

## **Élaboration et caractérisation des matériaux pour la photocatalyse obtenus par la voie Sol-gel**

Au cours de ce travail de thèse, nous avons synthétisés et caractérisés des couches minces de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sn}:\text{TiO}_2$  et  $\text{d'Al}:\text{TiO}_2$ , déposées sur des substrats en verre et en silicium, obtenues par la voie sol-gel en vue d'applications photocatalytique sous la lumière UV et visible.

En premier lieu, nous avons étudié l'effet de la température de recuit (450 et 500 °C) et le taux du dopant Sn (1, 3 et 5 at.%) sur les différentes propriétés des films de  $\text{TiO}_2/\text{Verre}$ .

Les films  $\text{TiO}_2/\text{Verre}$  dopés à 3 et à 5 at.% Sn, et recuits à 450 °C se cristallisent selon les phases anatase et brookite. Mais, lorsque la température croît à 500 °C, celle-ci cristallisent suivant la phase anatase uniquement. L'élévation du taux de Sn conduit à la réduction de la cristallinité et la taille des cristallites de  $\text{TiO}_2$ . Tandis que, l'effet contraire est observé lorsque la température croît. Par contre, les images AFM illustrent que le film  $\text{TiO}_2/\text{Verre}$  préparé à 450 °C a une morphologie compacte. Cependant, à 500 °C, tous les films illustrent une morphologie poreuse. Où, le film de 1 at.%  $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$  a une structure fortement poreuse. De plus, tous les films de  $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$  ont une transmission élevée dans le visible. Pour les films recuits à 450 °C, quand le taux de Sn croît, l'énergie de gap augmente aussi de 3.48 à 3.54 eV. Toutefois, cette dernière réduite de 3.42 à 3.33 eV, pour les films recuits à 500 °C. Alors que l'analyse PL montre que l'élévation du taux de Sn provoque la réduction du taux de recombinaient des paires ( $e^-/t^+$ ). Ce dernier atteint une valeur minimale pour le taux 1 at.% Sn.

L'activité photocatalytique des films de  $\text{TiO}_2/\text{Verre}$  et de  $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Verre}$ , recuits à 500 °C a été évaluée sous l'irradiation UV en utilisant la RhB comme polluante. Nous avons constaté que le dopant Sn améliore l'activité photocatalytique de  $\text{TiO}_2$ , où 1 at.% Sn présente le taux optimal.

En second lieu, nous avons étudié l'effet des hautes températures de recuit (600, 800 et 1000 °C) sur les propriétés structurales, morphologiques, optique et photocatalytiques du film de 1 at.%  $\text{Sn}:\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$ . L'étude structurale montre que tous les films de  $\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$  cristallisent suivant les deux phases anatase et rutile, et que l'accroissement de la température accélère la transition de phase anatase vers rutile. Alors que l'addition de 1 at.% Sn conduit à une transition complète à la phase rutile à partir de 800 °C. Elles montrent aussi que la taille des cristallites croît avec la température. Cependant, le comportement inverse est obtenu en

ajoutant 1 at.% Sn. Tandis que l'étude morphologique des films de TiO<sub>2</sub>/Si(100) expose une structure compacte et elle montre aussi que l'ajout de 1 at.% Sn provoque l'apparition des pores. Les films TiO<sub>2</sub> et 1 at.%Sn:TiO<sub>2</sub> ont un coefficient de réflexion élevé dans le visible. La position de seuil d'absorption de TiO<sub>2</sub>/Si(100) est dans la région UV et celle du film dopé à 1 at.% Sn est dans la région visible. Finalement, nous avons étudié le comportement photocatalytique des films 1 at.% Sn:TiO<sub>2</sub>/Si(100), sous la lumière visible pour la dégradation de RhB. Nous constatons que le film recuit à 600 °C présente le meilleur rendement comparé aux autres films. Alor que, l'accroissement de la température fait diminuer cette photoactivité.

Au cours de ce travail de recherche, nous avons aussi suivi la même analyse que l'étude précédente mais cette fois ci sur les films d'Al:TiO<sub>2</sub>. Aux basses températures, nous avons essai de comprendre comme influe la température de recuit (450 et 500 °C) et le taux du dopant Al (1, 3, 5 et 7 at.%) sur les différentes propriétés des films de TiO<sub>2</sub>/Verre.

Quelques soient la température de recuit et le taux d'Al, l'étude structurale montre que tous les films de TiO<sub>2</sub>/Verre et d'Al:TiO<sub>2</sub>/Verre se cristallisent sous la phase anatase. L'élévation de ces deux paramètres fait augmenter le taux de cristallinité et la taille des cristallites de TiO<sub>2</sub>. Nous conclure que les images AFM des films Al:TiO<sub>2</sub> recuits à 450 °C exhibent des surfaces compactes. En revanche, l'augmentation de la température à 500 °C provoque l'apparition d'une structure poreuse. De plus, l'ajout de 3 at.% Al conduit à la formation d'un film fortement poreux. Les films TiO<sub>2</sub>/Verre et Al:TiO<sub>2</sub>/Verre sont transparents dans le visible. Le gap d'énergie est compris entre 3.28 et 3.3 eV, et il diminue avec la croissance du taux d'Al et la température de recuit. Tandis que la photoluminescence des films TiO<sub>2</sub>/Verre et Al:TiO<sub>2</sub>/Verre recuits à 500 °C, illustre que le dopant Al provoque la diminution du taux de recombinaison des paires (e<sup>-</sup>/t<sup>+</sup>) de TiO<sub>2</sub> et le plus faible taux est remarqué pour le dopage à 3 at.% Al.

Finalement, le test photocatalytique des films recuits à 500 °C, prouve que le dopage à l'Al améliore l'efficacité de TiO<sub>2</sub>/Verre et que le dopage à 3%.Al présente la meilleure performance dans l'élimination du RhB sous l'irradiation UV. En effet, une élimination compétée de ce polluant est obtenue après 5 h d'irradiation.

Aux hautes températures, nous avons étudié l'influence des températures de recuit (600, 800 et 1000 °C) sur les différentes propriétés du film 3 at.% Al:TiO<sub>2</sub>/Si(100). L'étude structurale indique que le film 3 at.% Al:TiO<sub>2</sub>/Si(100) cristallise selon la structure anatase à 600 et à 800 °C. Par contre à 1000 °C, il se cristallise sous les deux phases anatase et rutile. A tire de comparaison avec le TiO<sub>2</sub>/Si(100), l'ajout d'Al favorise la structure anatase et il retarde la formation de la phase rutile jusqu'à 1000 °C. Les micrographes MEB des films 3 at.%

Al:TiO<sub>2</sub>/Si(100) montrent une structure poreuse. Les films 3 at.% Al:TiO<sub>2</sub>/Si(100) ont un coefficient de réflexion élevé dans le visible. Cette dernière décale aussi la position de seuil d'absorption située dans le visible vers les grandes longueurs d'onde (red-shift).

En ce qui concerne, l'efficacité photocatalytiques du film 3 at.%Al:TiO<sub>2</sub>/Si(100) pour la dégradation du colorant RhB sous la lumière visible, l'augmentation de la température de recuit conduit à la croissance progressive de leur rendement. En effet, le film recuit à 1000 °C représente la meilleure performance par rapport aux autres films.