe T., Hashimoto K. and Fujishima A. The effect of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ photocatalyst. *Journal of Materials Science*. Vol 34; pp. 2569-2574, 1999.
- [63] Ren D., Cui X., Zhen J., Zhang Q., Yang X., Zhang Z. and Ming L. Study on the Superhydrophilicity of the SiO₂-TiO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Method at Room Temperature. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Vol 29(3); pp. 131-136, 2004.
- [64] Mohamed M.M., Salama T.M. and Yamaguchi T. Synthesis, characterization and catalytic properties of titania-silica catalysts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol 207 ; pp. 25-32, 2002.
- [65] X. Fu, Clark L.A., Yang Q. and Anderson M.A. Enhanced Photocatalytic Performance of Titania-Based Binary Metal Oxides: TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂. *Environmental Science et Technology*. Vol. 30(2); pp. 647-653, 1996.
- [66] Guan K. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films. *Surface and Coatings Technology*. vol 191 ; pp. 155-161, 2005.
- [67] Guan K., Lu B. and Yin Y. Enhanced effect and mechanism of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ films. *Surface and Coatings Technology*. Vol 173(2) ; pp. 219-223, 2003.
- [68] Bland B. and Barbottin G. Defects in silica films, their nature-their properties, tiré de instabilities in silicon devices ,G.Barbottin et A.Vapaille. Elsevier editions. Vol 1 ; pp.104-149, 1986.
- [69] Bakos T. Defects in amorphous SiO₂; reactions, dynamics and optical properties. Thèse de doctorat. Nashville, Tennessee 2003.
- [70] DaSilva J.R.G., Pinatti D.G., Anderson C.E. and Rudee M.L. A refinement of the structure of vitreous silica. *Philosophical Magazine*. Vol 31(3) ; pp. 713-717, 1975.
- [71] Boyd F.R. and England J.L. Apparatus for Phase-Equilibrium Measurements at Pressures up to 50 Kilobars and Temperatures up to 1750°C. *Journal of Geophysical Research*. Vol 65 ; pp. 741-749, 1960.
- [72] Henri HAY. Étude de la structure et des propriétés des polymorphes de SiO₂ et B₂O₃ par méthodes ab initio. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie curie. 2016.
- [73] Lee H.J., Hann S.H., Kim E.J. and You Y.Z. Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO₂-SiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating. *Journal of Materials Science*. Vol 39 ; pp. 3683-3688, 2004.

- [74] Yu J.C., Yu J., Ho W. and Zhao J. Light-induced super-hydrophilicity and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ thin films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Vol 148(3) ; pp. 331-339, 2002.
- [75] Chul-Sung Lee., Eun-Kyeong Kim., Ji-Yeong Kim., Sang Sub Kim. Surface properties of sol-gel processed TiO₂-SiO₂ amorphous composite films. *Metals and Materials International*. Vol 18 (5); pp 869–873.2012.
- [76] Langlet M., Marage P. and Joubert J.C. Aerosol-gel deposition of oxide films in the system SiO₂-TiO₂. *Advanced Sciences and Technologies*. Vol 5; pp. 267-274, 1995.
- [77] Almeida R.M. and Christensen E.E. Crystallization behavior of SiO₂-TiO₂ sol-gel thin films. *Journal of Sol-Gel Science and Technologies*. Vol 8; pp. 409-414, 1997.
- [78] Wallidge G.W., Anderson R., Mountjoy G., Pickup D.M., Gunawidjaja P., Newport R.J. and Smith M.E. Advanced physical characterisation of the structural evolution of amorphous (TiO₂)_x(SiO₂)_{1-x} sol-gel materials. *Journal of Materials Science*. Vol 39(22); pp. 6743-6755, 2004.
- [79] Ghazzal M.N. Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO₂. Thèse de doctorat. Université Paul Verlaine de Metz. 2008.
- [80] Baur. E and Perret A. The action of light on dissolved silver salts in the presence of zinc oxide. *Helvetica Chimica Acta*. Vol.7; pp. 910-915, 1924.
- [81] S. Kato, F. Mashio, Autooxidation by TiO₂ as a photocatalyst. *Abstr Book. Annu. Meet Chemical. Society of Japan*, p. 223, 1956.
- [82] Formenti M and Teichner S.J. Partial oxidation of paraffins and olefins by heterogeneous photocatalysis. *Photochemical and Photobiological Sciences*. Vol. 2; pp. 1011-1023, 1973.
- [83] Walker A. and Teichner S.J. Heterogeneous photocatalysis: Photooxidation of methyl butanol. *Journal of Catalysis*. Vol 50; pp. 237-243, 1977.
- [84] Djeghri N. and Teichner J.S. Heterogeneous photocatalysis: the photooxidation of 2-methyl butane. *Journal of Catalysis*. Vol 62; pp. 99-106, 1980.
- [85] Serpone N., Emeline A.V., Horikoshi S., Kuznetsov V.N. and Ryabchuk V.K. On the genesis of heterogeneous photocatalysis: a brief historical perspective in the period 1910 to the mid-1980s. *Photochemical and Photobiological Sciences*. Vol 11(7): pp. 1121-1150, 2012.
- [86] Frank S.N. and Bard A.J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. *Journal of the American Chemical Society*. Vol 99(1); pp. 303-304, 1977.
- [87] ZEKRI M. MISE AU POINT D'UN REACTEUR PHOTOCATALYTIQUE POUR LA DEPOLLUTION DE L'EAU. Thèse de doctorat. Université PARIS-SUD.2012.
- [88] Bouhadoun S. Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse. These de doctorat. Université Paris-Sud. 2015.
- [89] Kraeutler B., Jaeger C.D. and Bard A.J. Direct observation of radical intermediates in the photo-Kolbe reaction - heterogeneous photocatalytic radical formation by electron spin resonance. *Journal of the American Chemical Society*. Vol 100(15); pp. 4903-4905, 1978.
- [90] Konstantinou I. and Albanis T.A. TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations: A Review. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol 49 ; pp. 1-14, 2004.
- [91] Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C. and Herrmann J. M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol 31(2) ; pp. 145-157, 2001.

- [92] Tang W.Z. and Huang C.P. UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. *Chemosphere*. Vol 31(9); pp. 4157-4170, 1995.
- [93] Guillard C., Lachheb H., Houas A., Ksibi M., Elaloui E. and Herrmann J.M. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Vol 158(1) ; pp. 27-36, 2003.
- [94] Bizani E., Fytianos K., Poullos I. and Tsiridis V. Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials*. Vol 136, pp. 85-94, 2006.
- [95] Poullos I. and Tsachpinis I. Photodegradation of the textile dye Reactive Black 5 in the presence of semiconducting oxides. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Vol 71; pp. 349-354, 1999.
- [96] Tunesi S. and Anderson M. Influence of chemisorption on the photodecomposition of salicylic acid and related compounds using suspended titania ceramic membranes. *Journal of Physical Chemistry*. Vol 95(8); pp. 3399-3405, 1991.
- [97] Tada H. and Tanaka M. Dependence of TiO₂ Photocatalytic Activity upon Its Film Thickness. *Langmuir*. Vol 13(2) ; pp. 360-364, 1997.
- [98] Herrmann J.M. Heterogeneous Photocatalysis : an Emerging Discipline Involving Multiphase System. *Catalysis Today*. Vol 24 ; pp. 157-164, 1999.
- [99] Herrmann J.M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). *Topics in Catalysis*. Vol 34(1); pp. 49-65, 2005.
- [100] Ollis D. F., Pelizzeti E., Serpone N., Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environ. Science. Technology*. vol (9). pp 1523-1529. (1991).
- [101] TRISTAN AILLET. M. CONCEPTION ET MISE EN OEUVRE DE REACTEURS PHOTOCHIMIQUES INTENSIFIES. Thèse de doctorat. Université de Toulouse .2014
- [102] Lingli Zhu, Juha Suomalainen, Jingbin Liu, Juha Hyypä, Harri Kaartinen and Henrik Haggren. A Review: Remote Sensing Sensors. Chapter 2.2018.
- [103] Rania NASSAR. TRANSFORMATION DE RESIDUS DE MEDICAMENTS PAR CHLORATION OU PHOTOREACTION EN SOLUTION AQUEUSE. thèse de doctorat UNIVERSITÉ DE BORDEAUX.2014.
- [104] D. M. Ruthven, John Wiley and Sons. Principles of adsorption and adsorption processes. *Journal an official Publication of the American Institute of Chemical Engineers*. 1984, xxiv pp 433.
- [105] Beckman C. La surface spécifique d'une poudre ou d'un solide et Caractérisation des Particules", Chitoure S.E. (1979). "Chimie physique des phénomènes de surface . 1999.
- [106] Huchon R. Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application a la conception d'un photoréacteurs pilote. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard –Lyon. 2006.
- [107] Chitoure S.E. Chimie des surfaces introduction a la catalyse. 2^{ème} édition. 1981.
- [108] Slasli M.A. Modélisation de l'adsorption par les charbons micro poreux : Approches théorique et expérimentale. Thèse de doctorat. Université de Neuchâtel. 2002.
- [109] Amit Bhatnagar, Mika Sillanpaa. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potentials adsorbents for water treatment-A review. *Chemical Engineering Journal*. Vol 157; pp. 277-296.2010.

- [110] Fdil F. Etude de la dégradation des herbicides chlorophénoxyalcanoïques par des procédés photochimique et électrochimique. Applications environnementales. Thèse de doctorat. Université Marne-La-Vallée. 2004.
- [111] Mills A., Davies R. H. and Worsley D. Water Purification by Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Society Reviews*. Vol 2 ; pp.145-156, 1993.
- [112] Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W. and Bahnemann D.W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Journal of the American Chemical Society*. Vol 95; pp. 69-96,1995.
- [113] Almquist C. B. and Biswas P. Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO₂ on Its Photoactivity. *Journal of Catalysis*. Vol 212(2); pp. 145-156, 2002.
- [114] Xu N. Effect of particle size of TiO₂ on photocatalytic degradation of methylene blue un aqueous suspensions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol 38(2); pp. 373-379, 1999.
- [115] Jang H.D., Kim S. and Kim S. Effect of particle size and phase composition of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties. *Journal of Nanoparticle Research*. Vol 3(2); pp. 141-147, 2001.
- [116] Lin H., Huang C., Li W., Ni C., Shah S. and Tseng Y. Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol 68(1); pp. 1-11, 2006.
- [117] Nadjet Hadj Salah. Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. these de doctorat L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE.2012.
- [118] Zhang J., Zhou P., Liu J. and Yu J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*. Vol 16(38); pp. 20382-20386, 2014.
- [119] Park G.D., Choi S.H. and Kang Y.C. Electrochemical properties of ultrafine TiO₂-doped MoO₃ nanoplates prepared by one-pot flame spray pyrolysis. *RSC Advances*. Vol 4(33); pp. 173-182, 2014.
- [120] Batzias F.A. and Sidiaras D.K. Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresource Technology*. Vol 98; pp. 1208-1217, 2007.
- [121] Tan I.A.W, Hameed B.H. and Ahm A.L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. Vol 127 ; pp.111-119, 2007.
- [122] Perrin R. and pierre S.J. Chimie industrielle. 2^{ème} édition, 1999.
- [123] Turner G.P.A. Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology: Colour. Chapman and Hall, USA; 3^{ème} Edition, 1988.
- [124] W. L. JEFFRIES. COLOR AND STRUCTURE IN ORGANIC COMPOUNDS. *Journal of the Elisha Mitchell Scientific Society*. Vol. 29, No. 3), pp. 81-88 , 1914.
- [125] Sadou DALHATOU .Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels: Cas des savonneries. these de doctorat. UNIVERSITÉ DE GRENOBLE.
- [126] Bolotin P.A., Baranovsky S.F. and Evstigneev M.P. Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Vol 64; pp. 693-697, 2006.
- [127] Cenens J. and Schoonheydt R.A. Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals*. Vol 36; pp. 214-224, 1998.

- [128] Rager T., Geoffroy A., Hilfikera R. and John M.D. Storeyb, The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. *Physical Chemistry Chemical Physics*. Vol 14; pp. 8074-8082, 2012.
- [129] Beer R., Baumann M. and Kielbassa A. Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue. *Thieme*. Vol 12; pp. 65-71, 2006.
- [130] Huang F., Chen L., Wang H. and Yan Z. Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal*. Vol 162; pp. 250-256, 2010.
- [131] Dutta K., Mukhopadhyaya S., Bhattacharjee S. and Chaudhuri B. Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials B*. Vol 84; pp. 57-71, 2001.
- [132] Rafatullaha M., Sulaimana O., Hashima R. and Ahmad A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*. Vol 177; pp. 70-80, 2010.
- [133] Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials*. Vol 164; pp. 53-60, 2009.
- [134] Sukumaran V.S. and Ramalingam A. Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue. *Journal of Quantum Information Science*. Vol 1; 69-72, 2011.
- [135] Sbai G., Oukili K. and Loukili M. Study of the degradation of the colouring agents of textile application on the Methylene blue. *International Journal of Innovation and Applied Studies*. Vol 16(2); pp. 272-279, 2016.
- [136] Bennani A.K., Badia M., Hachkar M., Bakasse M. and Yaacoubi A. Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi. *Revue des sciences de l'eau*. Vol 23(4); pp. 69-98, 2010.
- [137] Hemissi M. Synthèse des couches de TiO₂ et SnO₂ et caractérisation de leurs propriétés optiques. Thèse de doctorat. Université de Sétif. 2009.
- [138] Pechini M.P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. Brevet U.S. n°3 330 697, 1967.
- [139] Ménana HADDOU. Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. Thèse de doctorat. Université de Toulouse. 2010
- [140] Reymond-Laruinaz S. Biomolécules et systèmes nanostructurés: Caractérisation par spectrométrie Raman exaltée de surface (SERS). Thèse de doctorat. Université de Bourgogne. 2014.
- [141] Alexandra C. Mise en place du contrôle terminal des préparations d'anticancéreux injectables par spectrométrie UV-visible-IRTF, Multispec® à l'Unité de Pharmacie Clinique et Cancérologique de l'Hôpital Bon Secours de Metz: Aspects analytiques et organisationnels. Thèse de doctorat. Université Henri Poincaré -NANCY I. 2009.
- [142] Aigouy L., De Wilde Y. and Frétygny C. Les nouvelles microscopies: A la découverte du nanomonde. 2^{ème} édition, Belin. pp.65-67, 2006.
- [143] Raphaël M-B. Minéralogie quantitative au microscope électronique à balayage et analyse d'images Application à la caractérisation minéralogique de résidus miniers. Thèse de Doctorat. École Polytechnique de Montréal. 2003.
- [144] Jacques Faerber, Microscopie électronique à balayage, Microanalyse X par sonde électronique, ICPMS, Strasbourg, 2004.
- [145] Azzam R.M.A., Bashara N.M. Ellipsometry and polarized ligh. 1st ed, North-Holland publishing company, Amsterdam, New York, Oxford. 1977.

- [146] Ivanda M., Music S., Popovic S. and Gotic M. XRD, Raman and FT-IR spectroscopic observations of nanosized TiO₂ synthesized by the sol-gel method based on an esterification reaction. *Journal of Molecular Structure*. Vol 480; pp. 645-649, 1999.
- [147] Castrejón-Sánchez V.H., Camps E. and Camacho-López M. Quantification of phase content in TiO₂ thin films by Raman spectroscopy. *Superficies y Vacío*. Vol 27(3); pp. 88-92, 2014.
- [148] Kah H.L., Hong Y.C., Shaliza I. and Pichiah S. Palladium nanoparticles anchored to anatase TiO₂ for enhanced surface plasmon resonance-stimulated, visible-light-driven photocatalytic activity. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. Vol 6; pp. 428-437, 2015.
- [149] Ben Naceur J., Gaidi M., Bousbih F., Mechiakh R. and Chtourou R. Annealing effects on microstructural and optical properties of Nanostructured-TiO₂ thin films prepared by sol-gel technique. *Current Applied Physics*. Vol 12; pp. 422-428, 2012.
- [150] Kharoubi A., Bouaza A., Benrabah B., Ammari A. and Khiali A. Characterization of Ni-doped TiO₂ thin films deposited by dip-coating technique. *European Physical Journal Applied Physics*. Vol 72; pp. 303- 311, 2015.

Résumé

Ce présent mémoire a porté sur l'étude et la caractérisation des couches minces photocatalyseurs TiO_2 non dopés et dopés de SiO_2 . Les qualités photocatalytiques de l'oxyde de titane sont limitées par s'adsorption du colorant. L'objectif est d'agir sur les propriétés physiques et électrochimiques de la couche de TiO_2 afin d'améliorer les performances photocatalytiques. Nous avons cherché dans ce travail l'effet de la structure cristalline de l'anatase de TiO_2 en fonction de nombre de couches minces de TiO_2 et en fonction du temps de recuit puis ensuite leur capacité d'adsorber la solution de bleu de méthylène dans le but de réaliser des filtres colorés à partir du processus photocatalytique. Les propriétés photo-induites du TiO_2 pouvaient être modifiées lorsque ce composé est enlisé dans une matrice de silice. Le dopage par SiO_2 vise une plus grande sensibilisation du matériau obtenu. Les analyses faites par les techniques DRX et RAMAN indiquent que la phase anatase est dominante. La microscopie AFM, montre une bonne homogénéité ainsi que l'absence de fissures sur tous les dépôts de couches préparées. La spectroscopie UV-Visible indique que tous les films sont transparents dans le visible et opaques dans l'UV. Une étude d'adsorption du colorant bleu de méthylène a été faite sur un photocatalyseur TiO_2 et ceci pour une réalisation ultérieure d'un composant optique qui est le filtre coloré. Les résultats obtenus au cours de cette étude, ont montré que la capacité d'adsorption varie en fonction du nombre de couches minces déposées et en fonction du temps d'exposition sous la lumière UV. Le résultat obtenu par la technique DRX pour les couches composites de TiO_2 - SiO_2 , montre l'apparition de la phase anatase et les résultats photo-électrochimiques montrent que la photo activité est améliorée. Les photocatalyseurs de TiO_2 - SiO_2 augmentent le taux d'adsorption du colorant et ce comportement confirme les propriétés physicochimiques rapportées dans ce mémoire de thèse.

Mots clés : Couche mince, TiO_2 , SiO_2 , sol gel, Adsorption, Colorant, Photocatalytique.

Abstract

This thesis focused on the study and characterization of SiO_2 doped and undoped TiO_2 photocatalytic thin films. The photocatalytic qualities of titanium oxide are limited by adsorption of the dye. The objective is to act on the physical and electrochemical properties of the TiO_2 layer in order to improve the photocatalytic performances. In this work, we investigated the effect of the crystalline structure of TiO_2 anatase as a function of the number of thin layers of TiO_2 and as a function of the annealing time and then their ability to adsorb the methylene blue solution in the process purpose of producing color filters from the photocatalytic process. The photoinduced properties of TiO_2 could be modified when this compound is embedded in a silica matrix. These composite films influence photocatalysis. SiO_2 doping increases the sensitization of the obtained material. Analyzes made by XRD and RAMAN techniques indicate that the anatase phase is dominant. AFM microscopy shows good homogeneity as well as the absence of cracks on all the deposits of prepared layers. UV-Visible spectroscopy indicates that all films are transparent in the visible and opaque in the UV. An adsorption study of a dye which is methylene blue was made on a photocatalyst which is TiO_2 and this for a subsequent embodiment of an optical component which is the color filter. The results obtained during this study showed that the adsorption capacity varies according to the number of thin layers deposited and as a function of the exposure time under UV light. The increase in the doping rate leads to a decrease in adsorption of the dye and with the increase of the annealing temperature for 10% and 20% of SiO_2 . The result obtained by the DRX technique shows the appearance of the anatase phase and the photoelectrochemical results show that the photo activity is improved. TiO_2 photocatalysts doped with SiO_2 increase the adsorption rate of the dye and this behavior confirms the physicochemical properties reported in this dissertation.

Key words: Thin layer, TiO_2 , SiO_2 , sol gel, Adsorption, Dye, Photocatalytic.