



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes des Sciences de la Nature et de la Vie
Département : sciences de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : sciences de la matière
Filière : chimie
Spécialité : chimie des matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :
BOURENANE Selma et GUERFI Naziha
Le : je 26 juin 2021

Mémoire de fin d'étude en master

Intitulé :

*Synthèse, caractérisation et propriétés
photocatalytiques de couches minces de TiO_2 .*

Jury :

1	Houhou Salima	MAA	Université de Biskra	Examinatrice
2	Djani Faiçal	MCA	Université de Biskra	Promoteur
3	Boumedjane Youcef	MCA	Université de Biskra	Président

Année universitaire : 2020/2021

Remerciements

Je remercie Dieu, le tout-puissant, qui m'a donné la force et le courage pour poursuivre mes études. Mes remerciements les plus sincères à Mr Djani Faïçal qui me fait l'honneur d'avoir accepté d'encadrer ce mémoire. Sans ses orientations et ses suggestions ce mémoire n'aurait jamais pu voir le jour.

Je remercie également Dr. Guettaf Temam Elshachmi qui m'a aidée lors de la rédaction de ce mémoire.

Je remercie très chaleureusement les jurys pour avoir accepté de participer et d'évaluer ce travail.

Un grand merci à tous mes professeurs de Département des Sciences de la Matière spécialité Chimie.

Je remercie tous qui ont resté à côté de moi pendant toute cette période de formation.

Merci

Dédicace

À mon cher Père...

Ma Mère, Mes chers Frères et sœurs...

À mes amis intimes...

À toute la promotion de Chimie des Matériaux...

Je dédie ce modeste travail...



Selma & Naziha

Sommaire

Titre	PAGE
Dédicaces	I
Remerciements	II
Sommaire	III
Liste des figures	IV
Liste des tableaux	V
Abréviations	VI
Introduction générale	1
Références	2
Chapitre I : Etude Bibliographique	
I.1. Généralités sur le dioxyde de titane TiO ₂	4
I.1.2. Les oxydes transparents et conducteurs (OTC)	4
I.1.3. Origine	4
I.1.4. Historique	5
I.1.5. Détermination de dioxyde de titane	5
I.1.6. Propriétés de l'oxyde de titane TiO ₂ en couche mince	6
I.1.6.1. Propriété électronique de TiO ₂	6
I.1.6.2. Propriétés optique de TiO ₂	6
I.1.6.3. Propriétés électriques	7
I.1.6.4. Propriétés structurales	7
I.1.7 Caractérisation physiques des différentes structures de TiO ₂	10
I.1.8. Diagramme d'équilibre de Ti-O	11
I.1.9. Types des défauts et leurs mobilités	12
I.1.10. Les applications du dioxyde de titane	12
I.1.10.1. Photocatalyse hétérogène	12
I.1.10.2. Les cellules solaires à colorant	14
I.1.10.3. Capteur de Gaz	15
I.2. Généralités sur la photocatalyse	16

Sommaire

I.2.1. Définition	16
I.2.3. Mécanisme	16
I.2.4. Paramètres influençant l'activité photocatalytique	18
I.2.4.1. Effet de la surface spécifique	18
I.2.4.2. Influence du pH	18
I.2.4.3. Influence de la concentration initiale en polluant- Modèle de Langmuir – Hinshelwood	19
I.2.4.4. Influence du flux lumineux	20
I.2.4.5. Influence de la température	20
I.2.4.6. Influence du rendement quantique	21
I.2.4.7. Influence de la cristallinité du catalyseur	21
I.2.5. Avantage de la photocatalyse	22
I.3. Généralités sur les couches minces	22
I.3.2. Définition d'une couche mince	22
I.3.1. Bref historique sur l'application des couches minces	22
I.3.3. principe de couche mince	23
I.3.4. Influence de différents paramètres sur la couche mince de TiO ₂	23
I.4. Colorants étudié	24
I.4.1. Bleu de méthylène	24
I.4.2. Gentiane violet	26
Références	28
Chapitre II: Les techniques d'élaboration et caractérisation d'une couche mince	
II.1.Méthodes de synthèse	30
II.1.1.Le procédé sol-gel	30
II.1.1.1. Définition de la méthode sol-gel	30
II.1.1.2. Principes physico-chimiques	31
II.1.1.2.1. Les précurseurs	31
II.1.1. 3.Paramètres influençant la cinétique des réactions	31

Sommaire

II.1.1.3.1. La température	32
II.1.1.3.2. Le choix de l'alkoxyde et de sa concentration	32
II.1.1.3.3. Le solvant	32
II.1.1.3.4. Le pH du sol (choix du catalyseur)	32
II.1.4. Les Avantages et Inconvénients de la méthode sol-gel	33
II.1.5. Les limites du procédé sol gel	34
II.1.6. Les applications de la technique sol-gel	34
II.2. Les différentes techniques de dépôt des couches minces	35
II.2.1. Les principaux procédés de dépôt des couches minces	35
II.2.1.1. Le dépôt par voie sol-gel	36
II.2.1.1.1. La méthode centrifugation ou spin-coating	36
I.2.1.1.2. La méthode dip-coating	37
II.3. Méthodes de caractérisation du TiO ₂	38
II.3.1. Caractérisation morphologique	38
II.3.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	38
II.3.2. Caractérisations Structurelles	40
II.3.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	40
Principe de fonctionnement	40
Détermination la Taille des grains	42
Appareillage	43
II.3.4. Caractérisations optiques	43
II.3.4.1. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible	43
Principe	43
Gap optique	45
Mesure et appareillage	46
II.4. Techniques expérimentales	47
II.4.1. Elaboration des couches minces	47
II.4.1.1. Produit chimique utilisé	47

Sommaire

II.4.1.2.Etapes de la préparation de la solution	48
II .4.1.3.Substrat utilisé	49
II .4.1.4. Nettoyage des substrats	50
II .4.1.5.Dépôts en couches minces	51
II.4.1.6.Le recuit des couches minces	52
Références	54
Chapitre III : Résultat et discussion	
Introduction	57
III.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	58
III.2. Caractérisation par spectroscopie en dispersion (EDS)	58
III.3. Spectre de Transmittance	59
III.3.1. L'énergie de gap (Eg)	60
III.4. Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X DRX	60
III.4.1. Taille des grains	61
III.3. Propriétés photocatalytiques	61
III .3.1. Etude de l'activité photocatalytique de couche mince de TiO ₂	64
III.3.1.1. l'activité photocatalytique de couche mince de TiO ₂ avec Bleu de méthylène :	64
III.3.1.2. l'activité photocatalytique de couche mince de TiO ₂ avec gentiane violet	65
Conclusion générale	67
Annexe	69
Résumé	73

Listes des figures :

<i>N° De figure</i>	<i>Figure</i>	<i>Page</i>
Chapitre I		
Figure I-1	Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO ₂	6
Figure I-2	Représentation schématique de la structure électronique de TiO ₂ .	6
Figure I-3	Espèces minérales formée d'oxyde de titane (a) anatase;(b) rutile;(c) brookite	7
Figure I-4	(a) Structure de la phase rutile de TiO ₂ . (Ti en bleu, O en rouge) (b) Structure de l'octaèdre constitatif du rutile	8
Figure I-5	(a) Structure de la phase anatase de TiO ₂ . (Ti en bleu, O en rouge) (b) Structure de l'octaèdre constitatif de l'anatase	9
Figure I-6	(a) Structure de la phase brookite de TiO ₂ . (Ti en rouge, O en bleu) (b) Structure de l'octaèdre constitatif de la brookite	10
Figure I-7	Diagramme d'équilibre de Ti-O	12
Figure I-8	Principe de la photocatalyse hétérogène avec le semi-conducteur TiO ₂	14
Figure I-9	Schéma énergétique de la cellule solaire à colorant.	15
Figure I-10	Schéma de propagation d'un rayon lumineux dans un guide d'onde planaire.	16
Figure I-11	Représentation de la création des porteurs excités dans une particule de semi-conducteur.	17
Figure I-12	Les différentes applications photocatalytiques du TiO ₂ EN COUCHES MINCES	23
Figure I-13	Structure chimique du bleu de méthylène	25
Figure I-14	Squelette de gentiane violet	26
Chapitre II		
Figure II.1	Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin, Weston	31
Figure II.2	LA formé du gel polymérique	33
Figure II.3	La formé du gel colloïdal	33
Figure II.4	Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces.	36

Figure II.5	Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating. Z est la vitesse de La rotation du substrat	37
Figure II.6	Les différentes étapes pour l'obtention d'un dépôt par trempage- tirage (dip-coating).	37
Figure II.7	Schéma de la formation de la couche lors du retrait du substrat. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément.	38
Figure II.8	Microscopie Electronique a Balayage (MEB).	39
Figure II.9	Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS	40
Figure II.10	schéma de principe du diffractomètre.	41
Figure II.11	principe de la loi de bragg	42
Figure II.12	Schéma représenté la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM)	42
Figure II.13	l'appareil de diffractomètre du type Rigaku Miniflex 600 X.	43
Figure II.14	L'absorption de la lumière lorsqu'elle traverse une solution transparente.	44
Figure II.15	détermination du gap d'énergie (A) indirect et (B) direct par la méthode d'extrapolation pour une couche mince de TiO ₂ .	46
Figure II.16	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	46
Figure II.17	Spectromètre UV-visible de type Uviline 9400	47
Figure II.18	les étapes de la préparation du sol-gel.	48
Figure II.19	la boîte des substrats.	50
Figure II.20	Nettoyage des substrats	50
Figure II.21	Appareil dip-coating	51
Figure II.22	Les étapes de réglage de l'appareil dip-coating.	52
Figure II.23	Four à moufle daihan scientifique FH-05 digital, laboratoire de physique des couches minces et application (LPCMA), Université de Biskra.	53
Chapitre III		
Figure III.1	Diffractogramme des TiO ₂ obtennent à 450°C.	58
Figure III.2	Résultats MEB des couches minces TiO ₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating).et traitées à température de 450°C.	59
Figure III.3	Spectre EDS des couches minces TiO ₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating) et traitées à température 450°C.	59
Figure III.5	Courbes $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$.	61

Figure III.6	Spectres d'évolution initial de la dégradation photocatalytique du BM avec et sans lumière pendant 24 h.	62
Figure III.7	Spectres d'évolution initial de la dégradation photocatalytique du gentiane violet avec et sans lumière pendant 24 h.	63
Figure III.8	A - Spectre UV-visible du BM photodégradé sous l'effet de couche mince de TiO ₂ , B- La dégradation du bleu de méthylène (1-avant la photocatalyse 2- après la photocatalyse) .	64
Figure III.9	A - Spectre UV-visible du gentiane violet photodégradé sous l'effet de couche mince de TiO ₂ , B – La dégradation du gentiane violet (1- avant photocatalyse 2- après photocatalyse) .	65

Listes des tableaux :

Listes des tableaux	N° page
Chapitre I	
Tableau I.1 : paramètres cristallins et densité massique des variétés de TiO ₂ .	7
Tableau I. 2 : propriétés du rutile.	9
Tableau I. 3 : caractéristiques des différentes structures de l'oxyde de titane.	11
Tableau I.4 : Récapitulatif des applications du TiO ₂ en photocatalyse .	13
Tableau I.5 : Propriétés physico- Chimiques du BM.	25
Tableau I.6 : Propriétés physico- Chimiques de gentiane violet.	26
Chapitre II	
Tableau II.1 : Avantages et inconvénients du procédé sol-gel.	34
Tableau II.2 : Les propriétés d'éléments de la solution.	48
Tableau II.3: Conditions de déposition des couches minces TiO ₂ .	51
Chapitre III	
Tableau III.1 : Taille de grain de couche mince de TiO ₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating).et traitées à température de 450°C.	59
Tableau III.2 : L'évolution initial de la dégradation photocatalytique du MB avec et sans lumière pendant 24 h.	62
Tableau III.3 : L'évolution initial de la dégradation photocatalytique du gentiane violet avec et sans lumière pendant 24 h.	63

Abréviations :

hν	L'énergie d'un photon
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
CVD	dépôt de vapeurs chimiques
TTIP	Isopropoxyde de titane
h	L'épaisseur de dépôt
v	Vitesse de tirage
FWHM	full width at half maximum (Largeur à mi-hauteur)
D	Taille des grains en \bar{u} ou en nm
λ	Longueur d'onde du faisceau de rayon X
θ	Angle de diffraction
β	Largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses en radiant
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
E_g	Gap optique
DRX	diffraction des rayons X
A	Coefficient d'absorption
T	Transmittance

Introduction Générale

Introduction générale

Pendant les dernières années, les oxydes transparents conducteurs (OTC) étaient l'objet de très nombreux travaux de recherches [1].

Parmi les OTC, on trouve l'oxyde de titane TiO_2 connu par ses propriétés intéressantes (grande stabilité chimique, indice de réfraction élevé et transparence dans le visible...) qui permettent de l'utiliser dans plusieurs applications : la photocatalyse, capture de gaz et les cellules solaires à colorant [2].

Pour obtenir les couches minces de TiO_2 , on utilise la technique Sol-Gel. Ce procédé est connu comme une méthode très diversifiée et très simple, qui permet d'élaborer de différents matériaux d'une grande pureté et homogénéité sous diverses formes (filme, gels ...) [3].

Le dioxyde de titane est un matériau bon marché non toxique et à une grande stabilité chimique et mécanique. Il est employé traditionnellement dans les revêtements, cosmétiques, savons, médicaments...etc. Mais depuis quelques années, des chercheurs ont trouvé qu'en réduisant la taille des particules de dioxyde de titane à l'échelle du nanomètre, il présente d'autres propriétés telles qu'un super hydrophile et des propriétés dépolluantes [4].

Les matériaux élaborés sous la forme des 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 se produisant entre le matériau à déposer et le substrat, lors de l'élaboration du film [5].

Ce travail porte sur l'élaboration de l'oxyde de titane TiO_2 en couches minces par la technique sol-gel (Dip Coating)

Ce mémoire est organisé en trois chapitres :

Le premier chapitre, est consacré à une recherche bibliographique sur le dioxyde de titane et la photocatalyse et les couches minces puis une présentation des deux colorants qui n'a utilités pour montrer l'effet photocatalytique des couches minces de TiO_2 .

Le deuxième chapitre, est divisé par deux parties la première partie nous parlons de les méthodes de synthèse des couches minces et les méthodes de caractérisation et propriété photocatalytique de couche mince de TiO_2 la deuxième partie concernant les procédures expérimentales.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions.

Références introduction générale

- [1] MECHERI, F. (2014). Préparation et caractérisation des nano-cristallites de TiO₂ Effets des conditions préparatoires (Doctoral dissertation).

- [2] Imene Semahi, « Effet du traitement thermique sur les couches minces de TiO₂ déposé sur des supports en verre », Mémoire de master académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, (2014).

- [3] Trinite, V. (2006). Etude théorique des phases du titane (Doctoral dissertation, Ecole Polytechnique X).

- [4] CHAALI, A. L'effet des temps de traitement thermique sur les caractéristiques des couches minces TiO₂ super hydraulique élaboré par voie sol gel (Dip coating).

- [5] Attallah, M. (2010). Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium obtenues par voie sol gel.

Chapitre I : Etude Bibliographique

I-1- Généralités sur le dioxyde de titane TiO₂ :

Le dioxyde de titane est l'un des oxydes transparents et conducteurs (OTC) que l'on retrouve dans de nombreuses applications.

Dans ce chapitre nous présentons une recherche bibliographique sur l'oxyde de titane et ces propriétés et ces applications.

I-1-2- Les oxydes transparents et conducteurs (OTC) :

Il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leurs réseaux.

Cet excès d'électrons peut être créé, soit par des défauts de structure induisant à un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié. On appelle ces oxydes, les Oxydes Transparents conducteurs (OTC) (Transparent Conductive Oxide) [1].

Selon la théorie des bandes d'énergies, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons.

Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée E_g .

Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide, leur gap est supérieur à 4eV [2].

Cependant, les semi-conducteurs possédant un large gap (au minimum supérieur à 3:1eV correspondant à une longueur d'onde de 400 nm) sont théoriquement transparents dans le domaine du visible. Le dépôt en couche mince de ce type de matériau assure une faible absorption [3].

Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs à grand gap. Ils peuvent être symbolisés par MO avec M un atome de métal et O un atome d'oxygène [4].

I-1-3- Origine :

Le titane (symbole chimique :Ti) est le quatrième le plus abondant sur terre (après l'aluminium, le fer et le magnésium) et le neuvième élément chimique le plus abondant. Le titane représente en effet 0,63 % en masse de la croûte terrestre. Il fut découvert en 1791 en Angleterre par le minéralogiste William Gregor, qui constata la présence d'un nouvel élément chimique dans un minerai du nom d'ilménite.

Cet élément fut ensuite redécouvert plusieurs années plus tard par un chimiste allemand, Heinrich Klaproth, dans un autre minerai, le rutile. Il donna à ce nouvel élément chimique le nom de titane, en référence aux Titans (divinités primordiales géantes qui ont précédé les dieux de l'Olympe dans la mythologie grecque), qui sont les fils de la déesse Gaïa (signifiant « Terre » dans la Grèce antique), identifiée à la déesse mère, ancêtre maternelle des races divines [5].

Le titane ne se trouve jamais à l'état pur dans la nature ; il est toujours combiné à d'autres éléments au sein de roches ou sédiments. Il se trouve principalement dans des minerais tels que le rutile et l'ilménite, mais aussi le leucoxène, l'anatase, la brookite, la pérovskite et le sphéne. Néanmoins, seulement 2 % de la production mondiale sert à l'obtention de titane métallique. En effet, 98 % de la production mondiale servent à la production d'un oxyde de titane, le dioxyde de titane (TiO_2 , figure 1). Cet oxyde métallique est extrait principalement du rutile (entre 93 et 96 % de TiO_2), du leucoxène (jusqu'à 90 % de TiO_2) et de l'ilménite (entre 44 et 70 % de TiO_2).

I-1-4- Historique :

Depuis leur découverte à partir de l'ilménite en 1791, par William Gregor dans la région des Cornouailles en Grande Bretagne, les composés du titane sont largement employés dans de nombreux domaines (figure). Déjà en 1936 on pouvait lire que le dioxyde de titane "est de loin le composé du titane le plus important et le plus utile." Depuis sa première commercialisation en 1923, et grâce à ses propriétés physiques (indice de réfraction et constante diélectrique élevés), sa stabilité chimique et sa biocompatibilité, le dioxyde de titane est impliqué dans une large gamme de procédés industriels [6].

I-1-5- Détermination Le dioxyde de titane:

Est un semi-conducteur de type n'ayant des propriétés physico chimiques intéressantes de par sa stabilité chimique, son bas coût et de nombreux autres aspects présentés dans ce qui suit. Il est très stable chimiquement, non volatil, non toxique, ininflammable et il a à la fois un indice de réfraction très élevé et une constante diélectrique très élevée. Il est obtenu à partir du minerai de titane, environ 95% de la quantité de minerai Extraite est utilisée pour la production du pigment et seulement 5% pour la préparation du métal. L'oxyde de titane a été le sujet de plusieurs études à cause de ses propriétés optiques et électriques qui dépendent de sa structure cristalline. Les propriétés de TiO_2 dépendent de Plusieurs paramètres à savoir la nature de la phase, la microstructure, la cristallinité et la composition chimique [7].

Le dioxyde de titane à un indice de réfraction particulièrement élevé et son insensibilité à la lumière visible, en raison de sa large bande interdite (3.2 eV) ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet. Il présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion très élevé sans zone d'absorption (figure .I.1) [8].

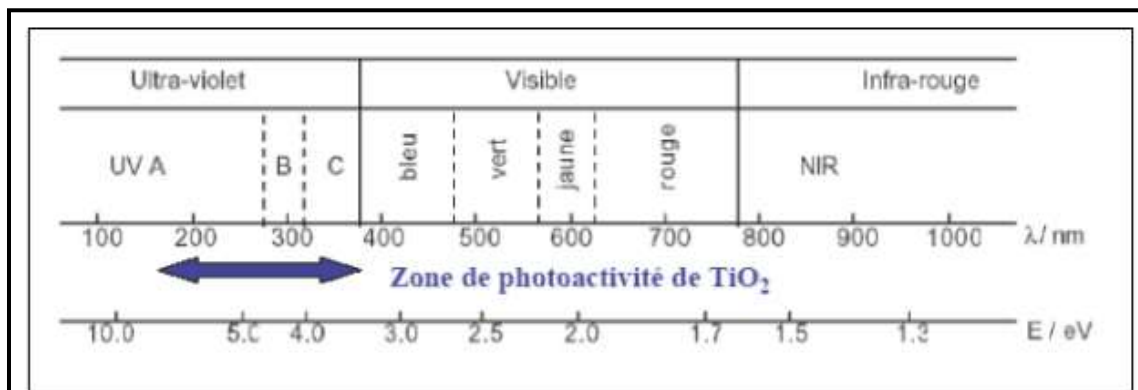


Figure I-1 : Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO_2 .

I-1-6-Propriétés de l'oxyde de titane TiO₂ en couche mince :

I-1-6-1-Propriétés électroniques de TiO₂ :

Le TiO₂ peut être considéré soit comme un semi-conducteur de type n à large bande interdite, soit comme un oxyde à band gap étroit. Il possède une bande interdite légèrement Supérieure à 3eV. Dans son état stœchiométrique, les états occupés dérivent principalement des atomes d'oxygène ; les états libres dérivent des atomes de Ti. Une fois réduit, le matériau contient des lacunes d'oxygène [9].

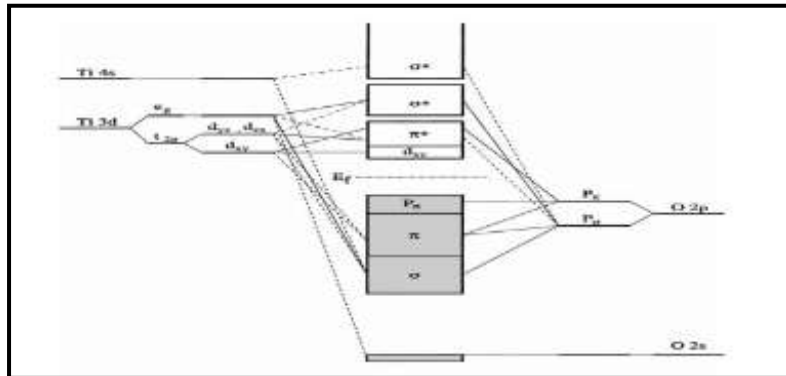


Figure I-2 : Représentation schématique de la structure électronique de TiO₂. [14]

I-1-6-2-Propriétés optiques de TiO₂ :

A .gap de TiO₂ :

Le TiO₂ se présente ainsi comme un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (band-gap). Les gaps du Rutile, d'Anatase et de la Brookite ont pour valeur 3 eV, 3,2 eV et 3,1 eV respectivement (E_g entre la bande de valence (correspondant à l'orbital O2p)) et la bande de conduction (correspondant au Ti3d orbital)). Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet [10].

B. Indice de réfraction :

Les différentes variétés d'oxyde de titane ont un indice de réfraction n élevé dans le visible. Parmi les trois phases cristallines stables, c'est le Rutile qui possède le plus grand indice (n~2,66) plus élevé que celui de la variété anatase (n ~ 2,54). Ceci combiné à un coefficient de diffusion de la lumière visible élevé, font de la phase Rutile un pigment blanc de choix pour l'industrie (peintures, colorant alimentaire ou pharmaceutique...) [11].

I-1-6-3-Propriétés électriques Le dioxyde de Titane :

Est un semi-conducteur de type n, les monocristaux de TiO₂ a une résistivité d'environ 1013 Ω.cm à température ambiante, et d'environ 107 Ω.cm à 250°C. Ces valeurs sont similaires à conductivités rapportés pour un monocristal de rutile : à 30°C la conductivité était 5×10⁻¹⁴ Ω⁻¹.cm⁻¹ tandis qu'à 260 °C elle est diminuée à 3.3×10⁻⁹Ω⁻¹.cm⁻¹.

Par conséquent, le TiO₂ est généralement considéré comme un isolateur à des températures inférieures à 200°C. Il existe un grand nombre d'applications pour les films très isolants de TiO₂, dont son utilisation comme une "gâte" diélectrique dans

des dispositifs MOSFET. Cependant, les propriétés électriques du film de TiO_2 peuvent être modifiées pour devenir très conductrice pour nombreuses applications tel que : humidité et capteurs de gaz [12].

I-1-6-4- Propriétés structurales :

Le dioxyde de titane existe sous plusieurs formes dont les trois principales sont l'anatase, le rutile et la brookite [13].

Leurs formes sont représentées sur la (figure I.2)



Figure I-3 : Espèces minérales formée d'oxyde de titane (a) anatase;(b) rutile;(c) brookite [13]

Actuellement, onze variétés de dioxyde de titane sont répertoriées. Dont sept sont stables à température et à pression ambiante : TiO_2 (H) Type Hollandite, TiO_2 (B) Type Bronze de Wadsely, TiO_2 (R) Type Ramsdelite, l'anatase, la brookite, le rutile et la columbite isotype à $\alpha\text{-PbO}_2$ (ou $\text{TiO}_2\text{-II}$, columbite) et quatre qui ne sont stables qu'à haute pression: la baddeleyite ($\text{TiO}_2\text{-III}$), le TiO_2 type OI, le TiO_2 type OII (cotunnite) et le c- TiO_2 (type CaF_2). Seuls l'anatase et le rutile jouent un rôle important dans les applications industrielles [14].

Tableau I.1 : paramètres cristallins et densité massique des variétés de TiO_2 [14]

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (°)	V(Å ³)	Z	D
TiO₂(H)	10.182	10.182	2.966	90	307.49	8	3.45
TiO₂(B)	12.163	3.735	6.513	107.29	282.51	8	3.76
TiO₂(R)	4.9022	9.459	2.9583	90	137.18	4	3.87
TiO₂(II)	4.531	5.494	4.9	90	122.07	4	4.35
TiO₂(III)	4.606	4.986	4.933	99.17	111.84	4	4.75
TiO₂ OI	9.046	4.834	4.621	90	202.07	8	5.25
TiO₂ OII	5.163	2.9898	5.966	90	92.09	4	5.76
c-TiO₂	4.516	4.516	4.516	90	92.10	4	5.76

I-1-6-4- 1-La structure rutile :

La rutile, phase thermodynamiquement stable [15] Il réfracte fortement la lumière, avec un indice de réfraction élevé de valeur comprise entre (2.7-3.1) [16] , n'est pas très dur, il est connu aussi sous les noms suivants : Cajuelite, Rutilite, Crispite, Edisonite. Une absorptivité en UV, ainsi il a été largement appliqué dans les pigments et dans les opacifiés, La maille du rutile est quadratique ou tétragonale ($a = b = 4.5937 \text{ \AA}$ $c = 2.9581 \text{ \AA}$) [17], comme la maille de l'anatase, mais elle est assez allongé suivant l'axe c (anatase= 9.514 \AA) [15],

$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$, Elle possède en propre 1 atome de titane et 2 atomes d'oxygènes. Cette forme est stable à haute température [18].

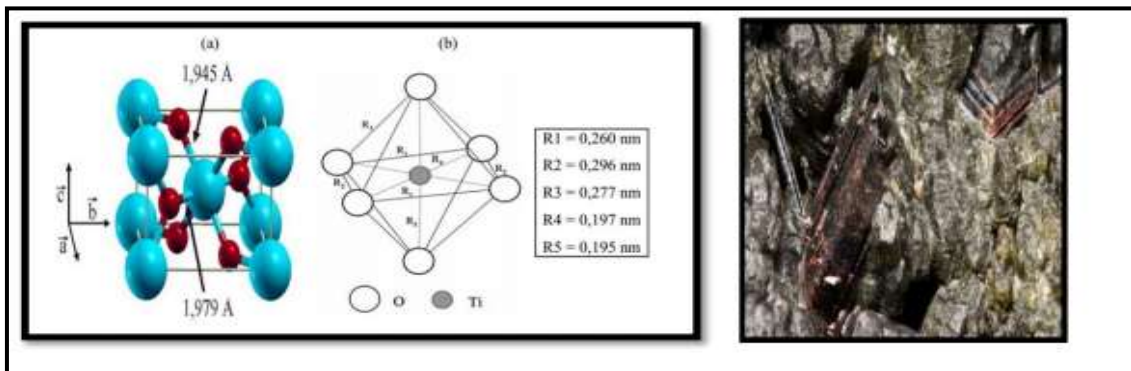


Figure I-4 : (a) Structure de la phase rutile de TiO₂. (Ti en bleu, O en rouge) (b) Structure de l'octaèdre constatif du rutile [19,20].

Tableau I. 2 : propriétés du rutile.

Caractérisation	Spécifications
Catégorie	Minéral
Formule brute	TiO ₂
Système cristallin	Tétragonale
Habitus	Octaédrique
Indise de réfraction	2.61-2.9
Transparence	Transparent à opaque
Densité	4.2-4.3

I-1-6-4- 2- La Structure anatase :

L'anatase cristallise dans un système quadratique ou tétragonale, dont les paramètres de maille sont $a=3.7842 \text{ \AA}$ et $c=9.5146 \text{ \AA}$ [19], $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$, elle a une densité théorique de 3.893, son indice de réfraction compris entre (2,55-2,75), chauffée au de la de 700C° elle transforme en rutile. La structure cristalline de l'anatase est nettement plus complexe que celle du rutile, les octaèdres y ont été « déformés » [20]. La maille d'anatase est représentée sur la (figure I.4).

L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,2eV, La structure cristalline est formée d'octaèdres raliés entre eux par des arêtes, ces octaèdres étant allongés suivant l'axe c. Elle possédé en propre 2 atomes de titane et 4 atomes d'oxygènes. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et celles du brookite , elle se cristallise a environ 400°C et elle partage plusieurs propriétés avec le rutile tel que la dureté et la densité [15].L'anatase est principalement utilisée comme pigment et opacifiant pour toutes sortes d'applications [21]:

*peinture : le blanc de titane, mais aussi comme agent opacifiant pour toutes les teintures, papier, plastiques, céramiques, dentifrices.

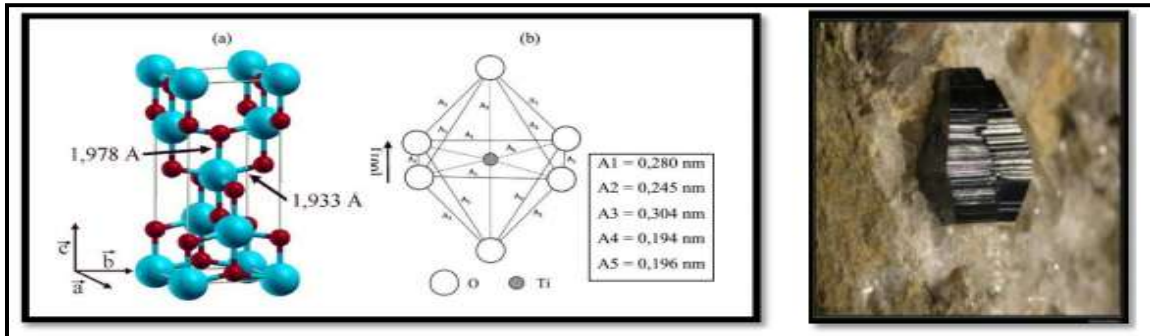


Figure I-5 : (a) Structure de la phase anatase de TiO₂. (Ti en bleu, O en rouge) (b) Structure de l'octaèdre constitutif de l'anatase [19].

I-1-6-4- 3- La structure brookite :

La brookite se cristallise dans le système cristallin orthorhombique. Ses paramètres de maille sont : $a = 09.16 \text{ \AA}$; $b = 05.43 \text{ \AA}$; $c = 05.13 \text{ \AA}$. La synthèse de la brookite pure est très difficile à réaliser. La plupart des études portant sur la synthèse du TiO₂ brookite montrent la présence simultanée des phases de brookite et du rutile et/ou de l'anatase. A hautes températures, à partir de 750 °C, la brookite se transforme en rutile. Elle a une masse volumique $\rho_m = 4.12 \text{ g/cm}^3$, intermédiaire entre celle de l'anatase ($\rho_m = 3.89 \text{ g/cm}^3$) et du rutile ($\rho_m = 4.25 \text{ g/cm}^3$) [14].

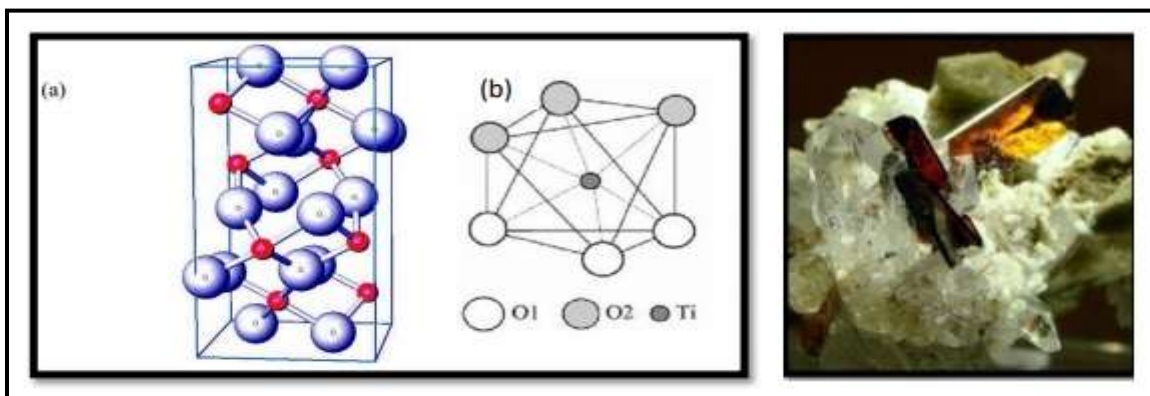


Figure I- 6 : (a) Structure de la phase brookite de TiO₂. (Ti en rouge, O en bleu) (b) Structure de l'octaèdre constitutif de la brookite [25].

I-1-7- Caractéristiques physiques des différentes structures de TiO₂ :

Les paramètres physiques des différentes structures de l'oxyde de titane

Tableau I. 3 : caractéristiques des différentes structures de l'oxyde de titane.

propriétés	Anatase	rutile	brookite
Taille moyenne de cristal	0.14 à 0.17 μm	0.17 à 0.24 μm	/
couleur	bleu	bleu	brun foncé au noir verdâtre
La masse volumique ($g.cm^{-3}$)	3.84	4.26	4.17
la masse moléculaire relative	79.9	79.9	79.9
dureté (échelles de mohs)	5.5 à 6.0	5.5 à 6.5	5.5 à 6.0
la liaison Ti - O ($Å$)	1.917	1.959	1.9
la liaison Ti - Ti ($Å$)	/	2.96	/
la structure	quadratique	quadratique	Orthorhombique
les paramètres de maille ($Å$)	a=b=3.784 c=9.514	a=b=4.549 c=2.959	a=9.184 b=5.447 c=5.145
La masse volumique ($Kg.m^{-3}$)	3830	4240	4170
la coordinance Z	4	2	8
Indice de réfraction	2.48 - 2.56	2.61 - 2.89	2.58 - 2.70

I-1-8- Diagramme d'équilibre de Ti-O :

Le diagramme de phase du système TiO décrit par Murray et Wriedt en 1987 (figure I.6), présente un grand nombre d'oxydes différents entre le titane pur et le dioxyde de titane TiO₂ qui est la phase condensée stable la plus riche en oxygène.

Le rutile peut exister au-dessous de 1800 °C température, à laquelle le dioxyde de titane devient liquide. Alors que pour des températures au-dessus de 700 °C l'anatase change de forme allotropique et devient rutile. La température de transformation peut être modifiée en ajoutant des impuretés dans le TiO₂. Par exemple la phase d'anatase disparaît complètement à des températures d'environ 530 °C, 680 °C et 830 °C pour des échantillons de poudre contenant le vanadium, le molybdène et le tungstène respectivement [22].

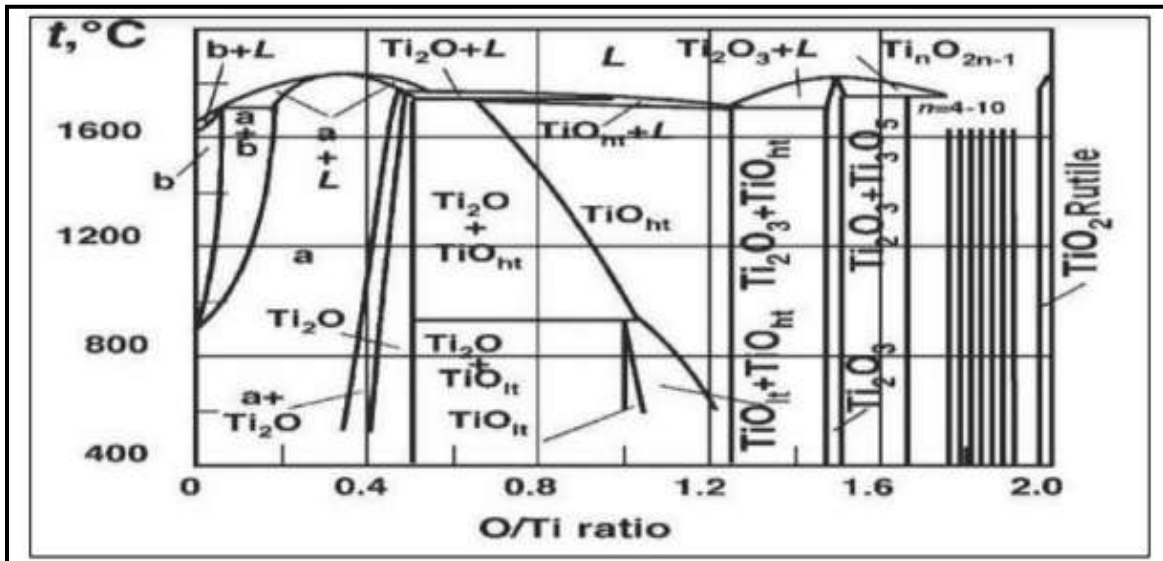


Figure I-7 : Diagramme d'équilibre de Ti-O

I-1-9-Types de défauts et leurs mobilités :

Comme tout cristal, le TiO_2 peut être pollué par des impuretés, principalement le calcium. Ce dernier perturbe la reconstruction des surfaces terminales. Cependant ce sont les défauts intrinsèques du TiO_2 qui sont les plus intéressants pour comprendre ses propriétés. Ils se retrouvent aussi bien en surface que dans le volume et sont généralement créés lors d'un chauffage à haute température du cristal ($T > 850\text{K}$) [23]). On observe que les atomes, tant d'oxygène que de titane, peuvent se déplacer dans le solide et à sa surface :

* **Atomes d'oxygène** : lorsqu'un atome est voisin immédiat d'une lacune d'oxygène, il peut se déplacer sur ce site libre. A son tour, un nouvel atome peut agir de même, et ainsi de suite. La mobilité des atomes d'oxygène peut donc être vue comme une migration des lacunes [24].

* **Atomes de titane** : dans le cas de la structure cristallographique rutile, les atomes de titane ont été observés migrant préférentiellement selon la direction $[001]$ sous la forme de Ti interstitiels [25].

I-1-10-Les applications du dioxyde de titane :

Comme tous les oxydes de métaux de transitions, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications pouvant être classées en quatre catégories relatives à ses propriétés optiques, photo catalytiques, électriques. Etant facilement réductible, le dioxyde de titane occupe une place privilégiée parmi ces oxydes.

I-1-10-1- Photocatalyse hétérogène :

Depuis la découverte des propriétés photo-électrochimiques du TiO_2 , notamment la capacité à décomposer l'eau, en produisant de l'hydrogène en 1972. La photocatalyse commence alors à avoir plus d'attention, dès lors, les recherches s'accroissent, et les applications de cette technologie émergente se diversifient. Les propriétés électroniques du TiO_2 , son faible coût économique, sa stabilité chimique, et sa non toxicité, font de lui un catalyseur de choix pour cette technologie. Le tableau I.8, résume les domaines d'applications

du TiO₂ dans la photocatalyse. Le Japon est leader dans ce domaine, la commercialisation de ces produits auto nettoyants a commencé au début des années 90, cette industrie a réalisé une croissance fulgurante, avec un marché de 30 billions de Yens Japonais en 2003, et plus de 2000 compagnies ont investi massivement dans cette technologie émergente en proposant une large variété de produits (tableau I.8) [26].

Tableau I.4 : Récapitulatif des applications du TiO₂ en photocatalyse .

Catégorie	Application	Propriétés
Matériaux de constructions	Ciment, tuiles, vitre, tentes, feuilles de plastique, panneaux en aluminium, enduits, rideau	Autonettoyant, antibactérien
	papier peint, abat-jour de fenêtre	
Système de purifications d'effluents	Murs insonorisés, murs de tunnel, enduits, panneaux signalétiques et réflecteurs, dépôt sur lampes de tunnels	purification de l'air purification de l'eau
	Purificateur d'air, climatiseurs, système de purification pour l'eau usagée et eaux d'égout, système de purification pour des piscines	
Hôpitaux	Carrelage, murs de salle d'opération, outils, uniformes	Stérilisation (TiO ₂ -Cu) Autonettoyant

La définition correcte de la photocatalyse inclut le procédé de photosensibilisation par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultant de l'absorption initiale d'une radiation par d'autres espèces chimiques appelées photosensibilisateurs. La photocatalyse hétérogène met en jeu des photo-réactions à la surface du catalyseur. La photocatalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photocatalytique peut être divisé en cinq étapes :

1. transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur.
2. adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur.
3. réaction sur la surface de la phase adsorbée.
4. désorption des produits.
5. éloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur les réactions photocatalytiques avec le TiO₂, sont limitées à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm [27].

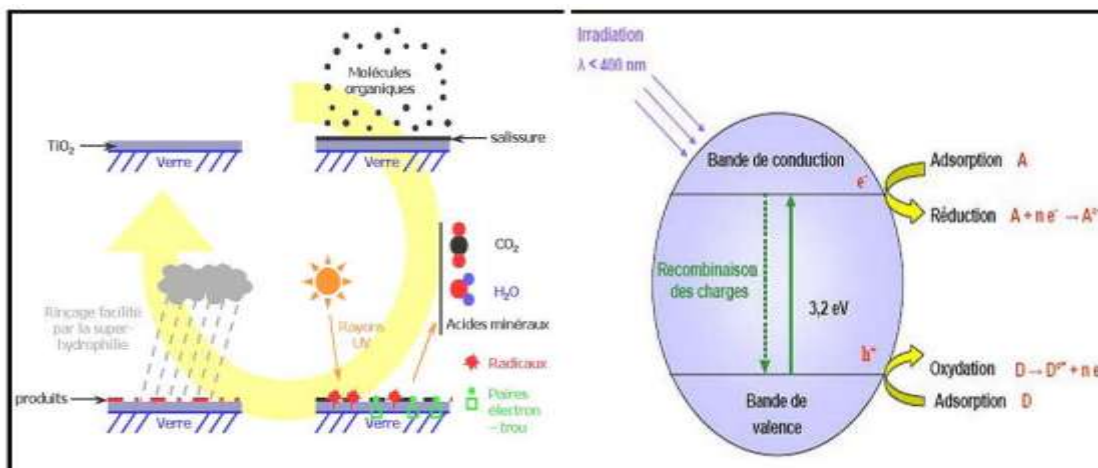


Figure I-8 : Principe de la photocatalyse hétérogène avec le semi-conducteur TiO2 [27].

I-1-10-2- cellules solaires à colorant :

Depuis les travaux de Grätzel en 1980, le domaine des cellules solaires à colorant (DSCs) a attiré un grand intérêt, résultant de leur faible prix de revient, la compatibilité avec l’environnement et la haute efficacité photovoltaïque en comparaison avec les cellules solaires de silicium. L’absorption de la lumière est assurée par une mono-couche de colorant adsorbé chimiquement à la surface du semi-conducteur. Après avoir été excité par l’absorption d’un photon de lumière, un colorant de propriétés bien choisies, généralement un complexe organique[28] ; peut transférer un électron au semi-conducteur (injection). Le champ régnant au sien du matériau permet l’extraction de cet électron. La charge positive est transférée au colorant du médiateur (redox) présent dans la solution dont est remplie la cellule (interception) et est par son intermédiaire acheminée à la contre-électrode. Par ce dernier transfert d’électron, qui voit le médiateur retourner à l’état réduit, le circuit est bouclé (Fig. I.7).

La phase anatase de TiO2, dont la structure Nanocristalline, poreuse et la taille de grains la plus petite constitue la meilleure photo-électrode dans les matériaux DSCs, car cette structure possède une surface Spécifique importante, ce qui permet d’adsorber une grande quantité du colorant [29

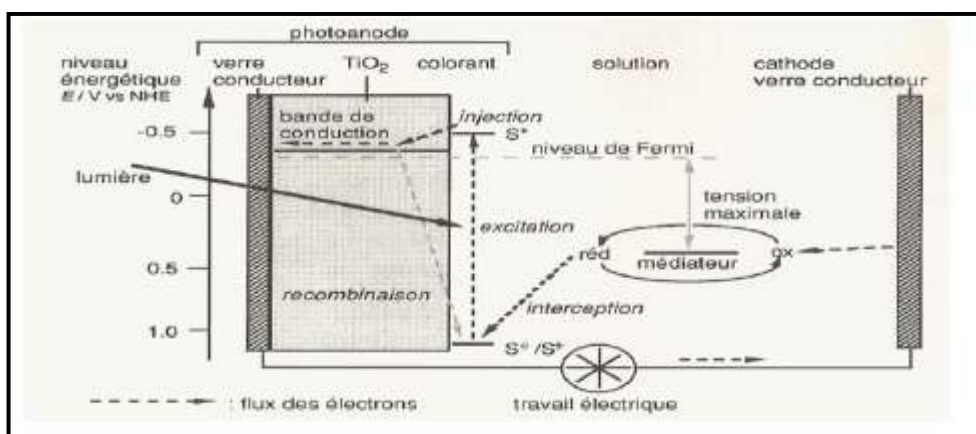


Figure I-9 : Schéma énergétique de la cellule solaire à colorant.

I-1-10-3- Capteur de gaz :

La pollution de l'air est un problème qui a besoin de développement de détecteur de gaz surtout dans les pays industriels. Au début des années 60, il y a eu la découverte des oxydes semi-conducteurs qui sont capables de détecter des gaz. Le TiO_2 est un des oxydes semi-conducteurs utilisés pour sa meilleure sensibilité au gaz comme le gaz d'oxygène et particulièrement quand il est dopé avec des impuretés comme le niobium Nb. Un capteur de gaz est défini comme un composant dont au moins une de ses propriétés physiques change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux.

D'une manière générale un capteur est composé de deux éléments principaux : l'élément sensible sur lequel passe la réaction avec l'espace gazeux, et le transducteur, est un dispositif qui permet la conversion de résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal qu'on peut mesurer facilement. Le principe de la détection repose sur la variation de la conductivité électrique d'un oxyde métallique quand celui-ci est mis en contact avec un nouvel environnement gazeux. [30].

I-1-10-4- Application dans l'optique :

Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terre rare [31,32] ou pour modifier l'indice de réfraction de la P. P. Hermann and D. Wildmann, IEEE J. Quant. Electron, 19 (1983) 1735. surface verres [33,34].

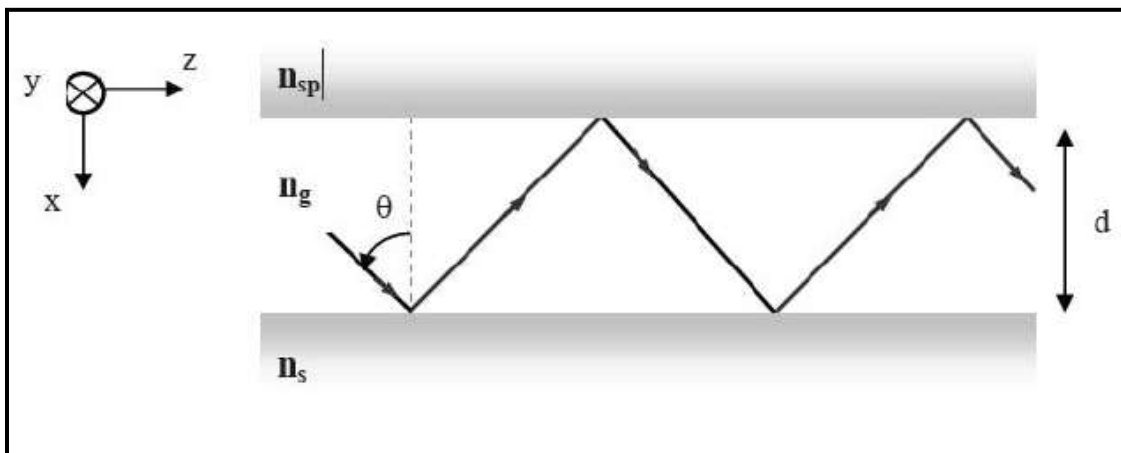


Figure I-10 : Schéma de propagation d'un rayon lumineux dans un guide d'onde planaire.

Où :

$$n_s > n_g > n_{sp}$$

n_s : indice de réfraction de substrat.

n_g : indice de réfraction de la structure guidante de TiO_2 :

n_{sp} : indice de réfraction de l'air = 1.

d : épaisseur de la structure guidante.

I-2- Généralités sur la photocatalyse :

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé durant les années en ce qui concerne le comportement photo-Electrochimique des semi-conducteurs dioxydes métalliques large bande du sous influence des travaux de Fujishima et Honda [35]. Vers le milieu des années 80, l'intérêt s'est reporté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs et la recherche s'est tournée vers leur utilisation pour la destruction de polluants par action photocatalytique. En 1977 Frank et Bard [36] ont examiné les premières possibilités qu'offre TiO_2 pour décomposer le cyanure dans l'eau et ont de ce fait, suscité l'intérêt de son utilisation pour des applications environnementales. Un des enjeux de ce début de millénaire est la gestion de l'eau et de l'air. La photocatalyse est présentée pour le moment comme la technique "verte" par excellence, car elle utilise, dans certains cas, la lumière naturelle pour la réduction de la pollution. On présentera dans ce chapitre les principes de la photocatalyse, les matériaux utilisés et plus particulièrement le dioxyde de titane, ainsi que les applications actuellement développées avec le TiO_2 .

I-2-1-Définition :

Le terme de photocatalyse a été introduit dans les années 1930. Il est à l'heure actuelle encore beaucoup sujet de débats. Par exemple, pour certains, l'idée de réaction photocatalytique n'est pas correcte. Ils expliquent que lors d'une réaction photocatalytique, la lumière remplace le catalyseur, lequel est un réactif. En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, et l'on s'accorde à dire qu'il est défini comme une modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'une substance, appelée photocatalyseur. Le terme de photoréaction est, dans certaines publications, remplacé par réaction photoinduite ou par réaction photoactivée.

La photocatalyse hétérogène implique des photoréactions qui se produisent à la surface du catalyseur solide. Si le processus de photoexcitation initial se produit sur une molécule adsorbée, celle-ci va alors interagir avec le catalyseur, ce processus est appelé photoréaction catalysée. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ainsi il est photoexcité, il réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle alors de photoréaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photosensibilisateur.

I-2- 2- Mécanisme :

Pendant ces douze dernières années, la photocatalyse hétérogène est passée des réactions douces en milieux gaz et liquide, à une oxydation totale et à une dégradation de divers composés organiques et polluants dans l'eau ou dans l'air humide. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du photocatalyseur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à son gap. En prenant comme exemple TiO_2 , le processus est présenté sur la figure I-1.

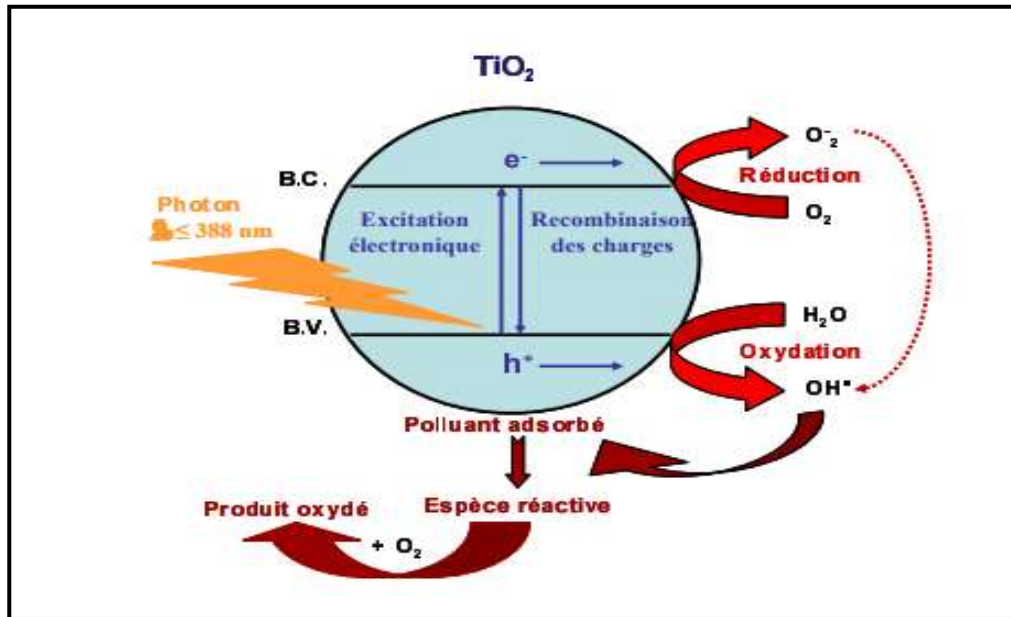
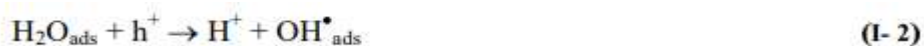


Figure I-11 : Représentation de la création des porteurs excités dans une particule de semi-conducteur d.après10, 11 .

Un électron passe alors de la bande de valence (B.V.) à la bande de conduction (B.C.), en créant ainsi un site d'oxydation : un trou h^+ , et un site de réduction : un électron, e^- Ce qui peut s'écrire dans le cas de TiO_2 :



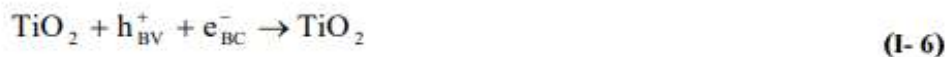
Les trous h^+ réagissent alors avec des donneurs d'électrons tels que l'eau les anions OH^- adsorbés et des produits organiques R eux aussi adsorbés la surface du semi-conducteur. Ces différentes réactions sont présentées l'aide des réactions I- 2 à I- 4 pour former alors des radicaux hydroxyles OH^\bullet et R^\bullet (d'après 12) :



Les électrons quant à eux réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former alors des radicaux superoxydes [37] Cette réaction (I- 5) est très importante car c'est elle qui limite la recombinaison des charges :



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste alors à la recombinaison trou/électron, cette réaction est très rapide, de l'ordre de la picoseconde 9 :



Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [38] .. La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car il a été montré que la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% [39].. En résumé la réaction globale de la dégradation totale d'un polluant organique, R, peut s'écrire :



Il faut donc être conscient qu'il y a la formation de produits intermédiaires de dégradation, qui, m me l'état de traces, peuvent se révéler dangereux pour l'homme et son environnement. Les applications sont envisager de préférence dans des milieux aères.

I-2- 3- Paramètres influençant l'activité photocatalytique :

I-2-3-1- Effet de la surface spécifique

Dans de nombreuses réactions hotocatalytiques il est possible de trou er une relation linéaire entre la vitesse de dégradation et la quantité de substrat adsorbé la surface du photocatalyseur. Quand on augmente la surface spécifique (aire développé par unité de masse de solide photocatalytique), sans en changer les propriétés de surface la vitesse de réaction entre les e^- et les h^+ avec le substrat devient plus rapide du fait du nombre plus important de molécules adsorbées entourant les aires $e^- - h^+$. Ainsi une surface spécifique lus grande permet d'envisager une activité hotocatalytique lus importante.

I-2-3-2- Influence du pH

Le pH en solution aqueuse affecte Enormément la charge de surface du photocatalyseur. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'a elle le Point de Charge Nulle, le PCN de TiO2 est situé autour de -7 (en unités de PH) Dans le cas de la poudre P25 (DEGUSSA), qui est l'heure actuelle la plus utilisée en photocatalyse expérimentale, il se situe autour de 6,5. Avant et après ce PCN, la surface hydroxylée de l'oxyde est alors chargée:



Dans ces conditions, si l'on envisage la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés, leur dégradation sera très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du photocatalyseur diminuant la probabilité de rencontre avec le photocatalyseur.

I-2-3-3- Influence de la concentration initiale en polluant- Modèle de Langmuir - Hinshelwood

Pour une faible concentration initiale en polluant, l'expression de la vitesse de photominéralisation de ce polluant organique suit la loi cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) que nous allons d'écrire ultérieurement. Cependant, plusieurs cas sont tout d'abord envisager au préalable :

- la réaction se produit entre deux substances adsorbées : le radical et le polluant.
- la réaction se produit entre un radical en solution et le polluant adsorbé.
- la réaction se produit entre un radical de la surface et le polluant en solution.
- la réaction se produit entre les deux espèces en solution.

Pour les études cinétiques, on ne peut pas déterminer si le processus se produit ‡ la surface du catalyseur ou bien en solution. L'isotherme de L-H a été utilisée en premier dans la modélisation. Il est généralement admis que la constante de vitesse et son ordre sont "relatifs". Ils servent à d'écrire la vitesse de dégradation d'un composé, mais ils n'ont pas vraiment de réalité physique. Dans le traitement des données à partir du modèle de L-H, il est admis que les réactions se produisent ‡ la surface du catalyseur.

Dans ces conditions, on peut définir deux situations extrêmes pour illustrer l'adsorption à la surface du catalyseur :

(a) le polluant et l'eau sont en compétition d'adsorption sur les sites actifs de catalyseur.

(b) le réactif et le solvant sont adsorbés à la surface sans compétition sur les mêmes types de sites actifs du catalyseur.

Si l'on applique le modèle de L-H, la vitesse de réaction, v , est proportionnelle à la fraction de surface recouverte par le polluant, θ_x . L'expression que l'on obtient s'écrit pour les deux cas :

$$\text{Cas (a)} \quad v = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1 + KC + K_s C_s} \quad (\text{I- 10})$$

$$\text{Cas (b)} \quad v = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (\text{I- 11})$$

Avec r : la constante de vitesse de la réaction, la constante d'adsorption du réactif C , la concentration au temps t , s : la constante d'adsorption du solvant C_s la concentration du 55,5 mol.L⁻¹). Comme $C_s \sim$ solvant (si le solvant est de l'eau $s \gg C$, on peut alors considérer s est quasiment constante, et que la partie de la surface recouverte par l'eau est toujours identique. On peut alors intégrer les équations I- 10 et I- 11 et l'on obtient :

$$\text{Cas (a)} \quad \text{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) + \frac{K}{1 + K_s C_s} (C_0 - C) = \frac{k_r K}{1 + K_s C_s} t \quad \text{(I-12)}$$

$$\text{Cas (b)} \quad \text{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) + K(C_0 - C) = k_r K t \quad \text{(I-13)}$$

Avec C_0 , la concentration initiale. Si l'on considère une concentration initiale, C_0 , très faible, les équations peuvent être réduites en une équation de cinétique de premier ordre:

$$\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) = k' t \quad \text{(I-14)}$$

Avec k' , la constante de vitesse apparente. Ainsi, si l'on trace $\text{Ln}(C_0/C)$ en fonction du temps, et si la dégradation suit un mécanisme de L-H, une droite est obtenue. La pente de cette droite permet alors de déterminer la constante de vitesse apparente k' . Pour connaître K_r et K , il est nécessaire de dégrader le substrat à différentes concentrations C_0 .

I-1-3-4 Influence du flux lumineux :

Des expériences ont montré qu'au-dessus d'un certain flux photonique, l'influence de l'intensité du flux sur la vitesse de réaction diminue l'ordre de réaction de 1 vers l'ordre 0,5. Cette diminution peut être associée à la formation d'un excès d'espèces photogénérées (e^- , h^+ et OH^\bullet). D'autre part, pour des flux lumineux trop importants, on obtient même des vitesses d'ordre indiquant que la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de masse.

Actuellement, ce phénomène apparaît plus fréquemment dans des travaux effectués sur des photocatalyseurs supportés, et/ou lorsque l'agitation est faible, ce qui implique une plus petite surface en contact avec la solution. L'intensité à laquelle se produit le changement d'ordre est différente suivant les conditions expérimentales du système.

I-1-3-5 Influence de la température :

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation vraie est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente soit très faible (quelques $J \cdot mol^{-1}$) pour une gamme de températures comprises entre $20^\circ C$ et $50^\circ C$. Cependant à très faible température (entre $-40^\circ C$ et $0^\circ C$), l'activité diminue et l'énergie d'activation devient positive. A l'inverse, à plus haute température, entre $70^\circ C$ et $80^\circ C$, pour différents types de réactions photocatalytiques, l'activité diminue et l'énergie d'activation devient négative. Ce comportement peut être expliqué à partir des mécanismes de Langmuir-Hinshelwood.

La diminution de la température favorise l'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique (variation de l'enthalpie négative). De plus, la faible température favorise également l'adsorption des produits de réaction. Au contraire, quand la température augmente au-dessus de $80^\circ C$, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée. Cette absence d'apport de chaleur est très attractive pour le traitement de lieu car il n'est pas nécessaire de la refroidir après le traitement photocatalytique.

I-1-3-6 Influence du rendement quantique

En photochimie, le terme rendement quantique, ϕ est utilisé pour évaluer les résultats obtenus et comparer différentes conditions expérimentales. ϕ est défini comme le rapport entre le nombre de molécules qui ont réagi, Δn , et la quantité de photons absorbés par le système N_a :

$$\phi = \frac{\Delta N}{N_a}$$

En pratique, la quantité de photons adsorbés par le catalyseur est très difficile à déterminer.

Pour la calculer, il faudrait que l'on soit capable pour chaque expérience :

- d'évaluer l'absorption de la lumière d'un mélange réactif très complexe qui change de composition au cours de la réaction.
- de déterminer le flux de photons qui arrive à la surface du catalyseur.
- d'estimer la part de photons qui sont absorbés et diffusés.

Dans la partie expérimentale, nous n'étudierons pas ce paramètre.

I-1-3-7 Influence de la cristallinité du catalyseur

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. Cela dépend fortement du mode de préparation du TiO_2 et des conditions expérimentales. La différence de photoactivité entre l'anatase et le rutile, les deux principales formes cristallines de TiO_2 , est difficile à expliquer. Il a été montré que les vitesses de recombinaison trou/électron sont significativement différentes entre l'anatase et le rutile ; la vitesse étant beaucoup plus grande pour le rutile, l'anatase est considéré comme la forme la plus active. La recombinaison joue un rôle néfaste sur la vitesse de photodégradation des polluants car elle limite la formation des radicaux hydroxy les nécessaires aux réactions comme on l'a vu précédemment.

Les facteurs Electroniques ne sont pas suffisants pour expliquer la différence de photoactivité entre les deux phases, et plusieurs paramètres physico-chimiques peuvent être considérés :

- la surface hydroxylée du catalyseur est le paramètre le plus important car les groupements hydroxyles sont essentiels dans le mécanisme de photodégradation. La présence de groupements hydroxyles à la surface du TiO_2 favorise l'adsorption d' O_2 qui est réductible par capture d'électrons photoproduits.
- la taille des particules est un autre paramètre important.
- la surface spécifique du catalyseur : elle est inversement proportionnelle la taille des particules et joue un rôle important dans les interactions catalyseur/polluants. Il a été montré que lus la surface spécifique est grande plus les polluants peuvent s'adsorber la surface du

catalyseur et peuvent réagir rapidement avec les radicaux hydroxyles formés la surface du TiO_2 .

I-2- 4- Avantage de la photocatalyse :

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

C'est une technologie destructive et non sélective Minéralisation totale possible : formation de H_2O et CO_2 et autres espèces Elle fonctionne à température et pression ambiante Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché.Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants .Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

I-3- Généralités Couche mince :

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite. C'est cette quasi-bi dimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Par conséquent l'effet des interfaces joué à un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau. Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce [28].

I-3-2- Définition d'une couche mince :

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau, appelé « substrat » . Le but de la déposition de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat (en général : tenue mécanique),

par exemple :

1. **Conductivité électrique** : métallisation de la surface, par exemple ; pour observer un échantillon isolant au microscope électronique à balayage.

2. **Optique** : tain du miroir, traitement anti-re.et des objectifs d'appareil photo, nickelage des casques de pompiers pour réfléchir la chaleur (infrarouges), dorure de leur visière pour éviter l'éblouissement.

3. **Economique** : élaboration des composants électroniques avec peu d'étape technologique [34].

I-3-3- Bref historique sur l'application des couches minces :

Les couches minces sont utilisées depuis des centaines d'année dans des domaines d'applications variés que l'optique avec les couches réfléchissantes et antireflets, le domaine électrique avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure et la chimie avec les couches protectrices. Les couches minces ont connu un essor industriel important au milieu du 20^{ème} siècle, majoritairement dans les applications optiques, électroniques. Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les micro-actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique (stockage).

I-3-4- Principe de couche mince :

Par principe, une couche mince (C.M.) d'un matériau donné est un élément de ce matériau auquel l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle varie de quelques nanomètres "nm" à quelques micromètres " μm " (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur). La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans le premier, on néglige généralement le rôle des surfaces limites dans les propriétés, tandis que dans la deuxième, ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur est faible plus cet effet bidimensionnel est important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

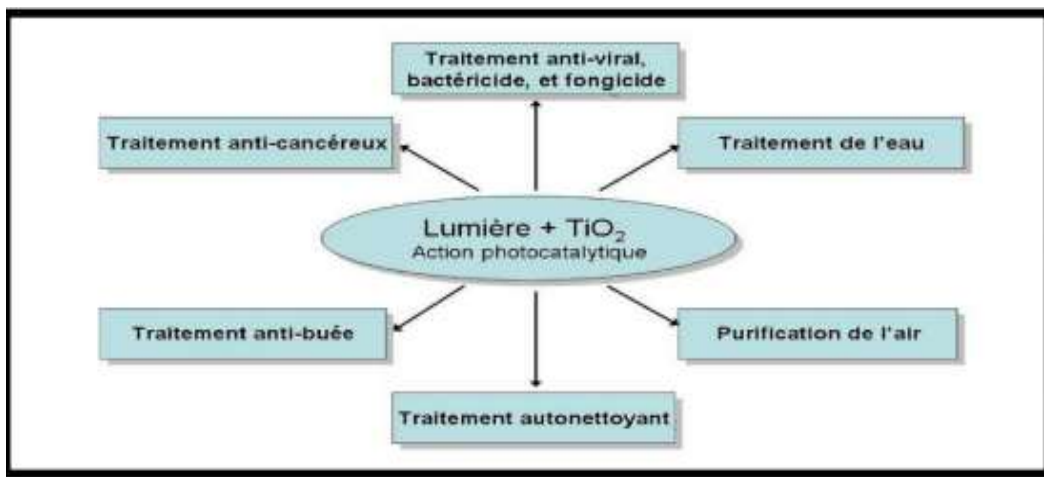


Figure I-12: les différentes applications photocatalytiques du TiO_2 en couches minces [27].

I-3-5- Influence de différents paramètres sur la couche mince de TiO_2 :

Au cours de la déposition, il y a une compétition entre cinq forces qui régissent l'épaisseur de la couche : (Résistance de viscosité. - Force de gravité - Force résultante des tensions superficielles.

- Force d'inertie des couches frontières du liquide arrivant à la région de déposition.

- Gradient des tensions superficielles). Dans la théorie précédente, l'influence de l'évaporation est négligée. En réalité, la couche s'amincit à cause de l'évaporation en sortant du bain de déposition. Cet amincissement augmente la concentration du sol. D'autre part, il y a aussi l'influence des espèces inorganiques entrainées dans la couche. Ces espèces se concentrent par évaporation en sortant du bain. Elles se concentrent encore durant la dernière étape du processus de déposition grâce à la pression capillaire C_p causée par le recul du ménisque vapeur liquide à l'intérieur du port.

$$Cp = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (II.4)$$

Où θ est l'angle de contact du ménisque de recul, r est la taille du port et γ est la tension superficielle de l'interface vapeur-liquide [73].

I-4-Colorant étudié :

I-4-1- Bleu de méthylène :

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du colorant du bleu de méthylène.

C'est un dérivé de phénothiazine [28], et est un colorant cationique [29], il existe comme une poudre vert foncé, il aussi existe sous plusieurs formes hydratés : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [30] , le plus courant c'est le trihydraté [31] . Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [32] .

Le Bleu de Méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tel que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants.

Citons quelques usages de ce composé: c'est un colorant vital ; il colore certaines structures histologiques; accélère la réduction des méthémoglobines; c'est un antiseptique [33] , un antirhumatismal [34] . Le BM se trouve dans le coton, bois, soie et papier [35,36] . C'est un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [5,37].

- un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes [28] ; et un traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [38] ;...etc.

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est (C₁₆H₁₈N₃SCl) et sa masse molaire est de 319.85 mol/g. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique représente dans la figure (I.1)[18,19]. Figure I.1: Structure chimique du bleu de méthylène

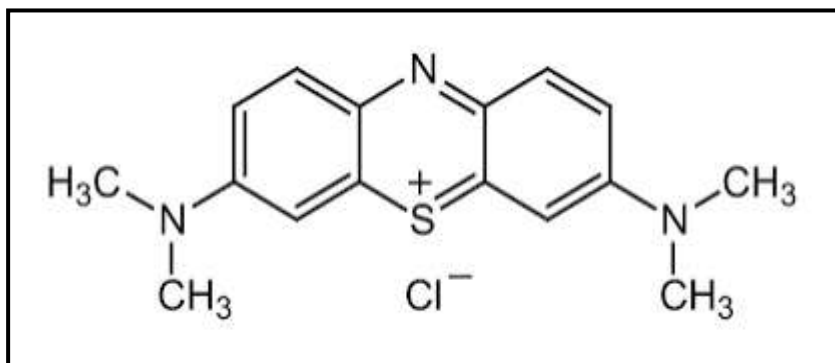


Figure I-13: Structure chimique du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant cationique très utilisé en médecine comme antiseptique, aussi dans d'autres domaines tels que la biologie, la chimie, l'industrie textile...etc. Ce colorant est aussi considéré un polluant potentiel de l'environnement car on trouve dans la nature à cause des rejets fluides des industries du textile et a un impact direct sur les organismes vivants et l'environnement. Ce travail consiste à dégrader le bleu de méthylène par un procédé d'oxydation avancée (POA) suivant : La photocatalyse hétérogène TiO₂ /UV 254 nm et TiO₂/ UV solaire sous l'influence de la concentration de TiO₂. La dégradation de cette substance a été suivie par spectrophotométrie UV/Visible. Le meilleur résultat est obtenu par la lumière naturelle du soleil (UV solaire) avec un taux de dégradation de 91,04 % à un temps de traitement très court (3h).

I-4-1-1- propriétés physico-chimiques du BM :

Tableau I.5: Propriétés physico- Chimiques du BM.

Propriétés	
Dénomination	Bleu de Méthylène ou Chlorure de méthylthioninium , Basic blue 9 (Cl).
Appellation chimique	chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7 phenazathionium.
Famille	Colorant basique
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse Molaire	319,86 g/mol
Solubilité dans l'eau (g/L) à 20°C	50
Point de fusion (°C)	180
λ_{max} (nm)	663

I-4-2-gentiane violet :

Le cristal violet (parfois appelé violet de gentiane est un colorant violet de la famille des "violets de méthyle". Il est notamment employé comme outil de diagnostic, lors de l'examen bactériologique connu sous le nom de "coloration de Gram". Si les bactéries en présence fixent bien le violet de gentiane, il s'agit de bactéries à Gram positif : une indication importante pour le diagnostic de la maladie et le traitement. Le violet de gentiane possède également de grandes vertus antiseptiques il permet en particulier de traiter le muguet buccal (maladie parasitaire due à un champignon Candida) du nourrisson.

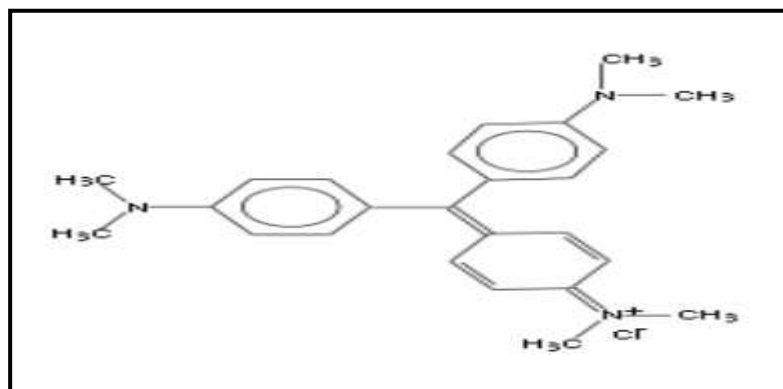


Figure I-14 : Squelette de gentiane violet

I-4-2-1-Propriétés physico-chimiques de gentiane Violet :

Tableau I.6: Propriétés physico- Chimiques de gentiane violet.

Propriétés	crystal violet
Noms chimique	chlorure de 4-[4,4'-bis(diméthylamino) benzhydrylidène]cyclohexa-2,5-dien-1-llidène]diméthylammonium
Numéro de CAS	548-62-9
Formule chimique	C ₂₅ H ₃₀ ClN ₃
Masse moléculaire	407 g/mol
λ_{\max}	595(nm)
Caractérisation chimique	Colorant basique
Etat	poudreux
Couleur	Brillant violet
Odeur	inodore

Références chapitre I :

- [1] née Ghomrani, K., & Zohra, F. (2012). Elaboration et caractérisation de couches minces de ZnO: Al et ZnO: Al/TiO₂ (Doctoral dissertation).
- [2] Garnier, J. (2009). Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques (Doctoral dissertation, Arts et Métiers Paris Tech).
- [3] Tabet, A. (2013). Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [4] Ziani, N. (2013). Effet de l'épaisseur de la couche antireflet a base d'un TCO sur les cellules solaires a hétérojonction a base de silicium (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [5] Gázquez, M. J., Bolívar, J. P., García-Tenorio García-Balmaseda, R., & Vaca, F. (2014). A review of the production cycle of titanium dioxide pigment.
- [6] Ammar-Mouhoub, W. (2018). Amélioration des propriétés thermiques, mécaniques et physiques d'un composite a base de polypropylène charge par du dioxyde de titane: role du traitement thermique et de l'épaisseur (Doctoral dissertation).
- [7] F.Ben Souici « caractérisation des couches minces d'oxyde de titane obtenue par le procédé sol-gel » Thèse doctorat, université M'hamed Bougara de Boumerdes (2014).
- [8] Subramanian, M., Vijayalakshmi, S., Venkataraj, S., & Jayavel, R. (2008). Effect of cobalt doping on the structural and optical properties of TiO₂ films prepared by sol-gel process. *Thin Solid Films*, 516(12), 3776-3782.
- [9] Boussoum, O. (2011). Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [10] Medjaldi, F. (2012). Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) et du couple d'oxydes (TiO₂/SnO₂).
- [11] B .Thomas »des nano titanes de soduimaux dioxyde de titane : électrode négative à base de Tio₂ (B) nanométrique pour accumulateur Lithium ion ».Thèse de doctorat, Université de Nantes (2009).
- [12] Richards, B. S. (2002). Novel uses of titanium dioxide for silicon solar cells. Center for Photovoltaic Engineering.
- [13] Goudjil, T. (2013). Etude de l'oxyde de titane en couches minces en hétérojonction avec le silicium, application photovoltaïque (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).

- [14] Benachour, M. C. (2011). Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs.
- [15] Fayçal, B.(2014). Caractérisation des couches minces d'oxyde de titane obtenues par le procédé sol-gel (Doctoral dissertation, Université M'hamed Bougara de Boumerdès, Département Génie).,
- [16] Kakkar,A.K;Yitzchaik,S ;Roscoe,S.B ;Marks,T.J ;Lin,WP ;Wong,G.K.Thin Solid Films 1994,242,142.
- [17] Wyckoff .R. W .G .1963 Crystal Structures vol 1 (NewYork :wiley).
- [18] Berkani, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane par la méthode SOL-GEL »,mémoire de doctorat, université de Constantine1 (2013).
- [19] Horn, M. S. C. F., Schwebdtfeger, C. F., & Meagher, E. P. (1972). Refinement of the structure of anatase at several temperatures. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 136(1-6), 273-281
- [20] Base de donnée .PDF (poudre diffraction file) de l'ICDD (International Center for Diffraction Data) fiche 00-021-1272.
- [21] MECHERI, F. (2014). Préparation et caractérisation des nano-cristallites de TiO₂ Effets des conditions préparatoires (Doctoral dissertation).
- [22] CHAALI, A. L'effet des temps de traitement thermique sur les caractéristiques des couches minces TiO₂ super hydraulique élaboré par voie sol gel (Dip coating).
- [23] R.Vallton « étude des propriétés morphologique et catalytique d'agrégats d'or triés en taille ».Thèse de doctorat, Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne (2009).
- [24] Azouani, R. (2009). Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible (Doctoral dissertation, Université Paris-Nord-Paris XIII).
- [25] Boussoum, O. (2011). Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [26] Sankapal, B. R., Lux-Steiner, M. C., & Ennaoui, A. (2005). Synthesis and characterization of anatase-TiO₂ thin films. Applied Surface Science, 239(2), 165-170.
- [27] Blake, D. M., Maness, P. C., Huang, Z., Wolfrum, E. J., Huang, J., & Jacoby, W. A. (1999). Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells. Separation and purification methods, 28(1), 1-50.
- [28] B.ao-qi-lui, xiao Peng Zhao weiluo, Dyes and Prigments ,76(2008) 327.

- [29] Boutelala, A. (2012). Elaboration et caractérisation de couches minces de TiO₂ Dope.
- [30] J.A cobos « métal additive distribution in Tio₂ and Sno₂ semi-conducteur gas sensor nanostructure material »Thèse de doctorat Université de Brchalona (2011).
- [31] G. V. Samsonov, the Oxide Handbook, IFI/Plenum Press, New York, 1982.
- [31] M. Bathat, J. Mugnier and C. Bovier, Mater. Chem.Phy, 32 (1992) 203.
- [33] P. P. Hermann and D. Wildmann, IEEE J. Quant. Electron, 19 (1983) 1735. J.
- [33] Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, H. Schilling and A. Zmelty, Thin solid films, 351 (1999) 254-259.
- [35] Fujishima, A.; Konda, K. ture 1972, , 238.
- [36] Frank, S. N.; Bard, A. J. Ph s he 1977, 1484.
- [37] Xu, N., Shi, Z., Fan, Y., Dong, J., Shi, J., & Hu, M. Z. C. (1999). Effects of particle size of TiO₂ on photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous suspensions. Industrial & Engineering Chemistry Research, 38(2), 373-379.

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

Ce chapitre est regroupé en deux parties :

La première partie est consacrée sur :

- Méthodes de synthèse des couches minces.
- Les méthodes de caractérisation des couches minces.

La deuxième partie concernant sur les procédures expérimentales.

II.1. Méthodes de synthèse :

De nombreuses voies de synthèse existent pour la formation de structure des oxydes mixtes (spinelles, pérovskite, pyrochlore, ...). Le choix d'une de ces voies dépend de l'utilisation de ces oxydes car il affecte directement la morphologie du solide et donc ses propriétés [1].

Les méthodes de synthèse d'oxydes se divisent en deux parties : les réactions à l'état solide (ou voie céramique) et les méthodes par voie chimique. [2]

Parmi les procédés les plus courants citons la synthèse par voie sol-gel.

II.1.1. Le procédé sol-gel :

II.1.1.1. Définition de la méthode sol-gel :

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 mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, les biomatériaux [3]. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [4]. Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de « solution-gélification » est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante (fig II.1).

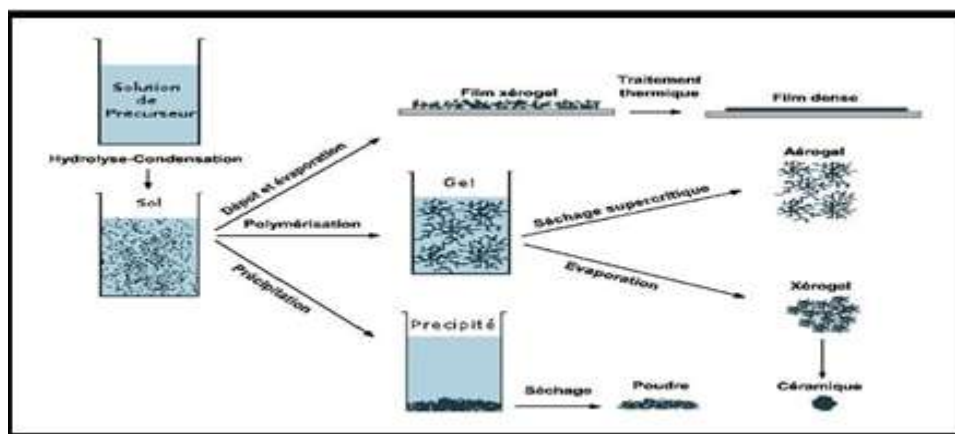


Figure II.1 : Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin, Weston [5]

II.1.1.2. Principes physico-chimiques :

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution, et on peut définir comme suivant :

II.1.1.2.1. Les précurseurs :

Les précurseurs constituant « le sol » peuvent être de deux natures. Ce sont, soit des particules colloïdales dispersées dans un liquide, soit des précurseurs organométalliques en solution dans un solvant. Quelle que soit sa nature, le précurseur est dissout avant d'être hydrolysé. C'est la polymérisation de ces précurseurs qui conduit à un réseau solide tridimensionnel interconnecté et stable par la formation de liaisons M-O-M. Le système est alors dans l'état gel [6].

II.1.1.3. Paramètres influençant la cinétique des réactions :

Dans le cas des précurseurs alkoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions et, par conséquent, elle détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de

réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration [7].

II.1.1.3.1. La température :

C'est le premier paramètre à considérer, du fait qu'elle intervient dans toute réaction chimique. Dans le cas du procédé sol-gel, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol [8].

II.1.1.3.2. Le choix de l'alkoxyde et de sa concentration :

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alkoxyde et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation. En effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [9].

II.1.1.3.3. Le solvant :

Les alkoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau. Par conséquent il est nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alkoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants du mélange susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [7].

II.1.1.3.4. Le pH du sol (choix du catalyseur) :

Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure ouverte [10].

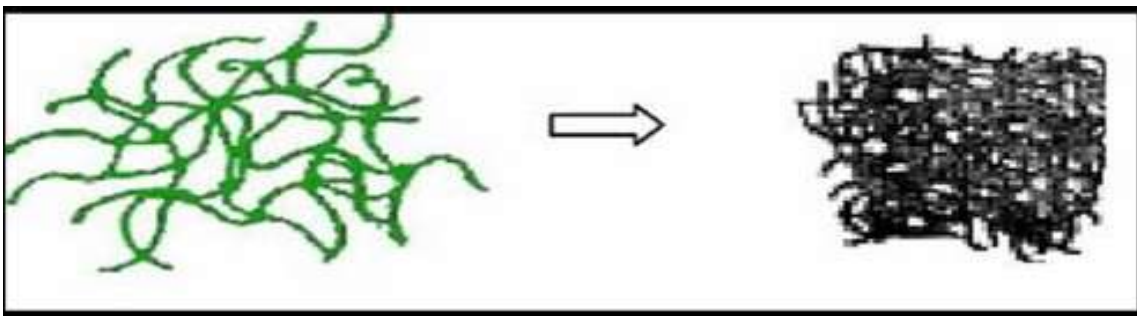


Figure II.2 :la forme du gel polymérique

Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores (clusters) [10].

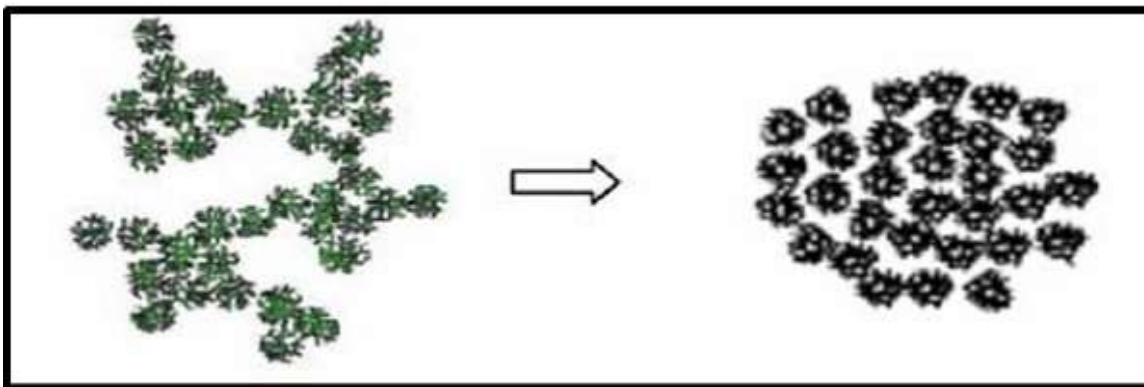


Figure II.3 : la formé du gel colloïdal.

II.1.4. Les Avantages et Inconvénients de la méthode sol-gel :

Comme tout procédé de mise en œuvre, le procédé sol-gel présente des avantages et des inconvénients, nous allons essayer de les résumer dans le tableau :

Tableau II.1 : Avantages et inconvénients du procédé sol-gel.

Avantages	Inconvénients
Elaboration des matériaux à basse température	coût élevé pour la majorité des précurseurs
contrôle possible des cinétiques de réaction, donc des structures, des compositions et des propriétés	Le temps du procédé est long
Matériaux de grande pureté	La production est volatile
Homogénéité des produits finaux	
Elaboration de matériaux de différentes formes	

II.1.5. Les limites du procédé sol gel :

- Coût des précurseurs alkoxydes élevé.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- Manipulation d'une quantité importante de solvants.
- L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court-circuit lors des tests électriques [11].

II.1.6. Les applications de la technique sol-gel :

Les matériaux issus de la technologie sol-gel se retrouvent dans quatre principales activités industrielles à savoir :

Les applications chimiques qui reprennent les synthèses de poudres, de catalyseurs, de membranes.

Les applications optiques qui incluent des revêtements ophtalmiques, des synthèses de fibres optiques.

Les applications biochimiques qui comprennent la formulation de médicaments, le développement de nouveaux traitements, des formulations cosmétiques, des tissus osseux artificiels, la dentisterie... Ces applications, bien que peu nombreuses sur le marché, sont promises à un développement important. Elles nécessiteront cependant les contraintes de productions les plus sévères (GMP du secteur pharmaceutique).

Les applications de “structure” pour fabrication de verres, de céramiques, d’isolants, de matériaux réfractaires ou composites, de fibres, d’abrasifs et de revêtements. Parmi ces matériaux, il faut encore y inclure les applications électroniques pour la synthèse de revêtements diélectriques, ferromagnétiques et de matériaux électro-chromiques [12].

II.2. Les différentes techniques de dépôt des couches minces :

II.2.1. Les principaux procédés de dépôt des couches minces :

Il existe nombreuses techniques de dépôt des couches minces qui sont réparties en méthodes chimiques et méthodes physiques. Les méthodes chimiques se scindent en deux avec les dépôts en solution et les dépôts en phase vapeur. Pour les méthodes physiques, on retrouve les techniques de dépôts classiques comme la pulvérisation sous toutes ses formes, l’évaporation, l’ablation laser. La (figII.4)résumés le classement de toutes ces méthodes [13].

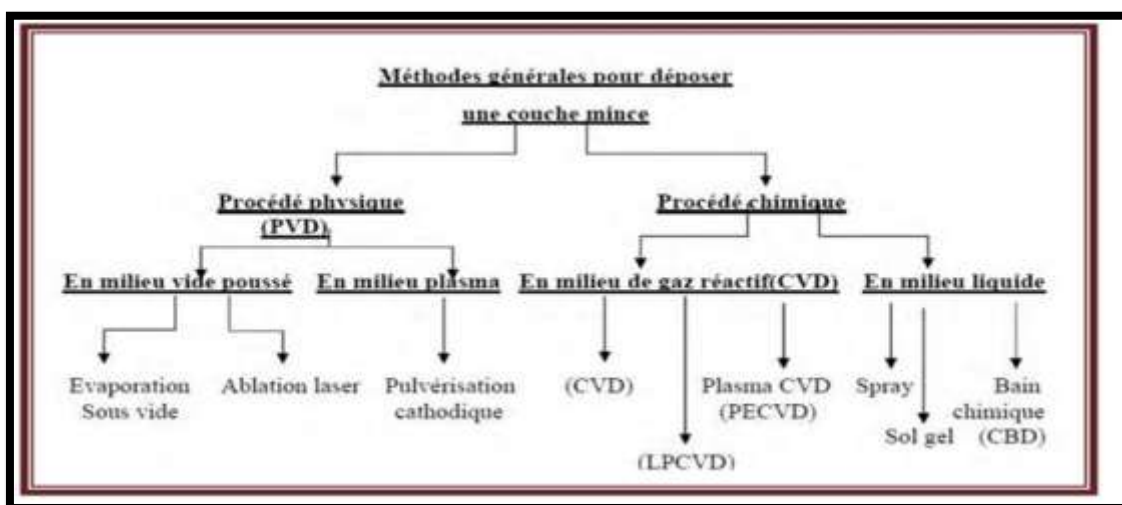


Figure II.4 : Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces.

II.2.1.1. Le dépôt par voie sol-gel

Le dépôt par voie sol-gel peut être réalisé de deux manières différentes [14] :

II.2.1.1.1. La méthode centrifugation ou spin-coating :

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en oeuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 . Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, ce sont comme suit :

- Le dépôt de la solution.
- Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
- La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- L'évaporation des solvants les plus volatils accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé [15].

Ces 4 étapes de dépôt d'une couche mince sont schématisées sur la figure II.5

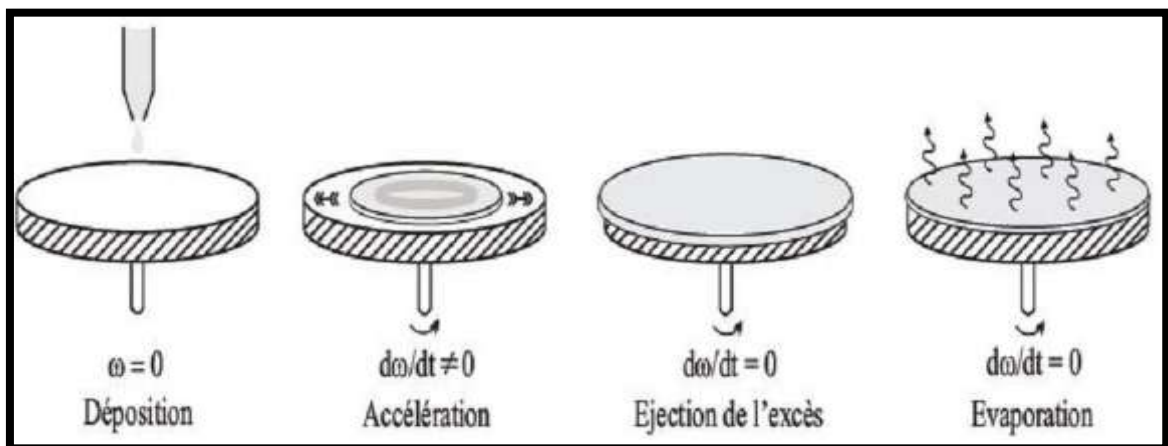


Figure II.5 : Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating. ω est la vitesse de La rotation du substrat [16].

I.2.1.1.2. La méthode dip-coating

C'est la technique employée durant ce travail de thèse. En plus, de la facilité à la mettre en œuvre, elle a la particularité de permettre des dépôts en couches sous champ magnétique, ce qui permet d'orienter les nanoparticules magnétiques au sein de la matrice ainsi formée.

Son principe est illustré sur la (fig II.6), est consiste à immerger le substrat dans le sol et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables, pour obtenir une couche d'épaisseur régulière. En effet, lors du retrait le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme [17].

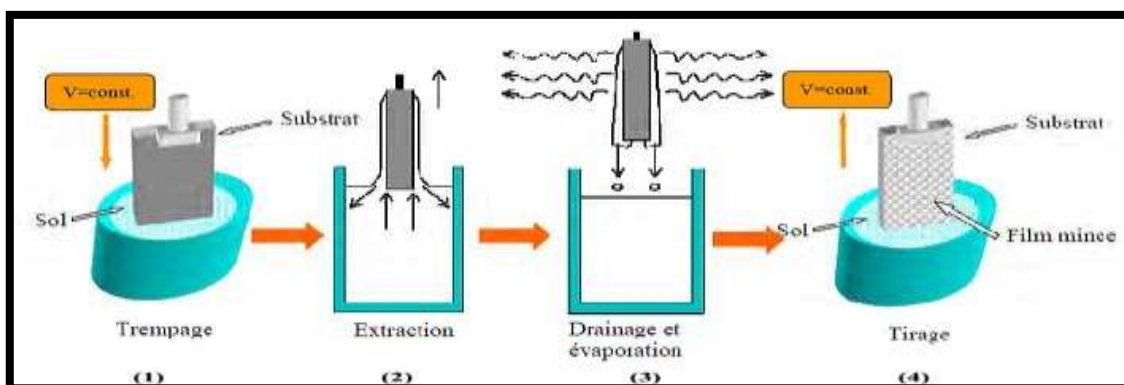


Figure II.6: Les différentes étapes pour l'obtention d'un dépôt par trempage- tirage (dip-coating) [18].

La (figure II.7) montre tous les phénomènes physico-chimiques qui se produisent simultanément lors de la remontée. Il s'agit de changements structuraux de la couche déposée par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. L'évaporation des solvants provoque un rapprochement des monomères facilitant ainsi la polycondensation et le passage à l'état gel. La phase de gélification est beaucoup plus rapide que dans le cas de la formation de gels massifs : on exprime les temps en secondes plutôt qu'en jours ou même en mois. [19]

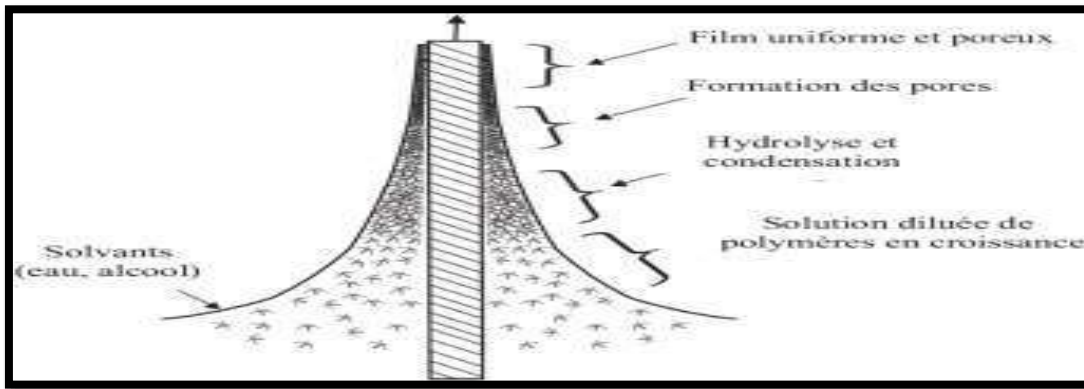


Figure II.7: Schéma de la formation de la couche lors du retrait du substrat. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément. [20].

II.3. Méthodes de caractérisation du TiO₂

La caractérisation des couches minces est effectuée par différentes techniques, à savoir, la diffraction des rayons X, le spectrophotomètre UV-visible et Le microscope électronique à balayage MEB. Dans ce paragraphe, nous rappelons brièvement les différentes méthodes de caractérisation utilisées.

II.3.1. Caractérisation morphologique :

II.3.1.1. Microscopie électronique à balayage(MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) a le grand avantage de pouvoir donner une image topographique réelle de la surface. L'étude d'une image permet de visualiser la forme, les dimensions des particules et permet d'accéder à une description morphologique et structurale de la surface. Les résultats obtenus par cette technique semblent bien performants, notamment dans la gamme des cristallites dont la taille varie du nano jusqu'au micromètre [21]. Les images de mon échantillons est obtenue à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Philips XL30, du laboratoire de physique des couches minces et application (LPCMA), Université de Biskra.



Figure II.8: Microscopie Electronique a Balayage (MEB).

Donc L'analyse par EDS permet de déterminer la composition et de la distribution des éléments chimiques dans l'échantillon analysé. Selon le mode choisi, il est possible d'effectuer une analyse élémentaire en un point précis (sur un volume de $1 \mu\text{m}^3$ environ) ou en moyenne sur une surface, de constituer un profil de concentrations sur une distance donnée ou de réaliser la cartographie élémentaire d'une surface.

Toutefois, l'analyse quantitative en EDS n'est fiable que pour les éléments lourds, typiquement à partir du sodium Na, et elle peut manquer de fiabilité pour les éléments plus légers (limite de détection au niveau du bore B).

La(Figure II.9) illustre le schéma du principe d'un MEB équipé d'un détecteur EDS: une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une image de la zone balayée[22].

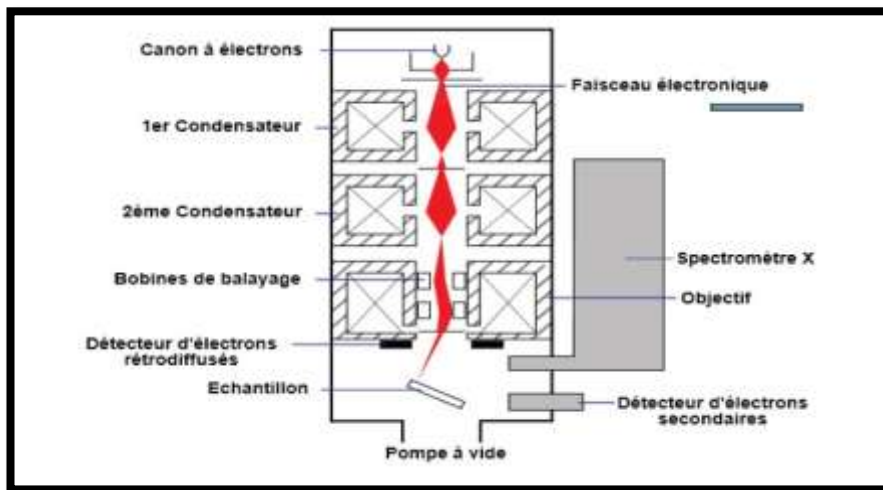


Figure II.9: Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS[22].

II.3.2. Caractérisations Structurelles

Les propriétés structurelles englobent la topologie de surface des couches de TiO_2 , ainsi que la microstructure ; ainsi la croissance cristallographique de ces couches peut être analysée par les techniques suivantes :

II.3.2.1. Diffraction des rayons X(DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive, très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle permet la détermination des structures élaborées et d'identifier les phases cristallisées présentes en comparaison avec des bases de données JCPDS. Elle permet également d'estimer les tailles des cristallites, et les contraintes présentes dans l'échantillon à analyser.

➤ Principe de fonctionnement

Parmi les interactions du rayonnement X avec la matière on peut citer l'importance de la diffusion cohérente. L'origine de ce phénomène est que le champ électromagnétique fait vibrer les atomes du cristal ; ainsi chaque atome va se comporter comme une source d'ondes de même longueur que celle du faisceau incident. Du fait du grand nombre d'atomes, on est en présence d'une infinité de sources cohérentes. Les

Interférences des ondes émises par ces sources peuvent conduire, par addition, dans certaines directions à un rayonnement intense pour qu'il puisse être observable. Ce phénomène est appelé diffraction [23].

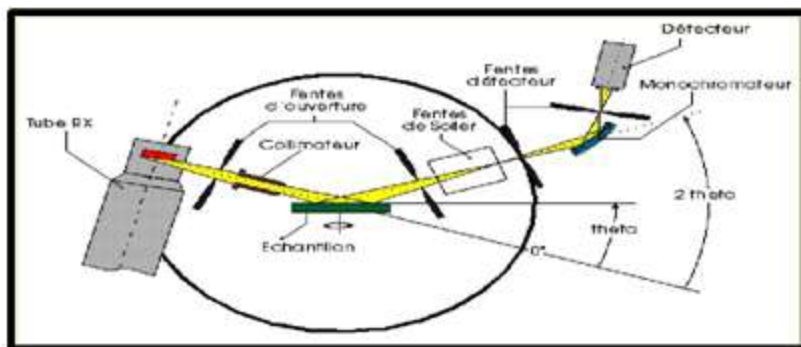


Figure II.10 : schéma de principe du diffractomètre.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg [24] :

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Où :

θ : est l'angle de diffraction.

λ : longueur d'onde des rayons X.

d_{hkl} : distance entre réticulaire caractérisant la famille de plans repérés par les indices h, k, l.

n : ordre de réflexion (nombre entier) .

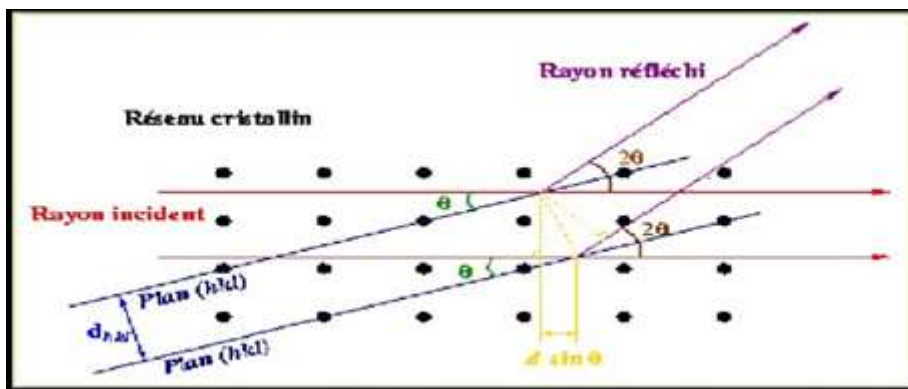


Figure II.11: principe de la loi de Bragg .

Détermination la Taille des grains :

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir la relation de Sherrer :

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}$$

A partir de la taille de grain on peut calculer la densité de dislocation δ en utilisant la relation suivante :

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

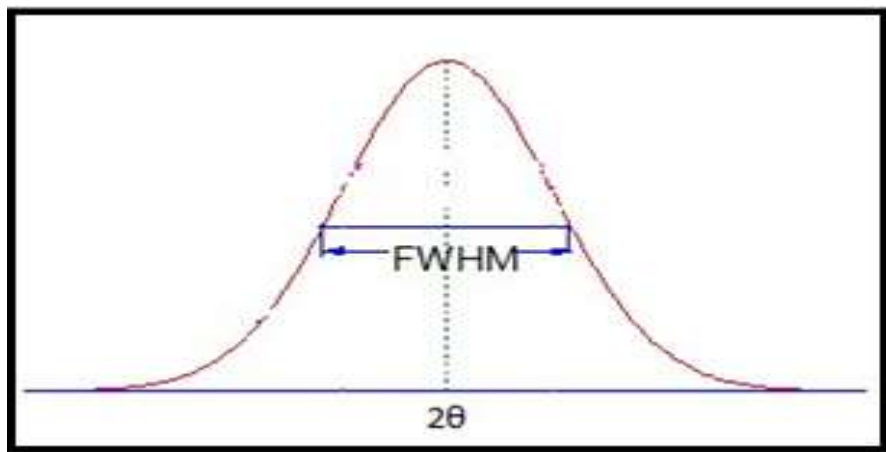


Figure II.12 : schéma représente le largeur à mi-hauteur du pic (fwhm)

Appareillage

L'appareil utilisé est un diffractomètre en poudre (D8 Advance Bruker) au sein du laboratoire de physique des couches minces et application (LPCMA), Université de Biskra. (Figure II.13). En utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à 1.54056\AA et il fonctionne sous une tension de 40 KV et un courant de 40 mA.

Les profils des raies seront mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° pendant un temps de comptage de 2 secondes sur un domaine angulaire compris entre 10° - 90° .



Figure II.13: l'appareil de diffractomètre du type Rigaku Miniflex 600 X. [21]

II.3.4. Caractérisations optiques

II.3.4.1. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde.

Principe :

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à $665 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules. Lorsqu'une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l . Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise (Fig.II.14). Suivant la loi de Beer-Lambert, l'intensité de la lumière monochromatique décroît de façon exponentielle lorsqu'elle traverse un milieu transparent en fonction de la distance parcourue et de la densité des espèces absorbantes dans ce milieu.

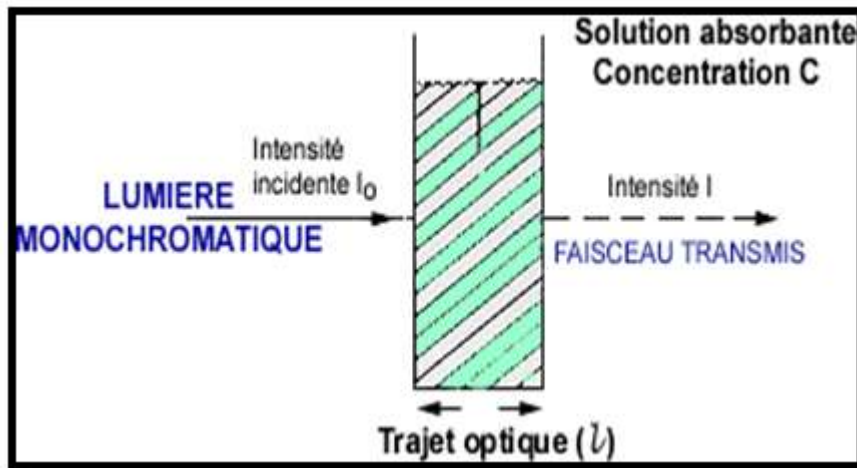


Figure II.14 : L'absorption de la lumière lorsqu'elle traverse une solution transparente.

La loi de Beer-Lambert s'écrit:

$$A = \log T = -\log \frac{I}{I_0} = \alpha \times l$$

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente

I : est l'intensité la cuve contenant la solution (intensité transmise)

l : est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)

C : est la concentration des espèces absorbantes

A : est le coefficient d'absorption, α est cm^{-1} .

I/I_0 = Test la transmittance ; $\log(I_0/I)$ est appelé absorbance (A).

Gap optique

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche (d), on peut déterminer le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde par la loi de Beer-Lambert [49] :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T}$$

Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, pour un grand nombre de semi-conducteurs, nous pouvons déterminer l'énergie de gap optique à partir de la relation

de Bardeen, qui relie le coefficient d'absorption à l'énergie de la lumière incidente comme suit :[50]

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$$

Où : E_g est l'énergie du gap optique,

A : est une constante et

$n=2$ ou $1/2$ suivant une transition de gap directe ou indirecte.

Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $h\nu$ et que l'on extrapole la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g (Figure II.15).

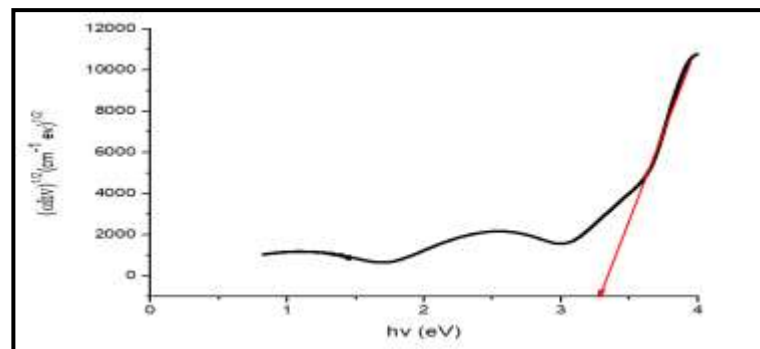


Figure II.15: détermination du gap d'énergie (A) indirect et (B) direct par la méthode d'extrapolation pour une couche mince de TiO_2 .

Mesure et appareillage :

Le principe de fonctionnement est représenté sur la (fig.II.16) avec lequel nous avons tracer des courbes représentant la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (185–1100 nm).L'exploitation de ces courbes nous a permis d'estimer le coefficient d'absorption ainsi que le gap optique des échantillons .

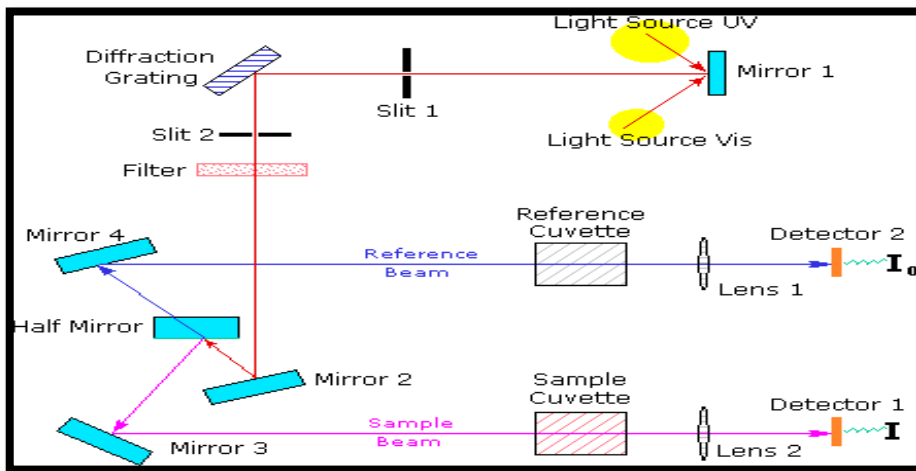


Figure II.16: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible

Les mesures de l'absorbance de la solution du bleu méthylène vont être réalisées par un spectrophotomètre UV-Visible (Figure II.17).

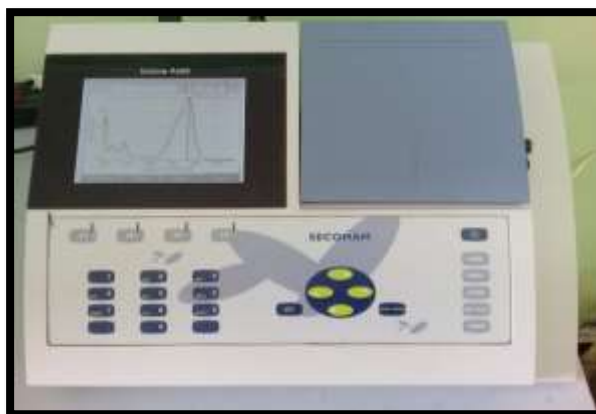


Figure II.17: Spectromètre UV-visible de type Uviline 9400.

II.4. Techniques expérimentales

II.4.1. Elaboration des couches minces :

Dans ce travail, les couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) sont élaborées à partir d'une solution liquide visqueuse par voie sol-gel en utilisant la technique de trempage-tirage ou dip-coating.

II.4.1.1. Produit chimique utilisé :

Pour la préparation de la solution on a utilisé les produits suivant :

- Isopropoxide de titane 7 ml
- Acide acétique 5 ml
- Ethanol
- Iso propanol 10 ml.

Les propriétés d'éléments de la solution utilisée illustrent dans le tableau suivant :

Tableau II.3 : Les propriétés d'éléments de la solution.

	Précurseur (Ti [OCH(CH ₃) ₂] ₄)	Catalyseur (CH ₃ COCH)	Solvant (C ₂ H ₅ OH)
Densité g/cm ³ à 20 °C	0.955	0.97	0.789
État physique	Liquide	Liquide	Liquide
La pureté%	95	99.5	--
couleur	Transparent	Transparent	Transparent
La masse molaire g/mol	284.25	100.12	46.07

II.4.1.2. Etapes de la préparation de la solution :

La solution conduisant au dépôt de couches minces de TiO₂ a été préparée à partir du précurseur d'isopropoxide de titane: 7ml de Ti (OCH(CH₃)₂)₄ on agitation, puis en ajoute 10ml l'isopropanol : CH₃CHOHCH₃ afin de diluer le composé précédent, après agitation 15 min, on ajout 5ml de l'acide acétique: CH₃COOH pour stabiliser l'isopropoxide de titane en le complexant, pendant 15 min on agitation. Ensuite, on verse quelque goût d'éthanol C₂H₅OH pour obtenir un sol moins visqueux. En fin, on met la solution en agitation pendant 24h.

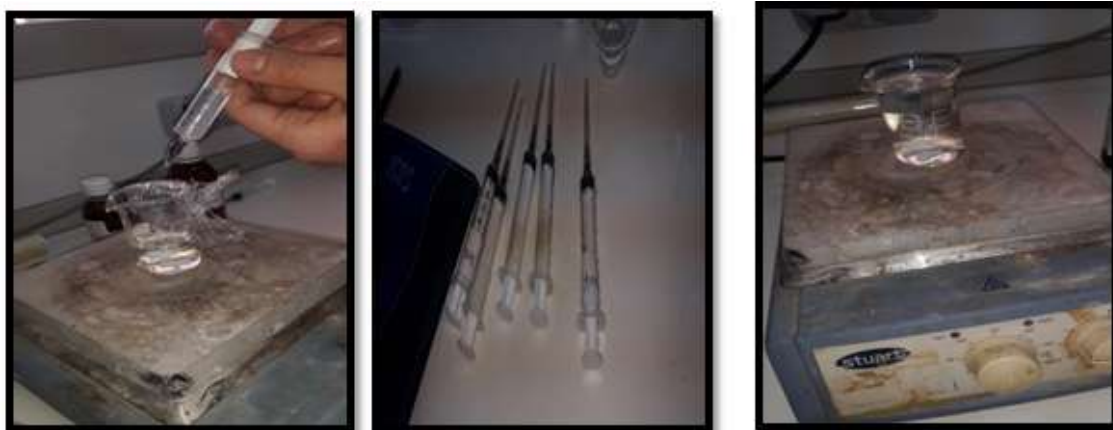
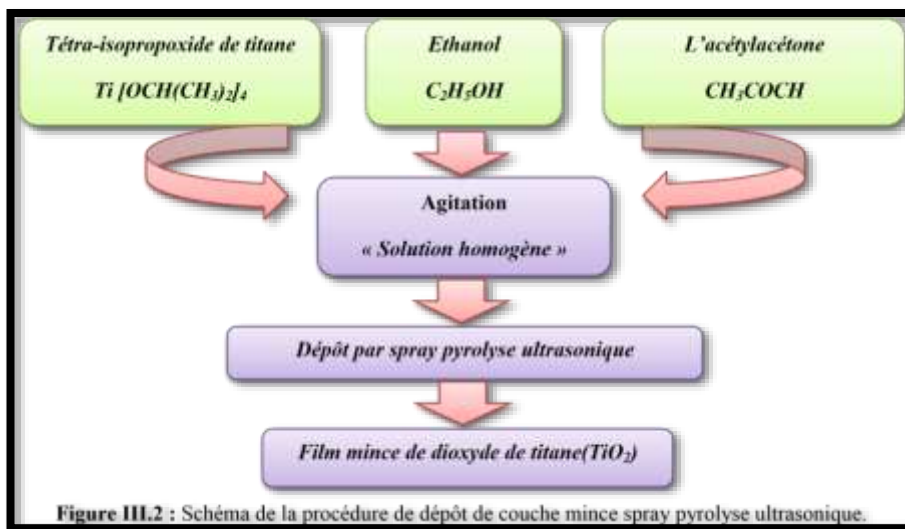


Figure II.18: les étapes de la préparation du solution TiO2.



Organigramme II.1 : Différentes étapes de préparation des couches minces du Ti

II .4.1.3. Substrat utilisé :

Les substrats sont des lames de verre ordinaire de surface carrée 25.4×76.2 mm et d'épaisseur égale à 1mm. Le choix de verre est dû au critère économique et il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des couches minces qui s'adapte bien pour leur transparence. Figure II.19



Figure II.19 : la boîte des substrats.

II .4.1.4. Nettoyage des substrats :

L'objectif principal de ce travail c'est de réaliser des films fins sur des substrats en verre préalablement nettoyés pour une application quelconque. L'état de surface du substrat est primordial, car il conditionne la qualité du futur dépôt.

Les substrats doivent être dépourvus de graisse, de rayures et d'aspérités, pour assurer une mouillabilité et une épaisseur de dépôt uniforme sur la totalité de leurs surfaces. [25]

- Nettoyage dans un bain HCl pendant 15 min;
- Rinçage avec de l'eau distillée;
- Nettoyage avec acétone;
- Séchage des échantillons, avec un papier optique.



Figure II.20: Nettoyage des substrats

II .4.1.5. Dépôts en couches minces :

Dépôts en couches minces par dip-coating ou « dépôt au trempé » :

Tableau II.3: Conditions de déposition des couches minces TiO₂.

Paramètre	Valeur
Vitesse de retissage	1mm/s
Vitesse de d'immersion	1µm/s
Temps de séchage	10min
Nombre de dépôt	5 dip
Température	100°C
Température de recuit	450°C

Le rôle du traitement thermique est important dans le processus d'immobilisation, Il met l'accent sur les points suivants :

Durcir la couche et éliminer les résidus des précurseurs utilisés dans la solution de départ; Provoquer la cristallisation; Éliminer les groupements organiques de type alkyles (-OR-); Responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé; Accélère la fermeture des pores (cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume « l'épaisseur »). [26]

**Figure II.21 :** Appareil dip-coating



Figure II. 22 : Les étapes de réglage de l'appareil dip-coating.

II.4.1.6. Le recuit des couches minces :

Le recuit thermique a deux objectifs principaux : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. C'est uniquement après ce 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.

Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300°C et 700°C recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, les recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé.

La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit ; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur. L'autre source de contrainte provenant des recuits est la possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince. Des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons élaborés inutilisables pour leurs études ou leurs applications. [27]



Figure II.23: Four à moufle daihan scientific FH-05 digital, laboratoire de physique des couches minces et application (LPCMA), Université de Biskra.

Références

- [1] B. LEV ASSEUR, "Effet es cations A et B dans la structure pérovskite ABO_3 sur la catalyse de l'oxydation du méthanol", thèse de doctorat, Université Laval, 2009
- [2] B. Thibault, «Caractérisations structurales in situ avancées d'oxydes de structures dérivées de la pérovskite pour des applications électrochimiques à haute température», thèse de doctorat, université de Rennes 1,2014.
- [3] D.B. Wolfe, J.C. Love, K.E. Paul, M.L. Chabiny, G.M Whitesides, Appl. Phys. Let. 80, 12 (2002) 2222
- [4] J. Zhang, B. Li, Z. Wang, G. Cheng, S. Dong, Analytica Chimica Acta 388, 71 (1999).
- [5] C.J. Brinker et G.W. Scherer, Sol \rightarrow gel \rightarrow glass : I. Gelation and gel structure, Journal of Non-Crystalline Solids 70 (3) (1985) 301.
- [6] Livage J, Journal of Solid State Chemistry ; 64, 322(1986).
- [7][18] M. Farida, « Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane(TiO_2) et du couple d'oxydes (TiO_2/SnO_2) », Mémoire de magister, université de Constantine (2012).
- [8] Yassine Bouchiba, « Synthèse de films de TiO_2 et optique », mémoire de magister, université de Constantine (2010).
- [9] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau : J. Non-Crystalline Solids 100 (1988) p.65.
- [10] E.J.A. Pope and J.D. Machenzie: J. Non-Crystalline Solids 87 (1986) p.185.
- [11] Yahia Anouar « l'effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de Zno élaborés par la méthode sol gel (spin coating) »Mémoire Master Université Biskra 2015.

- [12][17] Mohamed Cherif Benachour, «Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs », mémoire de magister, université de Constantine (2011).
- [13] MEDJALDI Farida, Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane(TiO₂) et du couple d'oxydes (TiO₂/SnO₂), mémoire,UNIVERSITE
- [14] Mahoug Abdelhafid « etude des couches minces d'oxyde de Zinc dopé Aluminium et cobalt élaborées par la technique sol-gel spin coating application à la photodétection et au photocourant ».Thèse de doctoratUniversité Mentouri Constantine 2015.
- [15] S. Elhelli, «Contribution à l'étude structurale et physique des couches minces de TiO₂obtenues avec la méthode sol-gel », Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah Ouargla,(2014).
- [16] C.J.Brinker, A.J.Hurd, G.C.Frye, P.R.Shunkard, et C.S.Ashley. J Ceram.Soc.Japan,99 (1991) 862.
- [19] Pierre JENOUVRIER, thèse de doctorat, Relations entre propriétés spectroscopiques et microstructurales de couches minces de titanates de terres rares élaborées par solgel et intégration dans des dispositifs actifs INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE MENTOURI CONSTANTINE, 24/06/2012, P48.
- [20][21] JCPDS ref. 21-1272 ; Nat. Bur. Stand. (US) Monogr ; 25 (1969).
- [22] Chrétien, A. and Freundlich, W.,Masson et Cie, 1963. 9: p. 1-8.
- [23] O. Boussoum, «Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur lesparamètres d'une cellule solaire au Silicium», Mémoire de magister, université de Tizi Ouzou, (2011).
- [24] Kenza Kamli, «Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain », Mémoire de Magister, université de Biskra (2013).
- [49] D. Bao, X. Wu, L. Zhang, X. Yao, Thin Solid Films, 350 (1999) 30-37.

- [50] G. Kim, J. Bang, Y. Kim, S. K. Rout. S. I. Woo, J. Appl. Phys, 97 (2009) 821–828.
- [51] N.C. Raut, Tom Mathews, P. Chandramohan, M.P. Srinivasan, S. Dash, A.K. Tyagi, Materials Research Bulletin 46 (2011) 2057-2063.
- [25] BANOUEH Tarek. AOUN Dyhia, Elaboration des couches minces par le procédé Sol-Gel type Spin Coating, Mémoire MASTER ACADEMIQUE, Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira –, 2017/2018, P26.
- [26] Selma KEBAILI, Effet de dopage à l'erbium sur les propriétés physique et photocatalytique de couches minces de TiO₂, Mémoire de Master, UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES, 02 juillet 2017, P14.
- [27] MEDJALDI Farida, Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) et du couple d'oxydes (TiO₂/SnO₂), MEMOIRE, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, 24/06/2012,

Chapitre III: Résultats et discussion

Introduction :

L'objet de ce chapitre est de présenter et interpréter les résultats obtenus dans notre travail qui a été réalisé au laboratoire de physique des couches minces & application, les résultats concernant les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces de TiO₂ élaborées par la technique de Dip-coating, par la suite une étude de l'activité photocatalytique de ces films a été faite.

III.1. Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X DRX :

La structure cristalline des films déposés a été déterminée à l'aide de la technique de la diffraction des RX (chapitre II) en utilisant un diffractomètre de type RIGAKU MINIFLEX 600, de configuration $2\theta - \theta$ et ayant une source de radiation $\text{CuK}\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1.540593 \text{ \AA}$. Cette technique permet d'obtenir la diffractogramme présenté sur le (figure III.1). Ces diffractogramme sont comparés par les fiches ASTM (JCPDS N°1 - pour la phase anatase et N°1 (dans l'annexe)

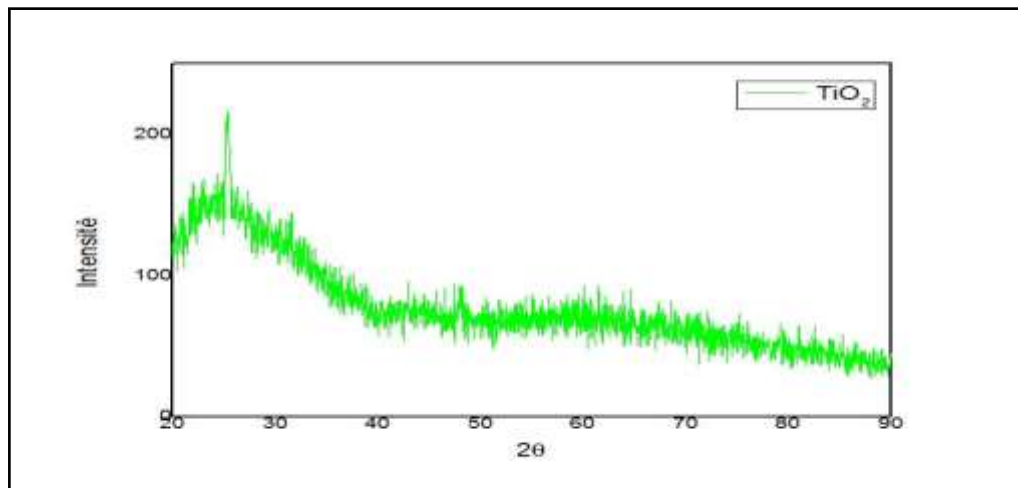


Figure III.1 : Diffractogramme de TiO_2 obtenues à 450°C

A partir de la résultat obtenus (figure III.5) et la fiche ASTM de TiO_2 ; on peut dire que nos films minces de TiO_2 se cristallisent selon la phase anatase avec une croissance perpendiculaire au plan (101) à ce que correspond l'angle de diffraction $2\theta=25,281^\circ$.

III.1.1. Taille des grains :

La taille des grains de l'échantillon a été déduite en premier lieu à partir de spectre de diffraction des rayons X en utilisant la relation de Scherrer [38, 39] :

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où:

D : est la taille des grains.

λ : est la longueur d'onde du faisceau des rayons X.

θ : est l'angle de diffraction en radian.

β : est la largeur à mi-hauteur en radian. FWHM (full width at half maximum)

Tableau III.1 : taille de grain de couche mince de TiO₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating), et traitées à température de 450°C.

	FWHM	2 Θ	Θ	cos Θ	fwhm degg	λ	D (nm)
TiO ₂	0,1771	25,4319	12,71595	0,97547331	10,1522293	1,5406	8,38269755

III.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

La Figure est représentée La morphologie des couches minces TiO₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating), et traitées à 450°C, afin d'étudier leur aspect de surface, les images de nos échantillon obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage, du laboratoire de physique et des couches mines et applications, Université de Biskra.

Les images suivantes présentes les clichés MEB de couche mince de TiO₂ après le recuit :

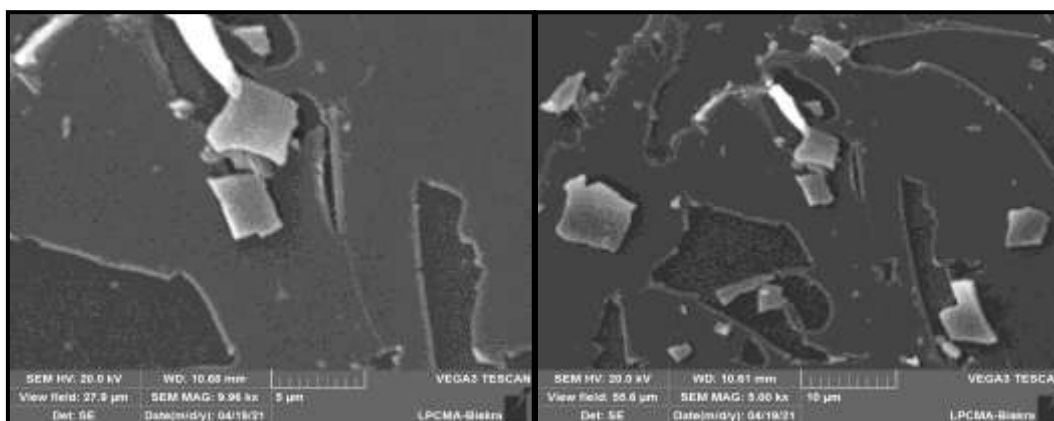


Figure III.2 : Résultats MEB des couches minces TiO₂ élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating), et traitées à température de 450°C.

On note sur la Figure III.1 des images de surface d'échantillons de couche mince de TiO₂ obtenus par l'analyse MEB. Ces surfaces ne sont pas homogènes, rugueux et indique des zones claires profondes et présente des fissures, probablement dues à la préparation des substrats en verre (doivent être nettoyés dans un bain à ultrasons), Ces résultats qui coïncident bien avec les caractérisations EDS.

III.3. Caractérisation par spectroscopie en dispersion (EDS) :

En utilisant la spectroscopie en dispersion (EDS) pour vérifier la composition chimique des films minces de TiO_2 . Les spectres EDS des échantillons de TiO_2 qui sont élaborés après recuit ($450\text{ }^\circ\text{C}$) sont illustrés dans la Figure III .3

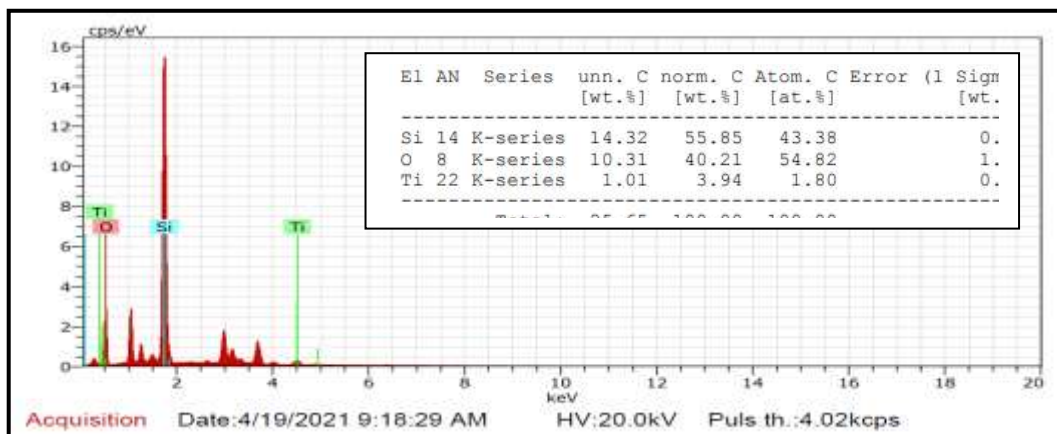


Figure III.3 : Spectre EDS des couches minces TiO_2 élaborées par la méthode sol-gel (dip-coating) et traitées à température $450\text{ }^\circ\text{C}$.

A partir de spectre, on remarque bien que les films obtenus se composent essentiellement du Titane et d'oxygène, l'autre élément (Si) présent dans le spectre provient du substrat en verre. Les pics relatifs au Ti et au O sont faibles pour deux raisons d'abord parce que nos films sont minces d'une part et la profondeur de pénétration des électrons est élevée ce qui explique l'apparition des pics relatifs au substrat. Nous avons noté que le taux d'oxygène est faible que celui de titane. Ceci est en accord avec l'ensemble des auteurs car l'oxygène est plus volatil que le Titane.

III.4. Spectre de Transmittance :

La caractérisation optique de nos couches minces de TiO_2 a été faite par un spectrophotomètre UV -Visible (Perkin Elmer Lambda 25 UV -Visible) dont la gamme spectrale de longueur d'onde de 245 nm jusqu'à 1600 nm. Les spectres de transmittance de nos échantillons sont illustrés dans la Figure III.4.

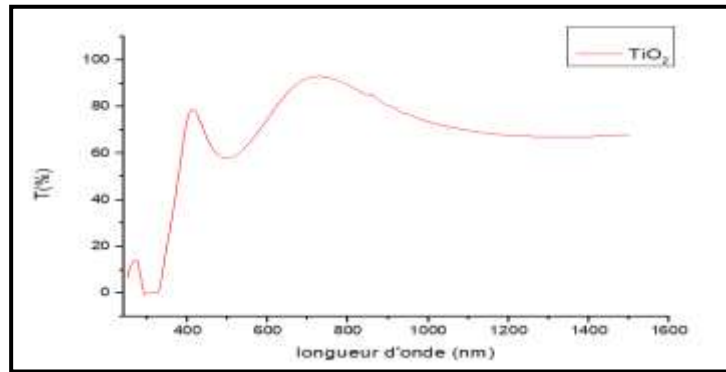


Figure III.4: spectre transmittance de couche mince de TiO_2 en fonction de longueur d'onde après le r cuit de 450°C .

III.4.1. L'énergie de gap (E_g) :

A partir de spectre de transmittance on a déduit le gap optique E_g pour la couche mince de TiO_2 suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent.

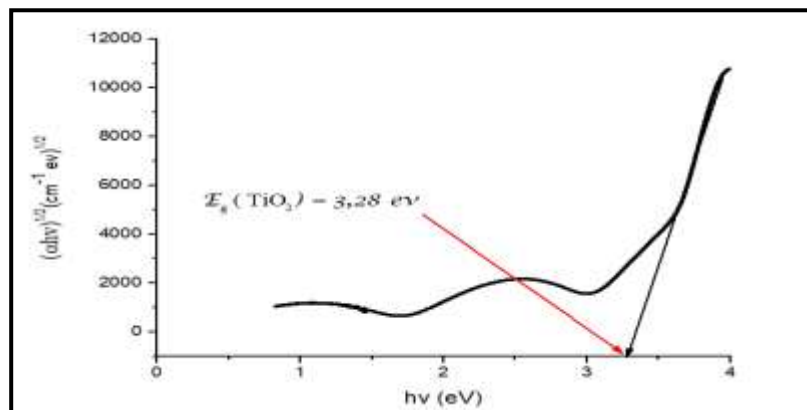


Figure III.5 : Courbes $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$.

III.5. Propriétés photocatalytiques :

Pour estimer la capacité photocatalytique des couches minces de TiO_2 on a utilisé deux colorants, On a préparé :

Premièrement, la solution de colorant bleu de méthylène de concentration $C=6.25 \cdot 10^{-6}$ mol/l avec une masse $m = 0.002\text{g}$ dans un volume de 1000 ml,

Deuxièmement, la solution de colorant gentiane violet de concentration $C=4.90 \cdot 10^{-6}$ mol/l avec une masse $m=0.002\text{g}$ dans un volume de 1000 ml.

Avant faire les différents analyses on a testé la dégradation des deux colorants pendant 24h (sans lumière et sous lumière).

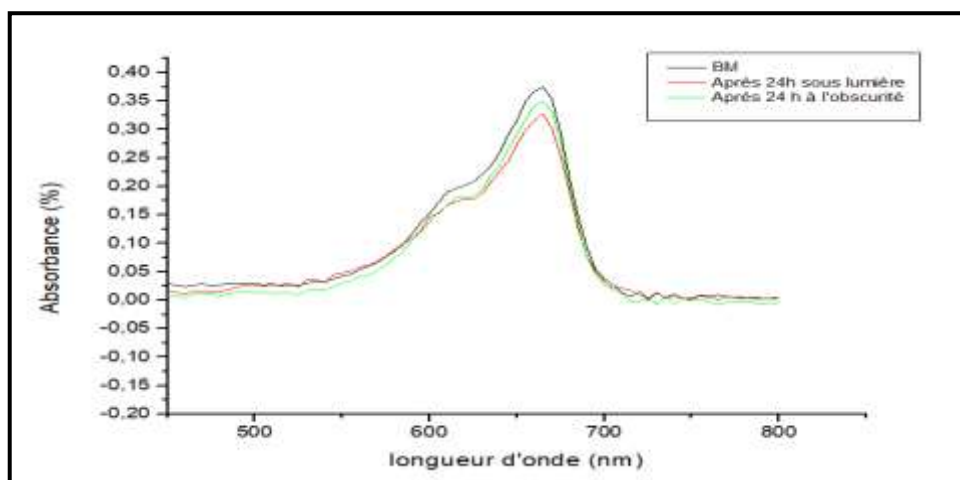


Figure III.6 : Spectres d'évolution initial de la dégradation photocatalytique du BM avec et sans lumière pendant 24 h.

Le tableau suivant présente l'évolution initial de la dégradation photocatalytique du BM avec et sans lumière pendant 24 h .

Tableau III.2 : L'évolution initial de la dégradation photocatalytique du MB avec et sans lumière pendant 24 h.

	T=0	T=24h (sans lumière)	T=24h (avec lumière)
λ max (nm)	665	665	665
A max	0,366	0,349	0,327

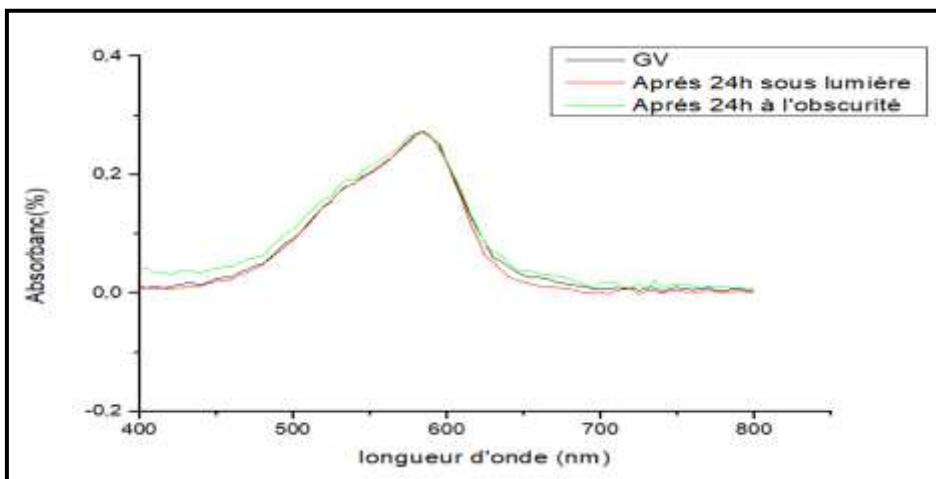


Figure III.7 : Spectres d'évolution initial de la dégradation photocatalytique du gentiane violet avec et sans lumière pendant 24 h.

Le tableau suivant présente l'évolution initial de la dégradation photocatalytique du gentiane violet avec et sans lumière pendant 24 h :

Tableau III.3 : L'évolution initial de la dégradation photocatalytique du gentiane violet avec et sans lumière pendant 24 h.

	T=0	T=24h (sans lumière)	T=24h (avec lumière)
λ max (nm)	585	585	585
A max	0,273	0,272	0,271

D'après les deux spectres on a remarqué que la diminution de l'absorbance de deux colorants est presque négligeable et on a trouvé que les deux colorants ne sont pas auto dégradables pour cela. Pour cela on a essayé d'utiliser les couches minces de TiO₂ élaborées comme photocatalyseurs.

III .5.1. Etude de l'activité photocatalytique de couche mince de TiO₂ :

Pour étudier la photodégradation de Bleu de méthylène et la gentiane violette on a utilisé les couches minces de TiO₂ élaborées par voie sol-gel (Dip-coating) comme photocatalyseur sous lumière solaire.

III.5.1.1. L'activité photocatalytique de couche mince de TiO₂ avec Bleu de méthylène :

Pour étudier la photodégradation de MB par les couches minces de TiO₂ élaborées, on introduit 80ml de solution de MB dans un bécher de 100 ml , on émerge la couche mince dans la solution de MB , Avant de faire les analyses spectrophotométriques on met le bécher sous lumière et l'agitation, on évaluer la dégradation chaque 15 min pendant 45 min. Le spectre de Figure III.8 représente la dégradation de BM .

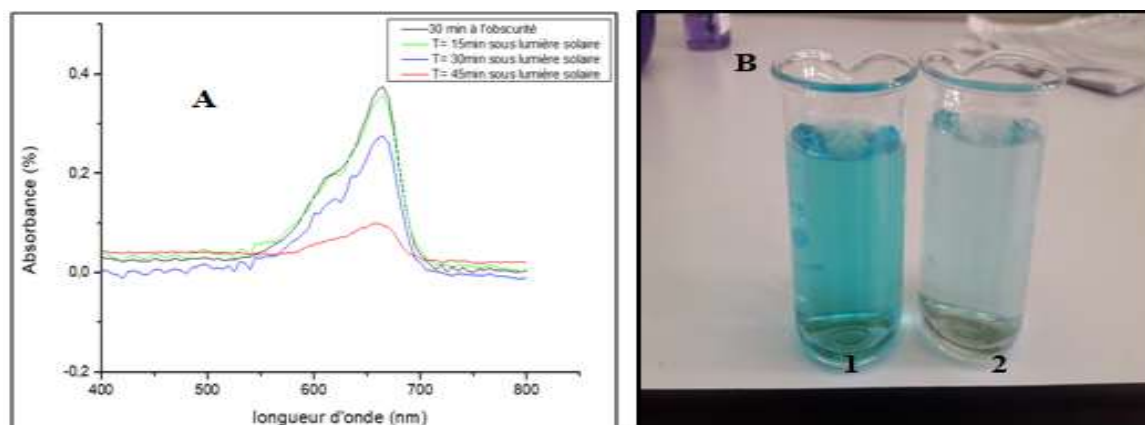


Figure III.8 : A - Spectre UV-visible du BM photodégradé sous l'effet de couche mince de TiO₂, B- La dégradation du bleu de méthylène (1-avant la photocatalyse 2- après la photocatalyse) .

D'après la Figure III.8 (B) une dégradation remarquable de BM :On remarque dans la Figure III.8 (A) une diminution observable de l'absorbance de BM de 0.369 et après 45min elle est diminuée jusqu'à 0.094 ce qui confirme l'effet photocatalytique des films de TiO₂

III.5.1.2. l'activité photocatalytique de couche mince de TiO₂ avec gentiane violet :

Pour étudier la photodégradation de gentiane violette par l'utilisation de couche mince de TiO₂, on introduit 80ml de solution de gentiane violette dans un bécher de 100 ml et on émerge la couche mince de TiO₂ au début on a mis le bécher 30 min à l'obscurité et

on évaluer dégradation ensuite on mit le bécher sous lumière et sous l'agitation et on évaluer la dégradation chaque 15 min. Le spectre de Figure III.9 (A) représente la dégradation de gentiane violet.

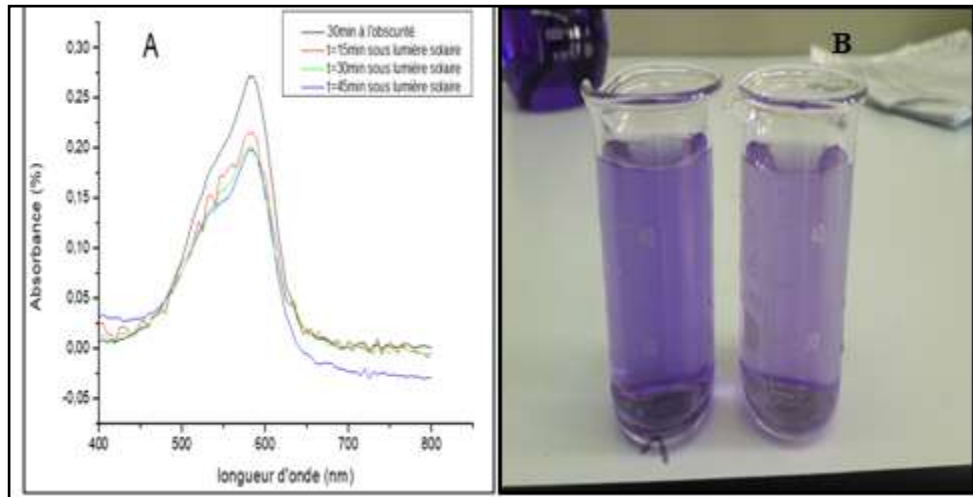


Figure III.9:A-Spectre UV-visible du gentiane violet photodégradé sous l'effet de couche mince de

TiO₂. B – La dégradation du gentiane violet (1- avant photocatalyse 2- après photocatalyse).

D'après la Figure III.9 (B) une dégradation remarquable de gentiane violet :

On remarque dans la Figure III.9 (A) une diminution observable d'absorbance de gentiane violet de 0.271 et après 45min elle est diminuée jusqu'à 0.196 ce qui confirme que l'effet des films de TiO₂.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail a pour but d'élaborer et caractériser des couches minces de l'oxyde TiO₂ par la technique Dip-coating. En fin de suivre la photodégradation de BM et GV en utilisant les films élaborés comme photocatalyseurs.

Avant d'étudier l'activité photocatalytique, les films de TiO₂ ont été caractérisé par différentes technique : DRX, EDS, MEB...

Les principaux résultats obtenus sont :

- ✓ L'analyse par **DRX** confirme que nos films de TiO₂ se cristallisent selon la phase anatase avec une croissance perpendiculaire au plan (101) à ce que correspond l'angle de diffraction $2\theta=25,281^\circ$.
- ✓ La **Microscopie Electronique à Balayage** pour les couches mince TiO₂ traitées à températures de recuit, nous amène à dire que ces couches minces ne sont pas uniformes, et présentent quelques fissures et des zones vierges. L'effet de températures de recuit sur la morphologie des couches minces TiO₂ est clairement observé par le recouvrement des substrats de verre.
- ✓ La **spectroscopie en dispersion (EDS)** : pour vérifier la composition chimique des films minces de TiO₂, confirme que les films obtenus se composent essentiellement du Titane et d'oxygène, l'autre élément (Si) présent dans le spectre provient du substrat en verre.
- ✓ La **Spectroscopie UV-Visible de Transmittance** : A partir de spectre de transmittance on a déduit le gap optique **E_g** pour les films de TiO₂ élaborés qui est égale à **E_g = 3,28 e v.**
- ✓ Les **tests photocatalytiques** :

Les tests photocatalytiques de BM et GV en utilisant les films de TiO₂ comme des photocatalyseurs sont fait sous lumière solaire.

- Le Bleu de methylene BM :une diminution observable de l'absorbance après 45min (de $A= 0.369$ à $A=0.094$) .
 - Le gentian violet GV :une diminution observable de l'absorbance après 45min (de $A= 0.271$ à $A= 0.196$).
- ce qui confirme effet photocatalytique des films de TiO_2

On peut enrichir ce travail par une étude approfondie en utilisant d'autres méthodes de caractérisation BET, XPS ...

On peut aussi étudier les effets de la concentration initiale des colorants (BM, GV), le pH, et la température sur l'activité photocatalytique de ces oxydes.

Аппеке

c(Å:) 9,0900
Alpha:)^o(90,0000
Beta:)^o(90,0000
Gamma:)^o(90,0000

Calculated density (g/cm³): 3,51
Volume of cell (10⁶ pm³): 131,74
Z: 4,00
RIR: 4,05

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Corrosion
ICSD Pattern
Inorganic
Mineral
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 082080
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
ICSD Collection Code: 082080. Rietveld profile refinement applied
Calculated Pattern Original Remarks: REM F Minority phase (19%) in mixture with rutile
Test from ICSD: No R value given
Test from ICSD: At least one TF missing
Additional Patterns: See PDF 01-078-2486
Sample Preparation: Specimen from Ti(O But)₄, with 1% Pt
Calculated Pattern Original Remarks: Nanophase with 8 nm grain size, Pt favors the primary formation of rutile. Synthesis and characterization of sol-gel Pt/(Ti O₂) catalyst. e a (I41/AMDZ). N308.

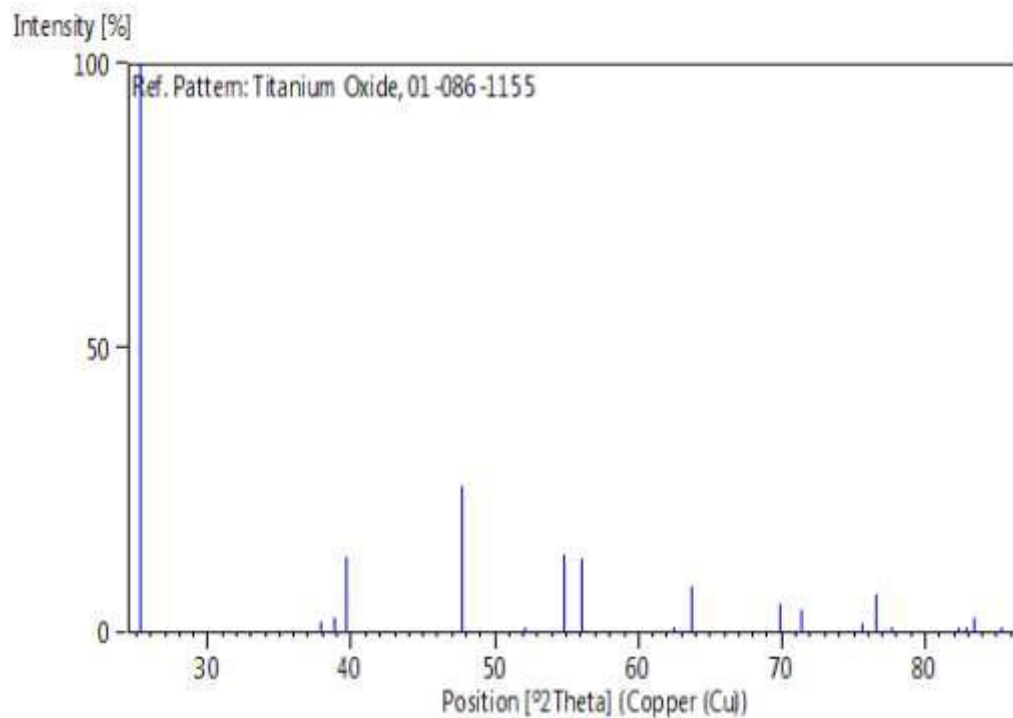
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12+, ,)1997(*
Structure: Sanchez, E., Lopez, T., Gomez, R., Bokhimi, Morales, A., Novaro, O., *J. Solid State Chem.*, 122, 309, (1996)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	3,51147	25,344	100,0
2	1	0	3	2,37076	37,921	2,0
3	1	1	2	2,31617	38,850	2,8
4	0	0	4	2,27250	39,628	13,5
5	2	0	0	1,90350	47,742	25,7
6	2	0	2	1,75574	52,046	0,1
7	2	1	1	1,67344	54,814	13,7
8	1	0	5	1,64054	56,009	13,2
9	2	1	3	1,48428	62,527	1,0
10	2	0	4	1,45923	63,725	8,1
11	2	2	0	1,34598	69,821	5,0
12	1	1	6	1,32027	71,386	4,0
13	3	0	1	1,25681	75,599	1,8
14	2	1	5	1,24269	76,613	6,7
15	1	0	7	1,22904	77,621	0,2
16	3	0	3	1,17049	82,310	0,2
17	3	1	2	1,16375	82,892	0,7
18	2	2	4	1,15809	83,387	2,7
19	0	0	8	1,13625	85,364	0,1

Stick Pattern



Résumé :

Nous avons préparé des couches minces de dioxyde de titane (TiO₂) par la technique Dip-coating, à température de recuit (450 °C). Les propriétés morphologiques, compositions chimique, structurales et optiques sont étudiés en utilisant les techniques MEB, EDS, diffractions des rayons X (DRX) et spectroscopie UV-visible, respectivement.

L'effet de température de recuit sur la morphologie des couches minces TiO₂ est clairement observé par les résultats (DRX) ; (MEB). Le spectrophotomètre UV-Visible confirme que la solution de bleu méthylène n'est pas autodégradable sauf que n'utilise les plaque des couches minces de TiO₂. La valeur gap optique augment arrive à $E_g = 3,28$ eV, à la température de recuit égal à 450 °C, cette augmentation est due à une faible teneur en O et à une richesse en Ti.

A partir de notre expérience on peut dire que l'activité photo catalytique du TiO₂ est un processus bien utilisé pour dégrader ou transformer chimiquement des composés organiques (voire inorganiques) en substances moins nocives pour l'environnement ou la santé .

Mots clés :

Couches minces, TiO₂, Dip-coating, Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

الملخص

قمنا بتجهيز طبقات رقيقة من ثاني أكسيد التيتانيوم بتقنية الطلاء الغاطس في درجة حرارة التلدين 450°C .

تمت دراسة الخصائص المورفولوجيا و التركيبات الكيميائية و التركيبية و البصرية باستخدام تقنيات المسح المجهر الإلكتروني (MEB) و حيود الأشعة السينية (DRX) و تقنيات التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية على التوالي .

لوحظ تأثير درجات الحرارة التلدين على شكل أغشية TiO₂ الرقيقة بوضوح من خلال نتائج (DRX), (MEB).

يؤكد مقياس الطيف الضوئي المرئي بالأشعة فوق البنفسجية ان محلول أزرق الميثيلان ليس تلقائي التفكك الا باستعمال شرائح الرقيقة لثاني اكسيد التيتانيوم .TiO₂ تصل قيمة الفجوة الضوئية المتزايدة الى $E_g = 3.28$ eV وتعزى هذه الزيادة الى انخفاض محتوى الاكسيد O و ارتفاع في محتوى التيتانيوم Ti.

انطلاقا من تجربتنا يمكننا القول ان التحفيز فوطوكاتاليزور ل TiO₂ يستعمل في التفكيك و التحويل الكيميائي للمركبات العضوية ولاعضوية الى مركبات اقل خطرا على البيئة و الصحة .