الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
Popular and democratic of Algeria
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Minister of higher education and scientific research

University Of 20 August 1955 Skikda	SKIKDA	جامعة 20 اوت 1955 - سكيكدة
Faculty of science		كلية العلوم
department of chemistry		قسم الكيمياء

Le :...../...../.....

Autorisation de dépôt de Mémoire de Master

Je soussigne : Dr Bouhali Hosna, Lekoui Fouaz

Certifier que l'étudiant (e) :
Oridi Oussama

Spécialité : chimie des Matériaux

Intitulé :
Analyse de l'influence du dopage au manganèse sur les propriétés structurales, optique, photo-catalytiques et antibactériennes des couches minces TiO_2/f.n.o

A apporté les corrections relatives à son travail de mémoire de Master.

Bouhali

Visa de L'encadrant

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université du 20 août 1955 - SKIKDA



Faculté des Sciences

Département de Chimie

Mémoire de Master

Filière : Chimie - Spécialité : Chimie des matériaux

Présenté par :

Gridi Oussama Zakaria

Analyse de l'influence du dopage au manganèse sur les propriétés structurales, optiques, photo-catalytiques et antibactériennes des couches minces TiO_2/ZnO

Soutenu le : 07/07/2026

Devant le jury :

BENHAMIDECHE Chahrazed	Prof	Univ. de Skikda	Président
LEKOUI Fouaz	DR	Cdta	Rapporteur
BOUHALI Hosna	MCA	Univ.de Skikda	Co.Rapporteur
BELBALI Assia	MCB	Univ.de Skikda	Examinateur

Année Universitaire : 2025/2026

Dédicace

A mes parents, ma maman et mon papa que Dieu le tout-puissant les protège

A mes frères et ma soeur

A mes grands-parents, que Dieu les acceuille dans son vaste paradis, à toute ma famille

A mes amis et mes collègues

Que ce travail soit une part de reconnaissance envers eux.

Remerciements

Je remercie Dieu, le tout puissant, de m'avoir donné la force et la patience pour réaliser ce travail.

Je tiens à remercier mon encadreur, le docteur LEKOUI Fouaz et BOUHALI Hosna qui ont dirigé ce travail et a veillé à ce qu'il soit mené à terme, ses conseils m'ont été d'une grande utilité, sa gentillesse, ont contribué au bon déroulement de ce travail, qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements et ma profonde gratitude.

Je remercie vivement les membres du jury :

Prof. BENHAMIDECHE Chahrazed d'avoir accepté de présider notre jury.

Dr. BELBALI Assia d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie Dr. SATTARA Khaoula qui m'a été d'une grande aide au sein au centre de recherche des technologies avancé (CDTA).

Je remercie Dr. BENABES qui m'a été d'une grande aide au sein au centre de recherche pharmaceutique (CRSP).

Je remercie également Nait Bouda Lamine pour son aide.

Je remercie aussi l'ingénieure de laboratoire d'université de Skikda

Que toute personne ayant participé de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail, trouvez ici l'expression de mes vifs remerciements.

Liste des figures

Fig I-1 : mécanismes de formation d'une couche mince (a) la nucléation (b) la croissance (c) la coalescence 5
Fig I-2 : Les différents modelés de croissance 6
Fig I-3 : Les différentes applications des batteries (solid state) 8
Fig I-4: Schéma des techniques de déposition des couches minces 9
Fig I-5 :Technique d 'évaporation sous vide 10
Fig 1-6 : Technique de pulvérisation cathodique 11
Fig I-7 : Technique de sol-gel 12
Fig I-8 :Technique de dip-coating 13
Fig I-9 : Schéma de technique CVD 14
Fig I-10: Schéma de PECVD 15
Fig I-11 : Schéma du procédé ALD 16
Fig I-12 : Schéma de gap d'Energie pour semi-conducteur 17
Fig I-13 : Image de (a) Zincite (b) poudre ZnO 18
Fig I-14 : Structures cristallines du ZnO 19
Fig I-15 : Poudre TiO_2 24
Fig I-16 : Structures cristallines du TiO_2 25
Fig II-1 : Photographie de substrat en verre 35
Fig II-2: Bain ultrason 36
Fig II-3 : Image d'évaporation sous vide 38
Fig II-4 : (a) Cycle thermique du recuit (b) image de four 39
Fig II-5 : Image de DRX 40
Fig II-6 : Image de MEB 42
Fig II-7: Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique (AFM). 43
Fig II-8 : Image de l'appareil AFM 44
Fig II-9 :Dispositif de spectrométrie d'absorption SPECORD 50 PLUS 47
Fig II-10 :Image de(A) solution Blue Methylene (B) Bucher de test (solution et substrat) (C) spectroscopie UV-VIS et Ordinateur de pilotage 48
Fig II-11 : Lampe UV 48
Fig II-12 : Croissance de bactérienne sélectionné (a) Escherichia coli (b) Staphylococcus aureus 51

Fig II-13 : Dispositif du test de diffusion 53
Fig III-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X des bicouches sans et avec dopage. 57
Fig III-2 : (a, b, c) Spectres EDS des bicouches TiO_2:Mn/ZnO avec différents concentration de cuivre (0%, 5%, 10%), respectivement. (d) image mapping de la distribution en surface des éléments Ti, Zn, Mn pour l'échantillon à 10%Mn. 62
Fig III-3 : Images MEB des échantillons TiO_2:Mn/ZnO avec différents pourcentage de Manganèse (0%, 5% et 10%). 65
Fig III-4 : Images AFM 3D et 2D des couches minces TiO_2/ZnO (A) sans dopage (B) dopées 5% Mn (C) dopées 10% Mn. 67
Fig III-5 : Spectre de transmission optique des couches minces TiO_2/ZnO sans et avec dopage de Mn. 68
Fig III-6 : (a) Variation de l'indice de réfraction calculé en fonctions de la longueur d'onde, (b) Evolution de l'indice de réfraction statique n_0 en fonction du taux de dopage 70
Fig III-7 : (a) Exemple d'éxtrapolation de la partie linéaire de $(\alpha h\upsilon)^2$ en fonction de $h\upsilon$ jusqu'à $\alpha h\upsilon = 0$ pour determiner le bandg ap optique Eg de la couche TiO_2:Mn(5%)/ZnO, (b) Variation de Eg en function du taux de dopage. 71
Fig III-8 : Activité photocatalytique des couches minces de TiO_2/ZnO dopés et non dopés sous UV (a) et sans UV (b). Ln(A/A0) en fonction du temps d'exposition à la lumière t sous UV (c) et sans UV (d). 74
Fig III-9 : PSO option 1 sous UV (a) et sans UV (b) et PSO option 2 sous UV (c) et sans UV (d) conviennent aux films TiO_2:Mn/ZnO. 75
Fig III-10 : Aspect macroscopique (boites de pétri) du Test de diffusion après incubation pendant 18h à 37°. A) dopage à 0% en Mn, B) dopage à 5% en Mn, C) dopage à 10% en Mn pour 79
Fig III-11 : Aspect microscopique de l'interface du Test de diffusion au microscope optique au grossissement x10. A) dopage à 0% en Mn, B) dopage à 5% en Mn, C) dopage à 10% en Mn pour a) Escherichia Coli et b) Staphylococcus aureus. 81
Fig III-12 : Comparaison de l'ultrastructure de la paroi cellulaire chez les bactéries Gram-positive et Gram-négative (original). 82

Liste d’abréviation

(AFM) Atomic Force Microscopy (Microscopie à Force Atomique)

(ALD) Atomic Layer Deposition (dépôt par couche atomique)

(BEI) Backscattered Electron Imaging (Imagerie électronique rétrodiffusée)

(BM) Bleu de Méthylène

(BV / BC) Bande de Valence / Bande de Conduction

(CDTA) Centre de Développement des Technologies Avancées (Alger)

(CVD) Chemical Vapor Deposition (dépôt chimique en phase vapeur)

(DLE) Deep Level Emission (émission de défaut/niveau profond)

(DRX) Diffraction des Rayons X

(DSSC) Dye-Sensitized Solar Cell (cellule solaire à colorant)

(EDS) Energy Dispersive Spectroscopy (Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie)

(EDX) Energy Dispersive X-ray

(FWHM) Full Width at Half Maximum (Largeur à mi-hauteur)

(ITO) Indium Tin Oxide (oxyde d'indium-étain, verre conducteur)

(JCPDS) Joint Committee on Powder Diffraction Standards (fiches de référence DRX)

(LED) Light Emitting Diode

(MBE) Molecular Beam Epitaxy (épitaxie par jet moléculaire)

(MEB) Microscopie Électronique à Balayage

(MEMS) Micro-Electro-Mechanical Systems

(NBE) Near Band Edge (émission proche du bord de bande)

(PECVD) Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (CVD assisté par plasma)

(PEG) Polyéthylène Glycol (agent porogène)

(PFO) Pseudo-First Order (modèle cinétique de pseudo-premier ordre)

(PSO) Particle Swarm Optimization (Optimisation par essaim particulaire)

(PVD) Physical Vapor Deposition (dépôt physique en phase vapeur)

(RF) Radio Fréquence (mode de pulvérisation cathodique)

(RMS / Ra) Roughness (rugosité quadratique / rugosité moyenne)

(RMSE) Root Mean Square Error (erreur quadratique moyenne)

(ROS) Reactive Oxygen Species (espèces réactives de l'oxygène)

(SEI) Secondary Electron Imaging (Imagerie électronique secondaire)

(UA) Unité Arbitraire

(UFC) Unité Formant Colonie

(USTHB) Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

(UV / Vis) Ultraviolet / Visible

Liste des tableaux

Tableau I-1 Propriété structurale de ZnO :..... 19
Tableau I-2 Propriétés électroniques du ZnO : 20
Tableau I-3 Propriétés optiques du ZnO :..... 21
Tableau I-4 Propriétés mécaniques du ZnO : 21
Tableau I-5 Paramètres structuraux du TiO_2 :..... 24
Tableau I-6 Propriétés électroniques du TiO_2 :..... 26
Tableau I-7 Propriétés optiques du TiO_2 :..... 26
Tableau I-8 Propriétés mécaniques du TiO_2 : 27
Tableau III-1 Taille des cristallites D, largeur à mi-hauteur FWHM, microdéformation τ, densité de dislocations δ et paramètres de maille :..... 59
Tableau III-2 Liste des concentrations élémentaires des couches minces élaborées :. 61
Tableau III-3 Rugosité quadratique (Rq), rugosité moyenne (Ra) des couches minces ZnO/TiO2 dopées Mn :..... 66
Tableau III-4 Variation des constantes optiques obtenues :..... 72
Tableau III-5 Efficacité, Coefficients de détermination associés (R^2), Constantes de vitesse cinétique de pseudo-premier ordre (k_1), de pseudo-second ordre (k_2) et Capacité de dégradation à l'équilibre (q_e) calculées pour les différentes couches déposées :..... 77

Sommaire

Dédicace I
Remerciements II
Liste des figures III
Liste d'abréviation V
Liste des tableaux VII
Introduction générale 1

Chapitre I :

Partie bibliographique

I. Introduction 4
I.1. Les couches minces 4
I.1.1. Définition des couches minces 4
I.1.2. Mécanismes de formation d'une couche mince : 5
I.1.3. Evolution historique des couches mince : 6
I.1.4. Perspective des couches mince 7
I.2. Techniques de dépôt des couches minces 9
I.2.1. Méthodes physiques 10
I.2.2. Méthodes chimiques 11
I.3. Les semi-conducteurs 16
I.3.1. Le dopage des semi-conducteurs 16
I.4. L'oxyde de zinc 17
I.4.1. Structure cristalline du ZnO 18
I.4.2. Propriétés électroniques et électriques 20
I.4.3. Propriétés optiques 20
I.4.4. Propriétés mécaniques 21
I.4.5. Propriétés Antibactériennes du ZnO 22
I.4.6. Propriétés Photocatalytiques du ZnO 22
I.4.7. Applications du ZnO 23
I.5. L'oxyde de TiO_2 23
I.5.1. Structure cristalline du TiO_2 24
I.5.2. Propriétés électroniques et électriques 25

I.5.3. Propriétés optiques 26
I.5.4. Propriétés mécaniques 27
I.5.5. Propriétés Antibactériennes du TiO_2 27
I.5.6. Propriétés Photocatalytiques du TiO_2 28
I.5.7. Applications du TiO_2 28
1.6. Dopage de la couche mince TiO_2 /ZnO 29
I.6.1. Historique de couche mince TiO_2/ZnO dopé 30
I.7.Conclusion 33

Chapitre II :

Procédures expérimentales

II. Introduction 34
II.1. Préparation des substrats 34
II.1.1. Choix du substrat 34
II.1.2. Nettoyage des substrats 35
II.2. Élaboration des dépôts par évaporation thermique sous vide 36
II.2.1. Préparation de la charge à déposer 36
II.2.2. Procédure de dépôt 36
II.3. Traitement thermique 38
II.4. Techniques des caractérisations 39
II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX) 39
II.4.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB) 41
II.4.3. Microscope a force atomique 42
II.4.4. Spectrophotométrie UV-Visible 44
II.5. Photocatalyse 47
II.5.1. Cinétique de pseudo-premier ordre (PFO) 49
II.5.2. Cinétique de pseudo-second ordre (PSO) 49
II.6. Méthodologie des tests antibactériens par la méthode de diffusion 50
II.6.1. Sélection et pertinence des souches microbiennes 50
II.6.2. Préparation de la suspension bactérienne et standardisation 51
II.6.3. Procédure d'ensemencement du milieu solide 51
II.6.4. Dépôt des échantillons et conditions d'incubation 52

II.6.5. Dépôt des échantillons et conditions d'incubation 52
II.7. Conclusion 53

Chapitre III :

Résultats et discussions

III.Introduction 55
III.1. Diffraction des rayons-X 55
III.2. Analyse élémentaire par EDS 59
III-3. Analyse des surfaces par MEB 62
III.4. Analyse de la topographie des surfaces par AFM 65
III.5. Propriétés optiques 67
III-5-1- Indice de réfraction et coefficient d'absorption 68
III-4-2. Énergie de gap optique 70
III-6. Activité photo-catalytique 72
III-6-1. Modélisation Cinétique et Analyse Critique des Modèles PFO et PSO 73
III.7. Activité Antibactérienne 77
III.7.1. Evaluation de l'activité antibactérienne 77
III.7.2. Analyse microscopique de l'interface 79
III.8. Conclusion 82
Conclusion générale 84
Références 86

Introduction générale

Introduction générale

Dans notre vie quotidienne, nous sommes en contact permanent avec des surfaces transparentes que nous touchons des dizaines, voire des centaines de fois par jour : l'écran de nos smartphones, les verres de nos lunettes, les cadrans de nos montres connectées, les écrans tactiles de nos tablettes et ordinateurs portables, ou encore les vitrines et cloisons en verre des espaces publics. Ces surfaces, aussi lisses et inertes qu'elles paraissent, constituent en réalité des réservoirs microbiens de première importance. Des études scientifiques ont en effet démontré que les écrans tactiles de smartphones sont contaminés par des bactéries pathogènes dans plus de 32 % des cas chez les personnels de santé, avec isolation fréquente de Bacillus spp. et de staphylocoques à coagulase négative (Kuriyama, 2021). Ces surfaces à fort contact représentent ainsi des vecteurs de transmission croisée de pathogènes, non seulement en milieu hospitalier, mais aussi dans tous les espaces de la vie sociale et professionnelle (Chang, 2024).

Face à cette réalité microbiologique, l'industrie du verre et des revêtements fonctionnels connaît un essor considérable. Le marché mondial des verres antibactériens a atteint 298 millions USD en 2024 et progresse à un taux annuel de 7,5 %, porté notamment par la demande croissante dans l'électronique grand public et les environnements de soins (Grand View Research, 2025). Plus significatif encore, le marché des revêtements antimicrobiens pour écrans tactiles intégrant smartphones, tablettes et dispositifs portables est valorisé à 2,34 milliards USD en 2024 et devrait atteindre 7,13 milliards USD d'ici 2033, avec un taux de croissance annuel de 13,2 % (Growth Market Reports, 2024). L'électronique grand public représente à elle seule plus de 38 % de ce marché. Cette dynamique reflète une prise de conscience collective : la transparence optique d'une surface ne doit plus suffire elle doit désormais être couplée à une activité biocide permanente.

Or, les solutions antimicrobiennes actuellement disponibles dans l'industrie des surfaces transparentes reposent principalement sur des agents chimiques incorporés ions argent (Ag^{+}), composés de cuivre, biocides organiques qui présentent des limitations importantes : instabilité à long terme, relargage progressif de principes actifs, toxicité potentielle pour l'environnement et l'utilisateur, ou encore altération des propriétés optiques du substrat (Klienchen de Maria, 2025). Ces limitations motivent la recherche de revêtements fonctionnels alternatifs, à la fois durablement actifs, optiquement transparents, non toxiques et stables chimiquement sur de longues durées.

C'est dans ce contexte que les couches minces d'oxydes semi-conducteurs en particulier l'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO_2) s'imposent comme une solution particulièrement prometteuse. Ces matériaux présentent une transparence optique élevée dans le domaine visible (transmittance > 80 %), une stabilité chimique et thermique remarquable, une biocompatibilité établie, et une activité antibactérienne et photocatalytique intrinsèque activée par irradiation lumineuse, sans dégradation ni relargage de substances actives (Widyastuti, 2023; Ghamarpoor, 2024)

Cependant, l'association TiO_2/ZnO souffre de deux limitations complémentaires : la photocorrosion du ZnO en milieu aqueux d'une part, et la recombinaison rapide des paires électron-trou photogénérées dans le TiO_2 d'autre part. Pour y remédier, l'élaboration d'une hétérojonction TiO_2/ZnO dopée par des métaux de transition apparaît comme une stratégie efficace, permettant simultanément de protéger le ZnO, d'améliorer la séparation des charges à l'interface et de moduler les propriétés optiques du matériau (Kammoun, 2025; Vallejo W. C.-U., 2023).

C'est dans ce contexte applicatif et scientifique que s'inscrit le présent travail, qui porte sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces TiO_2/ZnO dopées au manganèse (Mn), déposées par évaporation thermique sous vide et traitées par recuit à 450 °C. Afin de mener à bien cette étude, ce mémoire est organisé en trois chapitres complémentaires.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique qui pose les bases théoriques nécessaires à la compréhension de notre travail. Il présente les notions générales sur les couches minces leur définition, leurs mécanismes de formation et les techniques d'élaboration par voies physique et chimique ainsi que les fondements de la physique des semi-conducteurs et du dopage. Il détaille également les propriétés structurales, optiques, électriques, mécaniques, photocatalytiques et antibactériennes des deux oxydes étudiés, l'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO_2), avant d'aborder l'intérêt de leur association en bicouche dopée et un état de l'art des travaux menés sur ces systèmes.

Le deuxième chapitre décrit la partie expérimentale du travail. Il présente le protocole de préparation et de nettoyage des substrats en verre, la procédure d'élaboration des bicouches par évaporation thermique sous vide ainsi que le traitement thermique de recuit. Il expose ensuite l'ensemble des techniques de caractérisation mises en œuvre : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'analyse structurale, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la

microscopie à force atomique (AFM) pour la morphologie de surface, la profilométrie au contact pour l'épaisseur et la rugosité, la mesure de l'angle de contact pour la mouillabilité, et la spectrophotométrie UV-Visible pour les propriétés optiques et l'énergie de gap. Les protocoles d'évaluation de l'activité photocatalytique par dégradation du bleu de méthylène et de l'activité antibactérienne par la méthode de diffusion sur gélose sont également détaillés.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux obtenus sur les couche minces TiO_2/ZnO dopées à 0 %, 5 % et 10 % en Mn. Les résultats structuraux issus de la DRX, les analyses morphologiques par AFM, les propriétés optiques déterminées par spectrophotométrie UV-Visible transmittance, indice de réfraction, coefficient d'absorption et énergie de gap ainsi que les performances photocatalytiques et antibactériennes sont présentés et discutés en corrélant les différentes grandeurs mesurées, afin d'évaluer l'effet du taux de dopage en Mn sur l'ensemble des propriétés de la couche mince et de dégager les conditions optimales pour les applications visées.

Chapitre I :

Partie bibliographique

I. Introduction

Au terme de ce chapitre bibliographique, nous aurons posé les bases théoriques nécessaires à la compréhension de notre étude. Nous présenterons d'abord les couches minces, leurs mécanismes de formation (nucléation, croissance et coalescence) ainsi que les trois modèles de croissance qui les régissent, sans oublier les principales techniques d'élaboration par voies physique et chimique. Nous rappellerons ensuite les notions fondamentales de physique des semi-conducteurs et de dopage de type n et p, indispensables à l'interprétation des résultats qui seront obtenus. Enfin, l'étude détaillée des propriétés de l'oxyde de zinc et du dioxyde de titane mettra en évidence leur complémentarité : le ZnO se distinguera par sa forte mobilité électronique mais souffrira de photocorrosion, tandis que le TiO_2 offrira une stabilité chimique remarquable. L'association de ces deux oxydes en couche mince, couplée à un dopage approprié, apparaîtra ainsi comme une stratégie prometteuse pour l'élaboration d'un matériau multifonctionnel performant. Le chapitre suivant sera consacré à la description des techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation qui seront mises en œuvre dans ce travail.

I.1. Les couches minces

L'élaboration des matériaux en couches minces a connu un développement majeur depuis les années 1960 afin de répondre aux besoins croissants de l'industrie. Aujourd'hui, une grande diversité de techniques de dépôt permet de synthétiser un large éventail de matériaux, qu'il s'agisse d'isolants, de semi-conducteurs ou de polymères. Leurs applications couvrent ainsi des domaines très variés tels que la microélectronique, l'optique ou la photocatalyse. Cet essor technologique et industriel a été rendu possible grâce à trois facteurs clés : le perfectionnement des outils d'analyse de surface, un contrôle rigoureux des paramètres de dépôt, et une meilleure compréhension des mécanismes de croissance de ces matériaux.

I.1.1. Définition des couches minces

Une couche mince est une fine couche de matériau déposée sur un substrat, dont l'une des dimensions l'épaisseur est réduite à l'échelle de quelques nanomètres à quelques micromètres (typiquement entre 10 et 100 nm). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physico-chimiques : très souvent, un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes de celles du matériau massif. Par exemple, la réduction de l'épaisseur à l'échelle nanométrique

exacerbe les effets de surface : ainsi, un métal classiquement opaque peut devenir optiquement semi-transparent, et sa résistivité électrique augmente en raison de la diffusion des porteurs aux interfaces. (eckertova, 1986).

I.1.2. Mécanismes de formation d'une couche mince :

La formation d'une couche mince nécessite trois étapes chronologiques successives (détaillé dans le schéma de la Figure I-1).:

a- La nucléation : c'est la phase de naissance. Des atomes ou des molécules vaporisés arrivent à la surface du substrat (appelés adatomes) et se déplacent sur celle-ci pour former des germes ou nucléons thermodynamiquement stables.

b- La croissance : c'est la phase de grandissement. Au cours du dépôt, les nouveaux atomes qui arrivent à la surface du substrat préfèrent s'attacher aux germes déjà existants (ce qui nécessite moins d'énergie) ; ces derniers prennent alors la forme d'îlots tridimensionnels (3D).

c- La coalescence : c'est l'étape de jonction. Les îlots continuent de grandir jusqu'à ce que leurs bords se touchent ; pour minimiser l'énergie de surface, ils fusionnent et créent une surface de dépôt continue contenant des joints de grains .

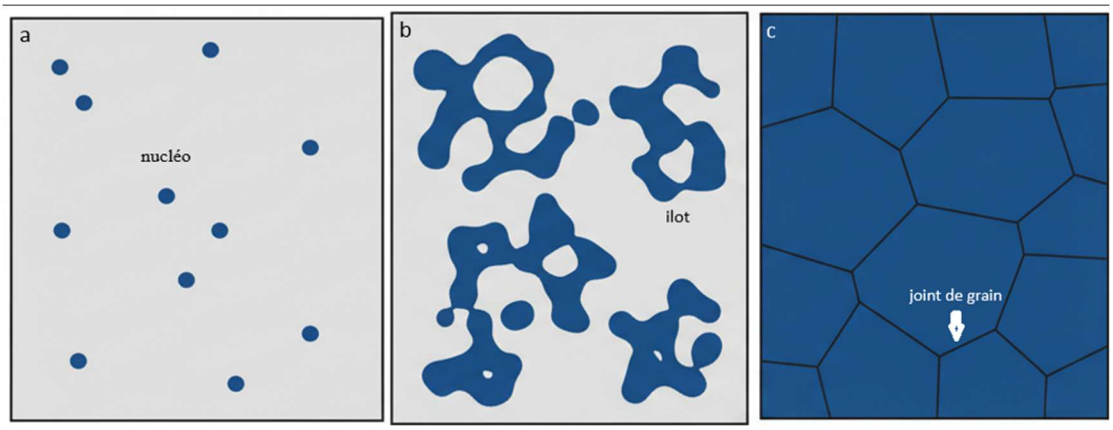


Figure I-1: Mécanismes de formation d'une couche mince (a) la nucléation (b) la croissance (c) la coalescence

Les mécanismes de formation des couches minces reposent sur la thermodynamique de surface, et l'on distingue trois modèles (Bauer, 1958; Venables, 1984) (illustrés dans le schéma de la Figure I-2):

a- Modèle de Volmer-Weber (3D) : caractérisé par une croissance en îlots tridimensionnels. L'affinité des atomes entre eux étant plus grande que celle entre atomes

et substrat, ils se regroupent en amas isolés qui finissent par fusionner pour former un film continu.

b- **Modèle de Frank-van der Merwe (2D) :** caractérisé par une croissance bidimensionnelle (couche par couche). À l'inverse du modèle de Volmer-Weber, les atomes sont fortement liés au substrat, ce qui favorise l'étalement d'une monocouche sur toute la surface du substrat avant le début de la couche suivante.

c- **Modèle de Stranski-Krastanov (2D-3D) :** caractérisé par une croissance mixte. Les premières couches se déroulent de manière bidimensionnelle ; au-delà d'une certaine épaisseur critique, la croissance adopte le modèle des îlots afin de minimiser la contrainte élastique causée par le désaccord de maille entre le film et le substrat.

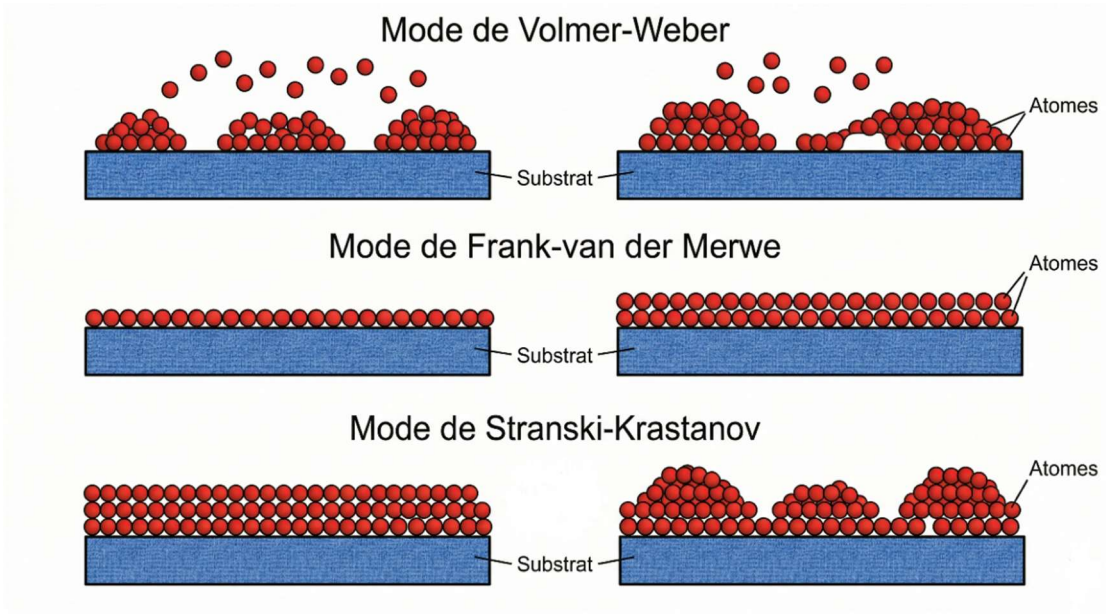


Figure I-2: Les différents modelés de croissance

I.1.3. Evolution historique des couches mince :

L'élaboration des matériaux en couches minces n'ai été pas une discipline nouvelle, leur histoire est liée aux progrès fondamentaux dans le domaine de la chimie, physique des surfaces et aussi l'évolution dans les techniques de création et maintien du vide.

Les premières traces d'utilisation scientifique des couche minces est monter au milieu du XIX é siècle , Michael faraday en 1857 , il synthétiser les premiers films minces par la réduction chimique d'or, parallèlement , dès 1852, W.R Grove observait les premiers phénomènes de dépôt par pulvérisation cathodique lors de l'étude des décharges électriques

dans les gaz inerte , dans cette période , les application sont très limitées , principalement orientées vers l'optique pour la fabrication de miroirs ou de filtres décoratifs. (Maissel, 1970)

C'est après la seconde guerre mondiale que s'opère le véritable tournant technologique, le développement rapide des technologies du vide (les pompe de diffusion, jauge de pression précises) a permis de mieux contrôler l'environnement de synthèse, C'est durant les année 1950-1960 les technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD) et chimique (CVD) ont été maturé, dans cette époque marque l'utilisation de couche mince a grand échelle pour fabrication des composants microélectronique telle que les transistor et les circuit intègre. (Vossen, 1978)

A partir de 1980, la rivale de miniaturisation à pousser la recherche de contrôler la matière à l'échelle de couche atomique grâce à des techniques ultra-précises telle que l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) et le dépôt par couche atomique (ALD) , aujourd'hui, l'ingénierie des couches minces a dépassé le cadre de la microélectronique pour toucher tous les domaine de la vie quotidien de l'humanité , elle s'inscrit au cœur des matériaux modernes pour répondre aux grands défis environnementaux et énergétiques. Les recherches actuelles se concentrent sur l'élaboration de films nanostructures pour le stockage d'énergie haute performance ou encore sur la synthèse de semi-conducteurs oxydes complexes comme le dioxyde de titane pour des applications avancées en photocatalyse, antibactérien et en dépollution. (Ohring, 2002)

I.1.4. Perspective des couches mince

L'avenir des couches minces s'inscrit au cœur des défis énergétiques et environnementaux mondiaux. La recherche actuelle s'éloigne des simples revêtements protecteurs macroscopiques pour se concentrer sur l'ingénierie de nanomatériaux fonctionnels ultra-performants.

I.1.4.1. Stockage d'énergie ultra-miniaturisé

Avec l'essor de l'internet des objets (IoT) et de l'électronique portable (wearables), les batteries à électrolyte liquide montrent leurs limites (encombrement, fuites). L'avenir repose sur les micro-batteries en couches minces (Lithium-ion). L'intégration de nanomatériaux bidimensionnels et d'électrolytes solides permet de concevoir des architectures extrêmement

fines offrant une densité d'énergie exceptionnelle, une recharge ultra-rapide, et une intégration directe à même les puces électroniques (on-chip). (Kim, 2025) (voir Figure I-3)

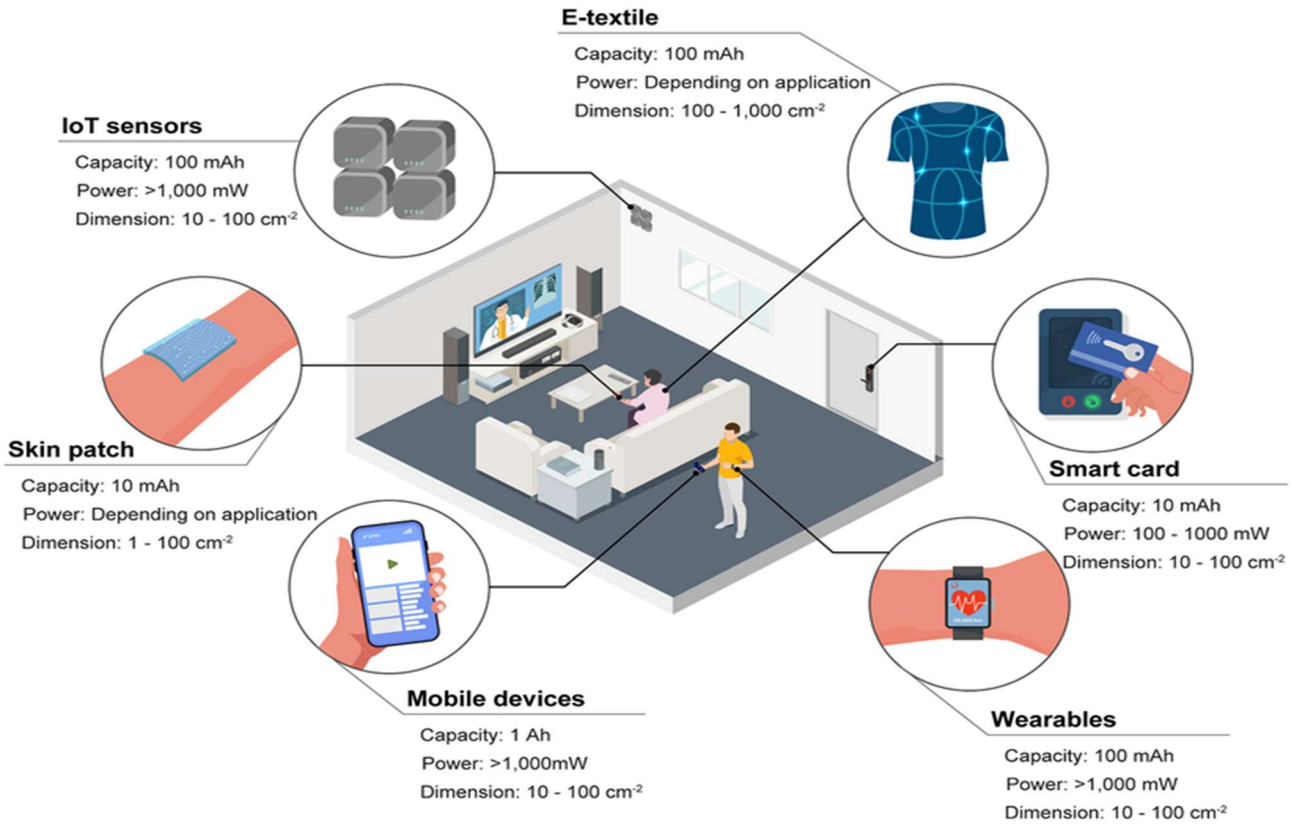


Figure I-3: Les différentes applications des batteries (solid state) (Kim, 2025)

I.1.4.2. Photocatalyse avancée sous lumière visible

Face à l'urgence de la dépollution de l'eau et de la production d'énergie propre, les photocatalyseurs traditionnels (souvent limités à l'absorption des UV) s'avèrent insuffisants. L'avenir repose sur la conception de couches minces nanocomposites, architecturées pour optimiser les mécanismes d'hétérojonction (Ghamarpoor, 2024). Les recherches très récentes démontrent que le couplage synergique entre l'ingénierie des défauts structuraux et des méthodes de synthèse innovantes permet d'élargir massivement l'absorption vers le spectre visible (Almeida, 2026) . Ces systèmes catalytiques de nouvelle génération limitent fortement la recombinaison rapide des charges, garantissant des rendements de dégradation exceptionnels même sous une irradiation à très faible puissance (Ivanova A, 2025).

I.1.4.3. Électronique flexible et Matériaux polymères hybrides

Pour répondre aux exigences de l'internet des objets (IoT), de la bioélectronique et des capteurs portables (wearables), l'électronique rigide classique cède progressivement la place aux dispositifs conformables. La prochaine révolution technologique s'appuie sur le développement de matériaux polymères hybrides et de nanocomposites intégrés sous forme de couches minces (Ali, 2026). Cette hybridation permet d'allier la résilience mécanique des polymères aux propriétés optoélectroniques des oxydes inorganiques. Ces architectures ultra-fines ouvrent la voie à une nouvelle génération de transistors organiques (Ali, 2026) ,ainsi qu'à des systèmes de conversion et de stockage d'énergie flexibles (supercondensateurs, micro-batteries) indispensables pour l'autonomie des dispositifs de demain (Singh.S, 2024).

I.2. Techniques de dépôt des couches minces

Le choix d'une technique de dépôt est une étape cruciale qui conditionne les propriétés structurales, morphologiques et optiques des films minces. Ces méthodes sont classiquement divisées en deux grandes familles : les voies physiques (PVD) et les voies chimiques (CVD/Sol-Gel) (schématisées en Figure I-4)

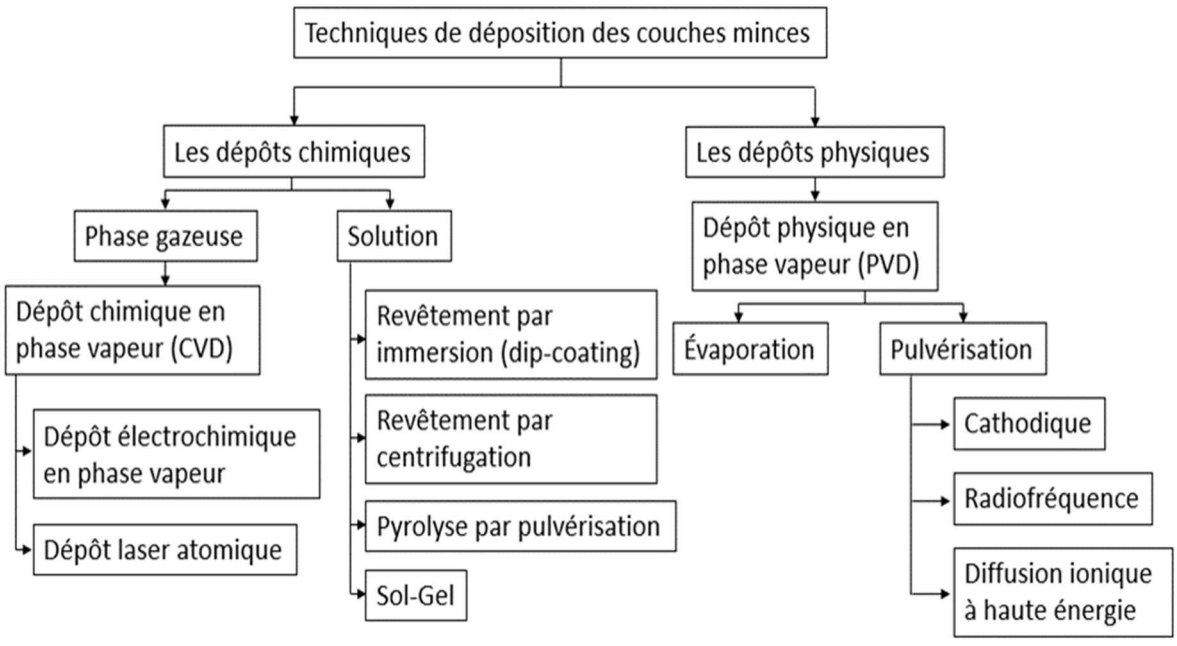


Figure I-4: Schéma des techniques de déposition des couches minces (Ohring, 2002)

I.2.1. Méthodes physiques

I.2.1.1. Évaporation sous vide

L'évaporation sous vide est une technique de dépôt physique largement utilisée pour l'élaboration des couches minces. Elle repose sur la vaporisation d'un matériau source sous l'effet d'un chauffage thermique (résistif ou par faisceau d'électrons) dans une enceinte maintenue à très basse pression (vide secondaire) (voir Figure I-5). Les espèces vaporisées se déplacent ensuite vers le substrat selon un régime de transport balistique, sans collisions significatives, avant de se condenser et former un film mince. Ce procédé permet d'obtenir des couches de haute pureté avec un bon contrôle de l'épaisseur (Ohring, 2002). Cependant, il présente certaines limitations, notamment en ce qui concerne la maîtrise de la stœchiométrie des composés complexes comme les oxydes, ainsi qu'une adhérence parfois limitée au substrat (Smith, 1995).

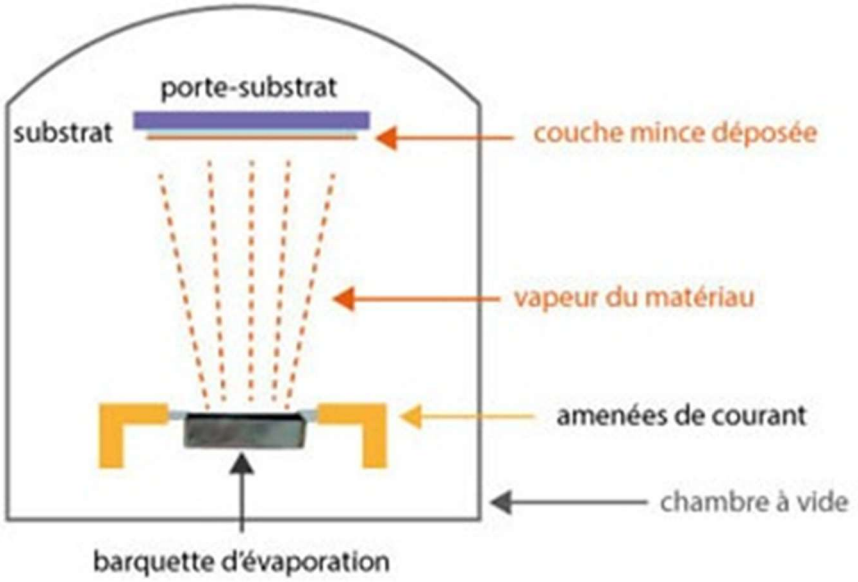


Figure I-5: Technique d 'évaporation sous vide (Bergmann, 2014)

I.2.1.2. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt physique basée sur l'interaction entre un plasma ionisé et une cible solide (voir Figure I-6). Sous l'effet d'un champ électrique, des ions sont accélérés vers la cible, provoquant l'éjection d'atomes par transfert de quantité de mouvement. Ces atomes sont ensuite transportés vers le substrat où ils se condensent pour former une couche mince. Cette méthode permet d'obtenir des films

denses, homogènes et fortement adhérents (Mattox, 2010) . Elle est particulièrement adaptée au dépôt de matériaux oxydes, notamment en mode RF pour les matériaux isolants (Ohring, 2002).Toutefois, elle nécessite des équipements plus coûteux et un contrôle précis des paramètres expérimentaux (Chapman, 1980).

I.2.2. Méthodes chimiques

I.2.2.1. Méthode sol-gel

La méthode sol-gel est une technique chimique basée sur la transformation d'une solution liquide (sol) en un réseau solide (gel) à travers des réactions d'hydrolyse et de condensation de précurseurs métalliques (voir Figure I-7). Cette approche permet une excellente homogénéité à l'échelle moléculaire et facilite l'introduction de dopants (Brinker, 1990) . Après dépôt du sol sur un substrat, un processus de séchage et de traitement thermique (calcination) est nécessaire afin d'éliminer les solvants et de favoriser la cristallisation du matériau (Hench, 1990) . Cette technique présente l'avantage d'être simple, peu coûteuse et adaptée à la fabrication de couches minces avec un bon contrôle de la composition chimique.

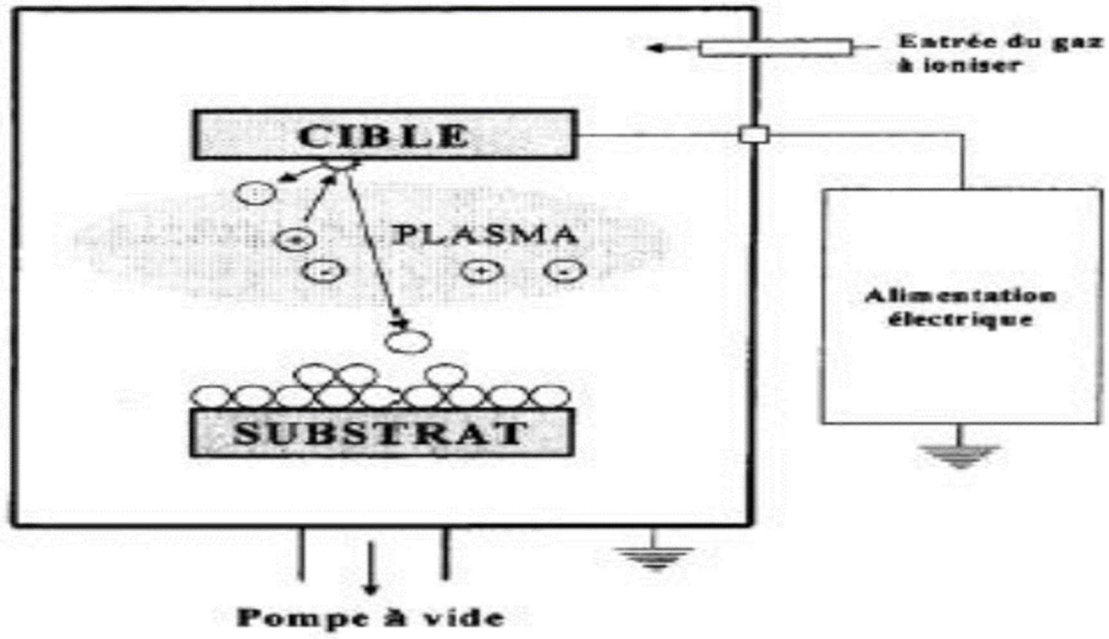


Figure 1-6:Technique de pulvérisation cathodique (Wasa, 1992)

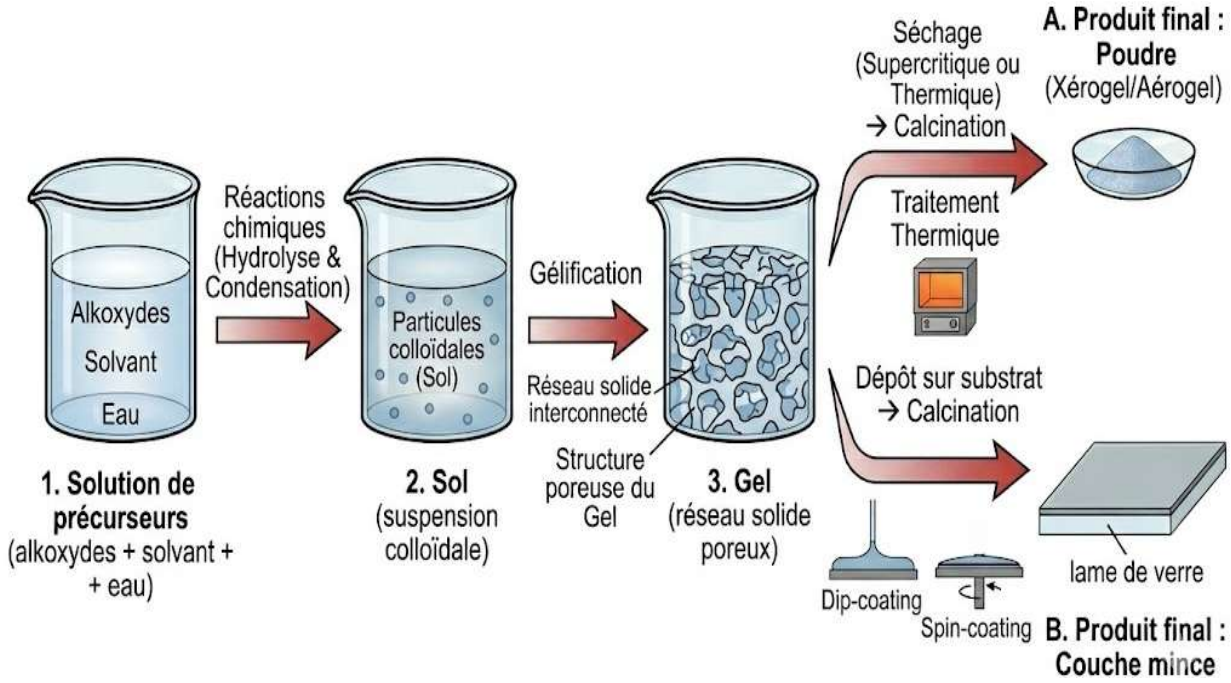


Figure I-7: Technique de sol-gel

I.2.2.2. Technique de dip-coating

La technique de dip-coating est une méthode dérivée du procédé sol-gel(voir Figure I-8), utilisée pour le dépôt uniforme de couches minces. Elle consiste à immerger un substrat dans une solution contenant le précurseur, puis à le retirer à une vitesse contrôlée. Lors du retrait, un film liquide se forme à la surface du substrat, lequel se solidifie après évaporation du solvant et traitement thermique. L'épaisseur du film dépend de plusieurs paramètres, notamment la vitesse de retrait, la viscosité de la solution et la concentration en précurseurs (Brinker, 1990) . Cette méthode est particulièrement appréciée pour sa simplicité de mise en œuvre et sa capacité à produire des films homogènes sur de grandes surfaces.

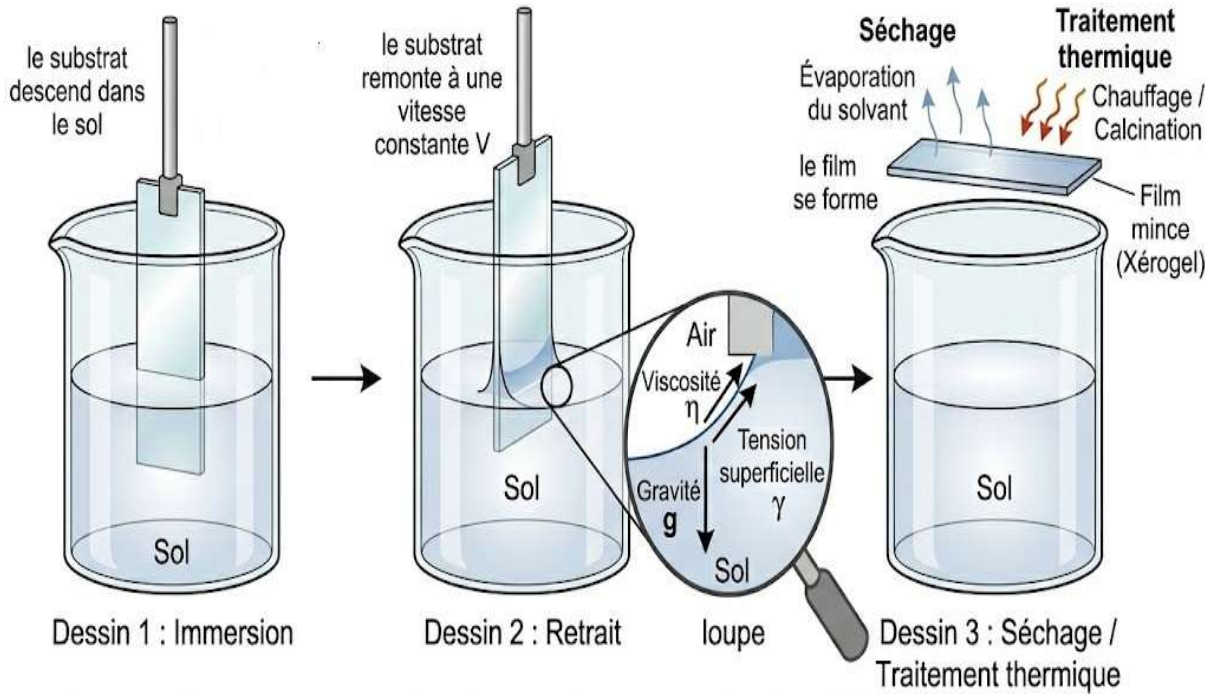


Figure I-8: Technique de dip-coating

I.2.2.3. Technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) (schématisée en Figure I-9) est une méthode par voie sèche, utilisée pour la croissance de couches minces de haute qualité. Elle consiste à introduire des gaz précurseurs dans une enceinte réactive chauffée contenant le substrat. Lors du contact avec la surface chaude, les gaz subissent des réactions chimiques complexes (telles que la décomposition thermique ou l'oxydation), lesquelles aboutissent à la condensation d'un film solide tandis que les sous-produits gazeux sont évacués. Les propriétés et l'épaisseur du film dépendent de plusieurs paramètres, notamment la température du substrat, la pression au sein de l'enceinte et les débits massiques des gaz (Pierson, 1999). Cette méthode est particulièrement appréciée pour son excellente couverture de marche et sa capacité à produire des films denses, purs et très adhérents (schématisée en Figure I-9).

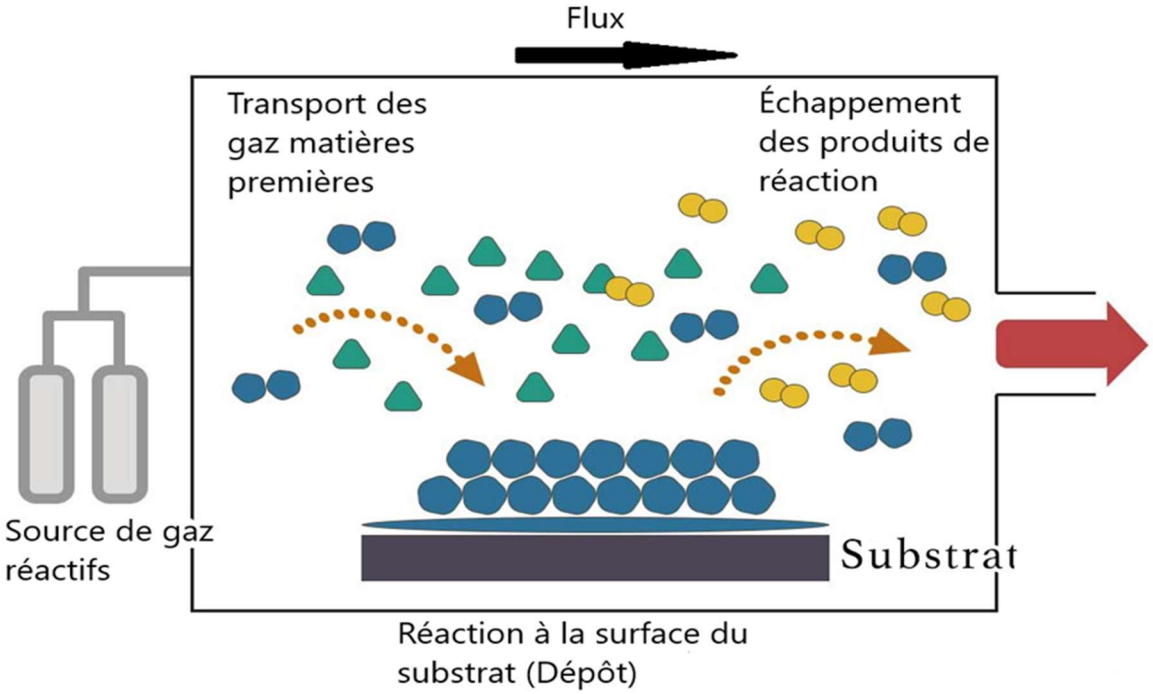


Figure I-9: Schéma de technique CVD (Seshan, 2018)

I.2.2.4. Technique de dépôt assisté par plasma (PECVD)

La technique de PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) (schématisée en Figure I-10) est une variante avancée du procédé CVD, utilisée pour le dépôt de couches minces à des températures modérées. Elle consiste à coupler l'injection des gaz précurseurs avec la génération d'un plasma (généralement par décharge radiofréquence) au-dessus du substrat. Lors de l'activation par le plasma, les électrons très énergétiques dissocient les molécules gazeuses en radicaux libres réactifs, lesquels interagissent et se condensent à la surface du substrat sans nécessiter un apport thermique élevé. La microstructure du film dépend de plusieurs paramètres, notamment la puissance du plasma, la pression de travail et la température du substrat (Martinu, 2000). Cette méthode est particulièrement appréciée pour sa compatibilité avec des substrats thermosensibles (comme le verre ou les polymères) et sa capacité à augmenter les vitesses de dépôt.

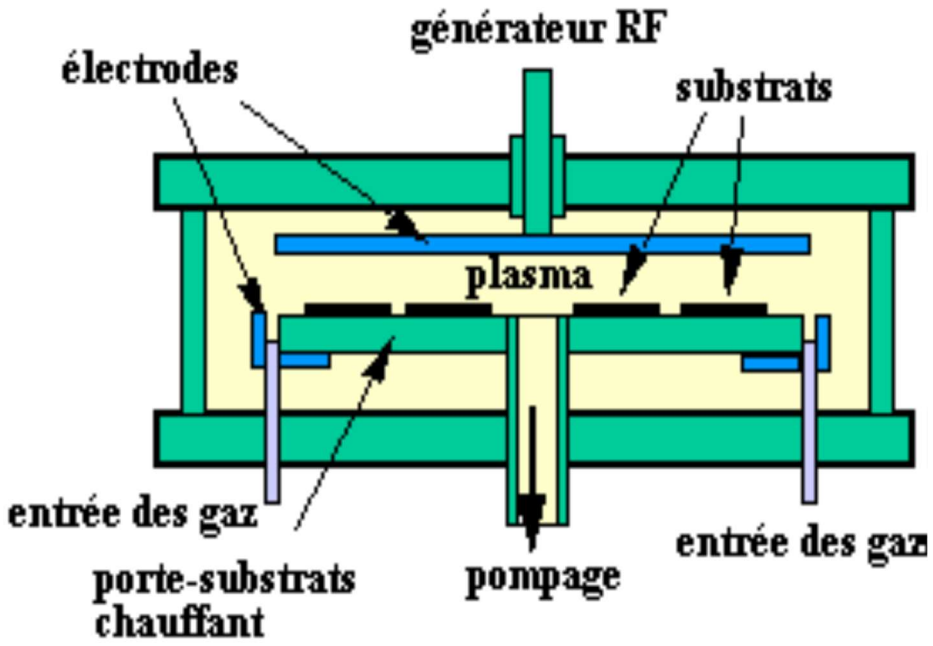


Figure I-10: Schéma de PECVD (Assigbe, 2019)

I.2.2.5. Technique de dépôt par couches atomiques (ALD)

La technique de dépôt par couches atomiques (ALD) (schématisé en Figure I-11) est une méthode d'une précision extrême dérivée de la CVD, utilisée pour la conception de films ultra-minces. Elle consiste à injecter séquentiellement et séparément des gaz précurseurs dans la chambre de réaction, les injections étant séparées par des purges de gaz inerte. Lors de chaque impulsion de précurseur, les molécules réagissent chimiquement avec la surface du substrat de manière auto-limitée, ce qui garantit la formation d'exactement une monocouche atomique à la fois. L'épaisseur finale du film dépend exclusivement du nombre de cycles de dépôt réalisés de manière répétitive (George, 2010). Cette méthode est particulièrement appréciée pour son contrôle d'épaisseur à l'échelle de l'angström et sa capacité à recouvrir parfaitement des structures tridimensionnelles complexes de manière conforme.

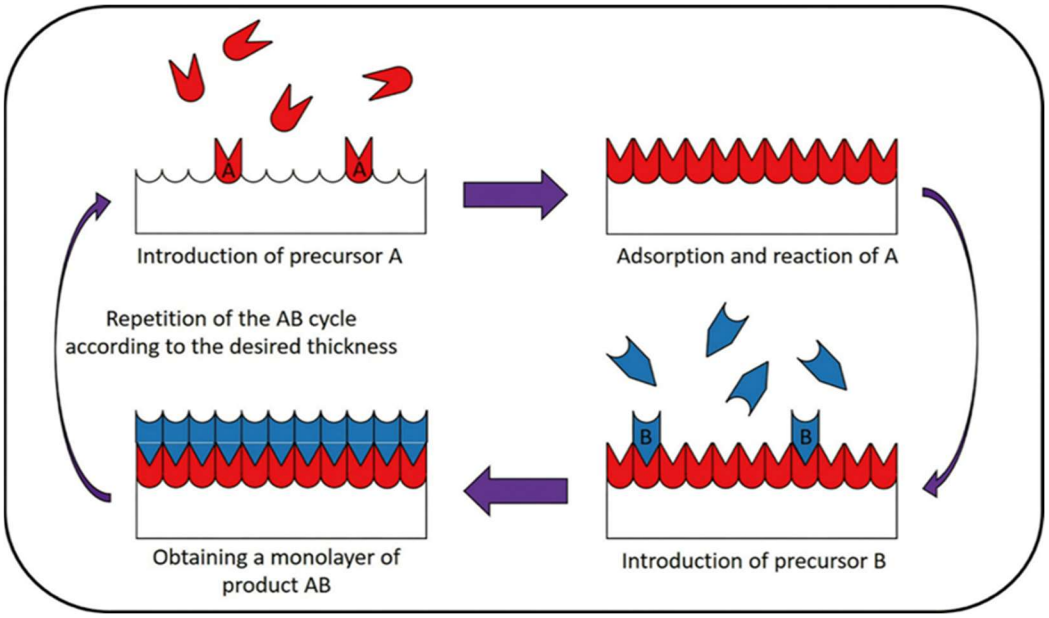


Figure I-11: Schéma du procédé ALD (George, 2010)

I.3. Les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau dont la conductivité électrique est intermédiaire entre celle des conducteurs (métaux) et celle des isolants, et qui peut être modulée par la température, l'éclairement ou l'ajout d'impuretés. Cette propriété résulte de sa structure de bandes électroniques, constituée d'une bande de valence (BV) remplie d'électrons et d'une bande de conduction (BC) vide, séparées par une zone interdite appelée bande interdite ou gap optique (E_g). Pour qu'un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction et participe à la conduction, il doit acquérir une énergie au moins égale à celle du gap (Kittel, 2005).

On distingue les semi-conducteurs intrinsèques, purs et sans impuretés, dans lesquels le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence, et les semi-conducteurs extrinsèques, dont les propriétés de conduction sont contrôlées par l'introduction volontaire d'impuretés : c'est le dopage. Les oxydes ZnO et TiO_2 étudiés dans ce travail sont des semi-conducteurs à large bande interdite, naturellement de type n en raison de leurs défauts intrinsèques.

I.3.1. Le dopage des semi-conducteurs

Le dopage est l'opération qui consiste à incorporer, en quantités contrôlées, des atomes étrangers (dopants) dans le réseau cristallin d'un semi-conducteur afin de modifier ses

propriétés électriques, optiques et physico-chimiques. Selon la nature du dopant et sa position dans le réseau (substitution ou interstitiel), on distingue deux types de dopage.

a- **Dopage de type n** : il consiste à introduire des atomes donneurs, possédant un électron de valence supplémentaire par rapport à l'atome qu'ils remplacent. Ces atomes cèdent facilement leur électron excédentaire à la bande de conduction, créant un niveau donneur peu profond situé juste en dessous de celle-ci. Les porteurs de charge majoritaires sont alors les électrons, et la conductivité augmente (Kittel, 2005).

b- **Dopage de type p** : il consiste à introduire des atomes accepteurs, possédant un électron de valence en moins par rapport à l'atome substitué. Ces atomes captent un électron de la bande de valence, y créant un trou et un niveau accepteur peu profond situé juste au-dessus de celle-ci. Les porteurs de charge majoritaires sont alors les trous, et la conduction se fait par leur déplacement. (Janotti A. &., 2009) (schématisé en Figure I-12).

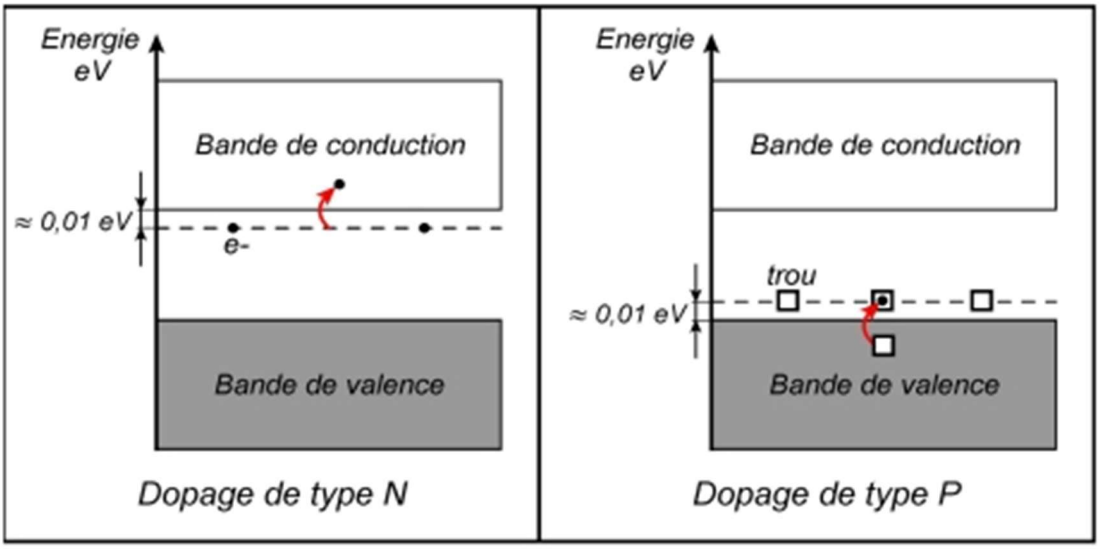


Figure I-12: Schéma de gap d'Energie pour semi-conducteur

I.4. L'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé inorganique binaire formé par combinaison du zinc, métal de transition de la colonne IIb du tableau périodique (configuration électronique [Ar] $3d^{10}$ $4s^2$, valence +2), et de l'oxygène (configuration [He] $2s^2$ $2p^4$). La différence d'électronégativité entre Zn (1,65) et O (3,44) sur l'échelle de Pauling confère à la liaison Zn–

O un fort caractère ionique, tout en conservant une contribution covalente non négligeable liée à l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques (Özgür, 2005).

Ce composé se présente généralement sous forme de cristaux incolores ou de poudre blanche, connu sous le nom minéralogique de zincite (voir Figure I-13).



Figure I-13 : Image de (a) Zincite (b) poudre ZnO

Le ZnO présente un caractère amphotère remarquable : insoluble dans l'eau, il se dissout dans les acides dilués (formation de sels Zn^{2+}) ainsi que dans les bases concentrées (formation de zincates $[Zn(OH)_4]^{2-}$) (Moezzi, 2012).

I.4.1. Structure cristalline du ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semiconducteur binaire du groupe II-VI qui cristallise principalement en structure wurtzite hexagonale dans les conditions ambiantes, cette phase étant thermodynamiquement stable. La structure wurtzite (groupe d'espace $P6_3mc$, n° 186) chaque atome de Zn et entouré par 4 atomes de O et vice versa, ce dernier est constitué de plans alternés d'ions Zn^{2+} et O^{2-} tétraédriquement coordinés et empilés le long de l'axe c (Özgür, 2005). Cette coordination tétraédrique confère au ZnO une asymétrie centrale responsable de ses propriétés piézoélectriques et pyroélectriques remarquables.

Les paramètres de maille expérimentaux du ZnO wurtzite (voir Figure I-14(b)) sont bien établis et reproductibles : a = b compris entre 3,2475 et 3,2501 Å, et c entre 5,2042 et

5,2075 Å, avec un rapport c/a = 1,593 – 1,603, légèrement inférieur à la valeur idéale de 1,633 pour un réseau hexagonal parfait (Reeber, 1970) . Cette légère déviation est attribuée à la stabilité du réseau et à l'ionicité partielle de la liaison Zn–O. Le ZnO peut également adopter une structure zinc-blende (cubique) sous certaines conditions de dépôt, ou une structure rocksalt (NaCl) à très haute pression (> 10 GPa) (Özgür, 2005) (cité dans le Tableau I-1).

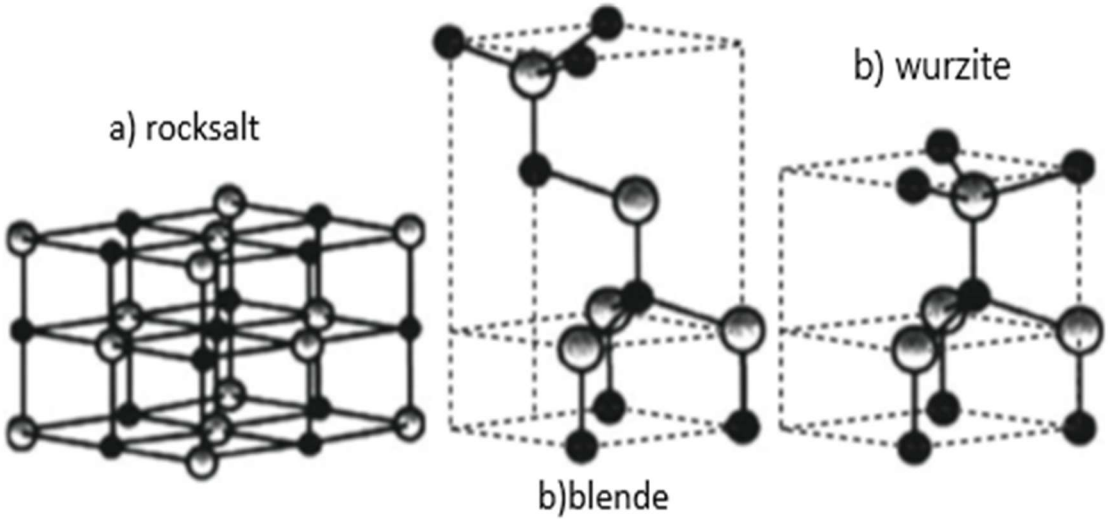


Figure I-14 : Structures cristallines du ZnO

Tableau I-1 : Propriété structurale de ZnO (Settara, 2024 ; Prasad, 2020)

Paramètre	Valeur (Wurtzite)
Groupe d espace	$P6_3mc$ (n° 186)
Paramètre a = b	3,249 – 3,250 Å
Paramètre c	5,204 – 5,207 Å
Rapport c/a	1,593 – 1,603
Longueur de lisions Zn-O	1,97 – 1,98 Å
Masse molaire	81,38 g/mol
Densité	5,60 – 5,68 g/cm^3
Température de fusion	1975 C°

I.4.2. Propriétés électroniques et électriques

Le ZnO est un semiconducteur à large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante. Son énergie de liaison excitonique particulièrement élevée (60 meV, soit nettement supérieure à l'énergie thermique kT = 26 meV à 300 K) garantit la stabilité des excitons à température ambiante, ce qui est très favorable pour les applications optoélectroniques (Tagreed, 2014) (Sahu, 2022).

À l'état non-dopé, le ZnO présente une conductivité intrinsèque de type n, due à la présence d'excès de zinc interstitiel et de lacunes d'oxygène agissant comme donneurs peu profonds. La mobilité électronique du ZnO est remarquablement élevée (200–300 $cm^2/V{\cdot}s$) (O'Neill, 2023) . Sa constante diélectrique statique $\varepsilon_{(0)}$ = 8,7 est modérée, et l'effet piézoélectrique fort le rend utile pour les capteurs et les transducteurs (résumées dans le Tableau I-2).

Tableau I-2 : Propriétés électroniques du ZnO (Settara, 2024; Bouhssira, 2006)

Propriété	Valeur
Type de semiconducteur	n (non-stœchiométrique)
Énergie de bande interdite (Eg)	3,37 eV
Type de gap	Direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$)
Énergie de liaison excitonique	60 MeV
Mobilité électronique (bulk)	200 – 300 $cm^2/V{\cdot}s$
Résistivité (non-dopé)	1 – 10^3 $\Omega{\cdot}cm$
Densité de porteurs (non-dopé)	10^{21} cm^{-3}

I.4.3. Propriétés optiques

Le ZnO est un matériau optiquement transparent dans le domaine visible (transmittance > 80–90 %), avec un fort coefficient d'absorption dans l'UV (α = 10^4–10^5 cm^{-1}) dû à sa transition directe à 3,37 eV (λ = 368 nm) (Özgür, 2005) (O'Neill, 2023). Sous excitation UV, sa photoluminescence présente deux émissions caractéristiques : une émission proche du bord de bande (Near Band Edge, NBE) à ~ 380 nm attribuée aux recombinaisons

excitoniques, et une émission de défaut (Deep Level Emission, DLE) dans le visible (450–650 nm) associée aux vacances d'oxygène et aux interstitiels de zinc (Özgür, 2005).

L'indice de réfraction du ZnO varie entre 2,0 et 2,2 dans le visible, une valeur modérée qui lui permet d'être utilisé comme couche antireflet. La largeur de bande interdite peut être modulée entre 3,3 et 4,5 eV par alliage avec MgO ou CdO respectivement, permettant l'ingénierie de bande pour des applications spécifiques (Özgür, 2005) (récapitulées dans le Tableau I-3).

Tableau I-3 : Propriétés optiques du ZnO (Janotti A. &., 2009; Bouhssira, 2006)

Propriété	Valeur
Longueur d'onde d'absorption seuil	368 – 380 nm
Indice de réfraction (visible)	2,0 – 2,2
Coefficient d'absorption (α)	10^4 – 10^5 cm^{-1}
Transmission	80 – 90 %
Domaine d'absorption	UV
Type de transition	Directe
Énergie de band gap (Eg optique)	3,25 – 3,37 eV

I.4.4. Propriétés mécaniques

La dureté, la rigidité et le module de Young de l'oxyde de zinc sont des propriétés mécaniques importantes qui caractérisent son comportement sous contraintes. Le ZnO présente une dureté d'environ 4,5 GPa sur l'échelle Vickers, un module de Young de 140 GPa (massif) et un module de compressibilité de 142 à 183 GPa (Özgür, 2005). Sa structure wurtzite non-centrosymétrique lui confère une forte piézoélectricité (e_{33} = 1,22–1,34 C/m^2) et une pyroélectricité exploitée dans les capteurs et les MEMS (Gopal, 2006). En couches minces, le module de Young varie entre 111 et 160 GPa selon la technique de dépôt et l'épaisseur (Bhatt, 2016) (cité dans le Tableau I-4).

Tableau I-4 : Propriétés mécaniques du ZnO (Subramanyam, 2000 ; Wang, 2014)

Propriété	Valeur
Module d'Young	140 GPa/ 111 – 160 GPa (couche mince)
Dureté	4 – 5 GPa
Propriété	Piézoélectrique
Stabilité mécanique	Bonne

I.4.5. Propriétés Antibactériennes du ZnO

Le ZnO est l'un des rares semi-conducteurs à présenter une activité antibactérienne à la fois sous illumination et en conditions obscures. Trois mécanismes synergiques ont été identifiés :

a) la génération de ROS (•OH, $O_2^{\bullet -}$, H_2O_2) sous irradiation UV, qui provoque la peroxydation des lipides membranaires et la dénaturation des protéines bactériennes.

b) la libération d'ions Zn^{2+} qui perturbent le transport ionique transmembranaire et inhibent les enzymes métaboliques.

c) l'interaction électrostatique directe entre les nanoparticules de ZnO chargées positivement et la paroi cellulaire bactérienne chargée négativement, entraînant une déstabilisation mécanique de la membrane (Barajas, 2022) .

I.4.6. Propriétés Photocatalytiques du ZnO

Sous irradiation UV, le ZnO génère des paires électron-trou (e^-/h^+) par transition directe. Les électrons photogénérés réduisent l'oxygène dissous pour former des anions superoxyde ($O_2^{\bullet -}$), tandis que les trous oxydent l'eau ou les ions hydroxyles pour produire des radicaux hydroxyles (•OH), ces deux espèces réactives de l'oxygène (ROS) étant responsables de la dégradation oxydative des polluants organiques (Bogdan, 2015). La mobilité électronique élevée du ZnO (200–300 $cm^2/V{\cdot}s$ contre 0,1–4 $cm^2/V{\cdot}s$ pour TiO_2) favorise la migration rapide des porteurs de charge vers la surface et réduit leur recombinaison, ce qui se traduit par une efficacité quantique supérieure à celle du TiO_2 pour plusieurs processus photocatalytiques (O'Neill, 2023).

Cependant, le ZnO présente un inconvénient majeur en milieu aqueux : sa photocorrosion rapide sous irradiation UV, se dissolvent progressivement en ions Zn^{2+} selon la réaction **)** (Bogdan, 2015) :

$$ZnO + 2h^{+} \rightarrow Zn^{2+} + \frac{1}{2}O_2 \qquad (I.1)$$

Cette instabilité limite considérablement sa durée de vie en application.

I.4.7. Applications du ZnO

Les spécificités de l'oxyde de zinc (ZnO) lui ouvrent les portes de marchés industriels très variés, bien au-delà de son usage traditionnel dans la vulcanisation du caoutchouc, les émaux ou la métallurgie (laiton). Dans le secteur de la microélectronique et de l'optoélectronique, le ZnO est aujourd'hui massivement intégré dans la fabrication d'écrans plats, de diodes électroluminescentes (LEDs) et de capteurs de gaz miniaturisés pour le contrôle qualité et la sécurité. Ses performances sont également mises à profit dans les dispositifs de récupération d'énergie, tels que les nanogénérateurs piézoélectriques. Par ailleurs, les secteurs de la santé et de la cosmétologie exploitent couramment le ZnO dans la formulation d'onguents dermatologiques, de dispositifs médicaux antibactériens et de filtres anti-UV, tirant profit de sa forte biocompatibilité (Kołodziejczak-Radzimska, 2014).

I.5. L'oxyde de TiO_2

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un composé inorganique binaire formé par combinaison du titane, métal de transition de la colonne IV_b du tableau périodique (configuration électronique [Ar] $3d^2\ 4s^2$, valence +4), et de l'oxygène (configuration [He] $2s^2\ 2p^4$). La différence d'électronégativité entre Ti (1,54) et O (3,44) sur l'échelle de Pauling confère à la liaison Ti–O un caractère mixte ionique-covalent, avec une coordination octaédrique distordue du titane par six atomes d'oxygène dans toutes ses phases cristallines (Diebold, 2003).

Ce composé se présente généralement sous forme de poudre blanche fine, en raison de son indice de réfraction élevé et de sa forte capacité à diffuser la lumière visible (voir Figure I-15).



Figure I-15 : Poudre TiO2

Le TiO_2 est insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques ; il se dissout dans l'acide fluorhydrique concentré (HF) et dans l'acide sulfurique concentré à chaud, mais reste stable dans les bases diluées et la majorité des acides dilués (Haynes, 2014).

I.5.1. Structure cristalline du TiO_2

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un oxyde métallique polymorphe qui existe à l'état naturel sous trois formes cristallines principales : l'anatase, le rutile et la brookite. Ces trois polymorphes partagent la même unité structurale de base, l'octaèdre TiO_6 dans lequel chaque ion Ti^{4+} est entouré de six ions O^{2-}, mais diffèrent par leur mode d'assemblage de ces octaèdres (Soussi, 2021) (Eddy, 2023).

Le rutile (groupe d'espace $P4_2/mnm$) est la phase la plus dense (4,25 g/cm^3) et thermodynamiquement stable à haute température (> 600 °C). L'anatase (groupe d'espace I4/amd), bien que métastable, est la phase la plus photocatalytiquement active en raison de sa surface spécifique plus élevée, de sa meilleure adsorption des molécules organiques et d'une position du bas de bande de conduction plus favorable à la réduction de l'O_2 (Eddy, 2023). La brookite (groupe d'espace Pbca, orthorhombique) est la phase la plus rare et la moins étudiée (Soussi, 2021) . La transformation d'anatase vers rutile commence à 600 °C et est complète vers 800 °C (voir Figure I-16; résumés dans le Tableau I-5).

Tableau I-5 : Paramètres structuraux du TiO_2 (Diebold, 2003)

Propriété	Anatase	Rutile	Brookite

Système cristallin	Tétragonal	Tétragonal	Orthorhombique
Paramètres de maille (Å)	a = 3,78 ; c = 9,51	a = 4,59 ; c ≈ 2,96	a = 5,43 ; b = 9,16 ; c = 5,13
Coordination	Octaédrique	Octaédrique	Octaédrique
Densité (g/cm³)	3,83	4,25	4,12
Stabilité thermodynamique	Métastable	Stable (> 600°C)	Rare
Groupe d'espace	I4/amd	$P4_2/mnm$	Pbca

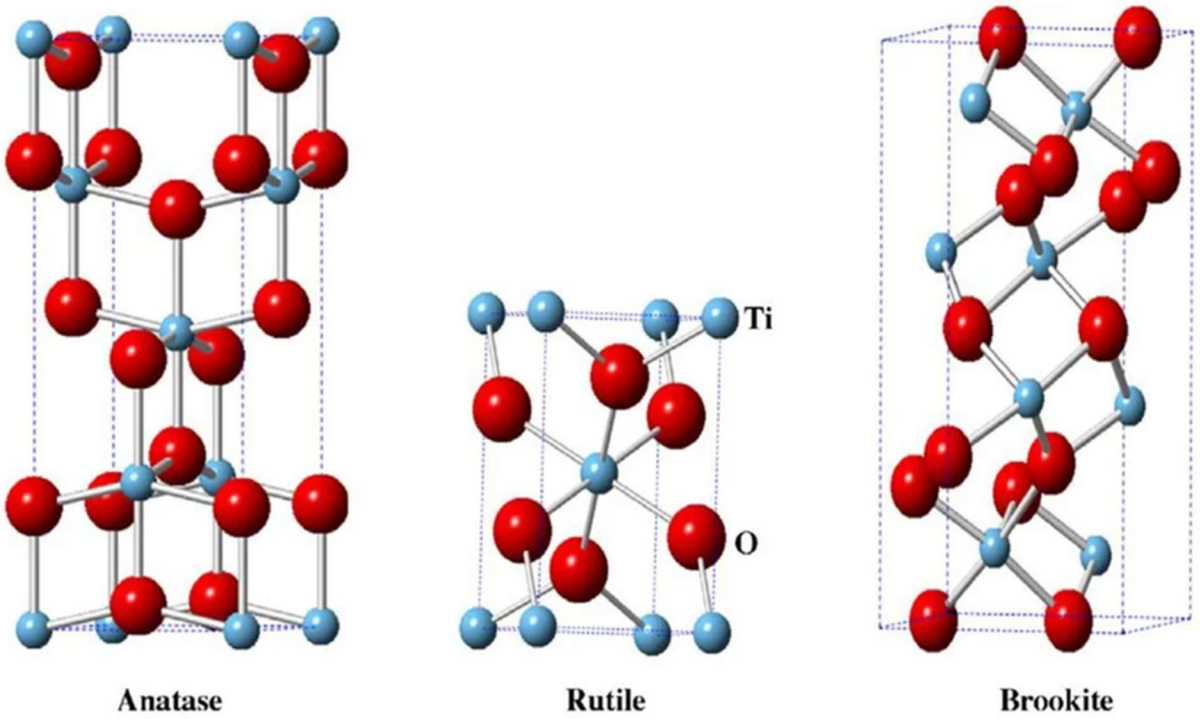


Figure I-16 : Structures cristallines du TiO_2

I.5.2. Propriétés électroniques et électriques

Le TiO_2 est un semiconducteur de type n dans ses trois phases. La structure de bande électronique diffère selon le polymorph : l'anatase présente un gap indirect (3,2 eV), favorisant une durée de vie plus longue des porteurs photogénérés, tandis que le rutile et la brookite présentent des gaps directs (3,0 eV et 3,1–3,3 eV respectivement) (Soussi, 2021) . La bande de valence est principalement composée des états O 2p, tandis que la bande de conduction est dominée par les états Ti 3d, une hybridation substantielle Ti 3d – O 2p étant observée dans les deux régions (Soussi, 2021) .

La mobilité des électrons dans le TiO_2 (0,1–4 $cm^2/V{\cdot}s$) est significativement plus faible que dans le ZnO, ce qui limite son efficacité quantique malgré une bonne absorption UV. En revanche, le TiO_2 présente une constante diélectrique élevée, particulièrement pour le rutile ($\varepsilon \approx 86–170$), ce qui en fait un matériau diélectrique d'intérêt pour les condensateurs et les mémoires (Alothoum, 2025). Sa grande stabilité chimique, son caractère non-toxique et son faible coût en font le photocatalyseur de référence (Degussa P25 = 80 % anatase / 20 % rutile) (McLachlan, 2010) (récapitulées dans le Tableau I-6).

Tableau I-6 : Propriétés électroniques du TiO_2 (Forro, 1994; Tang, 1994)

Paramètre	Anatase	Rutile
Eg optique (eV)	3,2	3,0
Type de gap	Indirect	Direct
Mobilité électronique ($cm^2/V{\cdot}s$)	0,1 – 4,0	0,1 – 1,0
Constante diélectrique $\varepsilon(0)$	31 – 48	86 – 170

I.5.3. Propriétés optiques

Le TiO_2 est transparent dans le visible et absorbe fortement dans l'UV proche ($\lambda < 390$ nm pour l'anatase, $\lambda < 415$ nm pour le rutile) (Soussi, 2021). Son indice de réfraction élevé ($n = 2,5$ pour l'anatase, 2,7–2,9 pour le rutile) est l'un des plus élevés parmi les oxydes transparents, ce qui le rend très utilisé dans les revêtements antireflets et les pigments blancs. La transmittance dans le visible est supérieure à 85 % pour des films minces bien cristallisés (Alothoum, 2025) .

Une propriété optique remarquable découverte par le groupe de Fujishima est la superhydrophilicité photo-induite : sous irradiation UV, la surface du TiO_2 devient extrêmement hydrophile (angle de contact proche de 0°), propriété exploitée pour les surfaces auto-nettoyantes et antibuée des vitrages commerciaux (Fujishima A. R., 2000). La combinaison anatase/rutile (P25) présente une légère absorption dans le visible (Eg ≈ 2,78 eV) due aux interactions entre phases, réduisant la recombinaison bulk des porteurs de charge (Eddy, 2023) (cité dans le Tableau I-7).

Tableau I-7 :Propriétés optiques du TiO_2 (DeVore, 1951; Mardare, 1999)

Propriété optique	Anatase	Rutile
Seuil d'absorption UV (nm)	< 390	< 415
Indice de réfraction (visible)	2,5	2,7 – 2,9
Transmittance dans le visible	> 85 %	> 80 %
Coefficient d'absorption (cm^{-1})	$10^4 – 10^5$	$10^4 – 10^5$
Constante diélectrique optique	6,25	7,29

I.5.4. Propriétés mécaniques

Le TiO_2 présente des propriétés mécaniques qui varient selon le polymorphe. Le rutile, phase la plus dense (4,25 g/cm^3) et thermodynamiquement stable, surpasse l'anatase pour la quasi-totalité des paramètres mécaniques. Son module de Young (200–280 GPa), sa dureté Vickers (9,0–11,0 GPa) et sa ténacité à la fracture (2,0–3,5 $MPa \cdot m^{0,5}$) en font un revêtement protecteur performant (Cavaleiro, 2006). L'anatase, bien que plus active photocatalytiquement, est mécaniquement plus fragile (E = 170–200 GPa, HV = 5,8–7,0 GPa), pour les couches minces nanostructurées, la dureté du rutile peut atteindre 14,3 GPa (Dobrzanski, 2014) (résumées dans le Tableau I-8)

Tableau I-8 : Propriétés mécaniques du TiO_2 (Iuga, 2007)

Propriété	Valeur
Module d'Young	200 – 280 GPa rutile/ 170-200 GPa anatase
Dureté	5 – 7 GPa
Stabilité chimique	Très élevée
Résistance à la corrosion	Excellente

I.5.5. Propriétés Antibactériennes du TiO_2

L'activité bactéricide du TiO_2 a été établie dès 1985 par (Matsunaga, 1985). qui ont démontré l'inactivation photocatalytique de cellules microbiennes par des poudres de TiO_2 sous irradiation UV. Le mécanisme repose principalement sur les ROS photo-générées qui attaquent les lipopolysaccharides de la paroi cellulaire (bactéries Gram−) ou le peptidoglycane (bactéries Gram+), provoquant la lyse cellulaire. L'activité a été démontrée contre un large

spectre incluant bactéries Gram+ et Gram−, champignons, virus et protozoaires (McLachlan, 2010).

Contrairement au ZnO, le TiO_2 est pratiquement inactif en conditions obscures. Des taux d'inhibition de 90–98 % sont couramment rapportés contre E. coli et S. aureus sous irradiation UVA de 30–120 minutes. La biocompatibilité excellente du TiO_2 (approuvé par la FDA comme additif alimentaire) en fait un candidat privilégié pour les revêtements d'implants médicaux et les surfaces hospitalières auto-stérilisantes, applications développées en collaboration avec TOTO Ltd au Japon (Fujishima A. R., 2000).

I.5.6. Propriétés Photocatalytiques du TiO_2

Depuis la démonstration fondatrice de (Fujishima, 1972), le TiO_2 est devenu le photocatalyseur de référence en raison de sa grande stabilité photochimique, de sa non-toxicité, de son faible coût et de son pouvoir oxydant élevé. Sous irradiation UV, l'excitation interbande génère des paires e^-/h^+ ; les radicaux hydroxyles •OH (produits par oxydation de H_2O par les trous) et les anions superoxyde $O_2^{\bullet -}$ (produits par réduction de O_2 par les électrons) assurent la minéralisation complète des polluants organiques en CO_2 et H_2O (Bogdan, 2015) (McLachlan, 2010).

L'avantage majeur du TiO_2 sur le ZnO est sa remarquable stabilité photochimique en milieu aqueux : il ne subit aucune photocorrosion significative sous irradiation UV prolongée. La référence commerciale Degussa P25 (80 % anatase / 20 % rutile) présente des performances optimisées grâce au transfert de charge entre les deux phases, qui réduit la recombinaison des porteurs (McLachlan, 2010). Son principal inconvénient est la nécessité d'une irradiation UV ($\lambda < 390$ nm), qui ne représente que ~5 % du spectre solaire, limitant son efficacité sous lumière naturelle.

I.5.7. Applications du TiO_2

Grâce aux propriétés optiques et chimiques détaillées précédemment, le dioxyde de titane (TiO_2) a su s'imposer dans une multitude de secteurs industriels et technologiques. Historiquement exploité de manière massive comme pigment blanc opacifiant dans les peintures, les plastiques et le papier, son champ d'application s'est considérablement élargi. Aujourd'hui, dans le domaine de l'ingénierie environnementale et de la construction, le TiO_2 est le composant essentiel des réacteurs de traitement des effluents industriels et des revêtements pour vitrages architecturaux (verres autonettoyants). Le secteur de l'énergie

l'exploite activement comme élément constitutif des photoanodes dans les cellules photovoltaïques (DSSC) et comme matériau d'électrode pour les batteries Lithium-ion. Enfin, l'industrie biomédicale et pharmaceutique le valorise sous forme de revêtements de stérilisation pour les infrastructures hospitalières, de traitements pour implants orthopédiques, ainsi que comme filtre de protection dans les écrans solaires (Nakata, 2012).

1.6. Dopage de la couche mince TiO_2 /ZnO

L'élaboration d'une couche mince associant l'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO_2) a pour but de combiner les propriétés complémentaires des deux semi-conducteurs au sein d'une même architecture bicouche. Le ZnO se distingue par une mobilité électronique élevée et une bonne réponse spectrale, mais reste limité par une photocorrosion rapide en milieu aqueux. Le TiO_2, à l'inverse, offre une stabilité chimique remarquable et une excellente résistance à la corrosion. La jonction formée entre les deux oxydes favorise une séparation efficace des paires électron-trou photogénérées à l'interface, réduisant leur recombinaison et prolongeant leur durée de vie, ce qui améliore notablement les performances du système par rapport aux oxydes pris isolément (Ghamarpoor, 2024; Widyastuti, 2023).

Avant de développer les types de dopage possibles dans la bicouche TiO_2/ZnO, il est utile de rappeler que les deux oxydes qui la constituent sont naturellement des semi-conducteurs de type n, en raison d'un écart par rapport à la stœchiométrie lié à la présence de défauts intrinsèques ponctuels. Dans le ZnO, ces défauts sont les lacunes d'oxygène (V_O) et les atomes de zinc en position interstitielle (Zn_i), qui agissent comme donneurs peu profonds et confèrent au matériau sa conductivité n native (Janotti A. &., 2009). Dans le TiO_2, les défauts dominants sont les lacunes d'oxygène (V_O) et les atomes de titane en position interstitielle (Ti_i), qui génèrent des états donneurs proches de la bande de conduction (Diebold, 2003). On distingue ainsi deux types de défauts dans ces deux oxydes : les lacunes (atomes manquants dans le réseau) et les positions interstitielles (atomes positionnés dans les espaces vides du réseau cristallin). La présence de ces défauts conduit à la formation de niveaux d'énergie dans la bande interdite, plus ou moins profonds, pouvant favoriser la conductivité de type n si ces niveaux sont proches de la bande de conduction, ou de type p s'ils sont proches de la bande de valence (Janotti A. &., 2009; Diebold, 2003).

Le dopage est l'action d'incorporer des impuretés (dopants) dans le réseau cristallin d'une substance pure, en quantités contrôlées, afin de modifier ses propriétés optiques,

électriques et photocatalytiques. Ces atomes étrangers prennent des positions de substitution ou des positions interstitielles selon leur rayon atomique et leurs propriétés chimiques par rapport à l'atome hôte, créant ainsi des trous ou des électrons supplémentaires dans le réseau (Özgür, 2005; Diebold, 2003). Le dopage de la couche mince TiO_2/ZnO poursuit ainsi un objectif complémentaire à celui de l'hétérojonction : en introduisant des niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande interdite et en agissant sur la concentration des porteurs de charge et la densité de défauts, il permet d'optimiser la séparation des charges à l'interface, de moduler la conductivité électrique et d'accroître la réactivité de surface du matériau. L'objectif final est d'obtenir un système multifonctionnel aux performances photocatalytiques et antibactériennes renforcées, mieux adapté aux applications visées que les oxydes purs ou non dopés (Ghamarpoor, 2024; Vallejo W. C.-U., 2023).

I.6.1. Historique de couche mince TiO_2/ZnO dopé

La section suivante présente un bilan et une revue des connaissances scientifiques sur les couches minces hétérostructurées TiO_2/ZnO dopées. L'association de ces deux semi-conducteurs à large bande interdite constitue une stratégie efficace pour surmonter leurs limitations respectives : la photocorrosion du ZnO en milieu aqueux et l'absorption exclusivement UV du TiO_2 pur. Le dopage par des métaux de transition notamment le manganèse (Mn), le cuivre (Cu) ou l'argent (Ag) permet d'étendre l'absorption optique vers le spectre visible et d'améliorer significativement les performances photocatalytiques et antibactériennes de ces empilements.

En 2005, Mane, Lee, Pathan et Han ont réalisé pour la première fois des films nanocrystallins TiO_2/ZnO par un procédé de dépôt couche par couche (layer-by-layer, LbL) sur substrat de verre ITO. Leurs travaux ont démontré que la structure TiO_2/ZnO présentait une surface superhydrophile, et que le dépôt de ZnO sur TiO_2 permettait de moduler les propriétés de surface. L'épaisseur totale du film composite était de 1,418 µm et la structure a été appliquée aux cellules solaires à colorant (DSSC) (Mane, 2005) .

En 2012, des films minces nanostructurés de ZnO dopé Mn (0, 1, 3 et 5 % at.) déposé par spray pyrolyse ultrasonique à une température de substrat de 350 °C. Les analyses DRX ont montré que les paramètres de maille calculés pour le ZnO:Mn étaient légèrement plus grands que ceux du ZnO pur, indiquant la substitution du Mn dans le réseau ZnO. La spectroscopie Raman a révélé l'apparition d'un pic supplémentaire vers 524 cm^{-1} attribué à

l'incorporation du Mn. Cette étude a fourni une caractérisation structurale et optique approfondie des films Mn:ZnO élaborés par cette méthode chimique douce (Baghdad, 2012).

En 2015, des films composites TiO_2/ZnO purs et en différents ratios préparé par voie sol-gel et dip-coating sur substrat de quartz. Des agents porogènes (PEG 2000 et Pluronic F127) ont été ajoutés aux solutions précurseurs pour créer une porosité contrôlée. Les résultats ont montré que les films ZnO/TiO_2 avec un ratio initial 1:1 et 2:1 présentaient une structure amorphe, et que la cristallinité de l'ensemble des films augmentait après modification. L'activité photocatalytique De-NOx des films composites poreux modifiés au Pluronic était supérieure à celle des films purs de ZnO et de TiO_2, démontrant l'effet synergique de l'hétérojonction ZnO/TiO_2 pour l'oxydation photocatalytique des polluants gazeux (Todorova, 2015).

En 2019, Vallejo, Cantillo et Díaz-Uribe ont étudié la chimie de surface des films minces TiO_2-ZnO dopés à l'argent (Ag), élaborés par procédé sol-gel sur substrat de verre Corning. La composition optimale correspondait à des films $(TiO_2)_{0,95}$-$(ZnO)_{0,05}$ dopés à 2 mol% d'Ag. Les spectres XPS de profil en profondeur ont révélé la formation d'états d'oxydation Ti^{2+} et Ti^{3+} sous bombardement ionique Ar^+. L'activité photocatalytique sous irradiation UV a été évaluée par la dégradation du bleu de méthylène en solution aqueuse, la meilleure réponse ayant été obtenue pour ce film composite dopé Ag, confirmant le rôle de l'Ag comme piège à électrons réduisant la recombinaison des paires électron-trou (Vallejo W. C.-U., 2019).

En 2020, des films minces de ZnO dopé Ag (1, 3 et 5 % wt.) synthétisé par sol-gel . L'analyse optique a montré que le dopage à l'Ag réduisait le gap optique du ZnO et activait la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sous irradiation visible. Les films dopés ont présenté une meilleure constante cinétique apparente k_ap que le ZnO pur sous lumière visible, la valeur augmentant avec la teneur en Ag (Vallejo W. D.-U., 2020).

En 2021, des films nanocomposites TiO_2/ZnO à vacances d'oxygène en surface élaboré par pulvérisation cathodique magnétron. En contrôlant le rapport O_2/Ar lors du dépôt de la couche de TiO_2 externe, ils ont pu réguler la morphologie, l'épaisseur, la composition chimique et la structure cristalline des films. La meilleure hétérostructure, obtenue avec un rapport O_2/Ar de 10:35, a dégradé 88 % de la Rhodamine B en 90 min et 90,8 % en 120 min

sous irradiation UV, grâce à la séparation accélérée des porteurs de charge photogénérés à l'interface ZnO/TiO_2 et à la grande surface active conférée par les vacances d'oxygène (Ma, 2021).

En 2023, des films minces de ZnO dopé Mn (1, 3 et 5 % wt.) préparé par sol-gel . L'incorporation du Mn dans la matrice ZnO a permis de réduire le gap optique de 3,11 eV (ZnO pur) à 2,62 eV (Mn 5 %), soit une réduction de 16 %, attribuée aux transitions d-d du Mn^{2+} et à l'augmentation de la concentration en lacunes d'oxygène. Sous irradiation visible (LED blanc froid, 17 W), le film Mn (5 %) : ZnO a présenté la meilleure constante cinétique k = 2,9 × 10^{-3} min^{-1} et une dégradation de 32,6 % du bleu de méthylène après 120 min, alors que le ZnO pur restait inactif dans ces conditions. Les films ont conservé 68 % de leur efficacité initiale après 5 cycles consécutifs (Vallejo, 2023).

En 2023, des bicouches TiO_2/ZnO élaboré par pulvérisation cathodique magnétron suivie d'une oxydation thermique entre 400 et 550 °C. La sous-couche de ZnO a agi comme réservoir d'oxygène, améliorant la cristallinité du TiO_2 et inhibant la transition anatase → rutile. Les films oxydés à 550 °C ont présenté des taux d'inhibition de 97 % contre E. coli, 98 % contre S. aureus et 95 % contre C. albicans en seulement 30 min sous irradiation UVA, démontrant l'efficacité supérieure de l'architecture bicouche par rapport aux oxydes isolés (Widyastuti, 2023).

En 2025, des films minces de ZnO co-dopés Cu-Mn (1 % Cu + 8 % Mn) déposé par spin-coating sur substrat de verre et les ont recuits à 500 °C. L'incorporation des deux dopants a réduit le gap optique et introduit des niveaux d'énergie intermédiaires dans la structure de bande, facilitant la séparation des charges et supprimant la recombinaison électron-trou. Sous irradiation visible, les films co-dopés ont présenté une activité photocatalytique supérieure, avec des efficacités de dégradation dépassant 94 % en 120 min pour quatre colorants organiques testés (méthyl orange, vert malachite, bleu de méthylène et rouge Congo), et une bonne stabilité après cycles répétés (Islam, 2025).

En 2025, des revêtements composites TiO_2-ZnO élaboré par spray pyrolyse et en ont étudié les propriétés microstructurales, de nanoindentation et optiques. La DRX a confirmé la coexistence des phases TiO_2 et ZnO dans le composite. Les analyses par MEB ont révélé une morphologie de surface uniforme et dense. Les mesures de nanoindentation ont montré une amélioration significative de la dureté par rapport au TiO_2 pur. L'analyse UV-visible a

confirmé une forte absorption dans le spectre visible, ouvrant des perspectives prometteuses pour la photocatalyse et la conversion d'énergie solaire (Kammoun, 2025).

I.7.Conclusion

L'analyse bibliographique menée dans ce chapitre a permis de mettre en évidence la complémentarité du ZnO et du TiO_2 : le premier se distingue par sa forte mobilité électronique et son activité antibactérienne intrinsèque, mais souffre de photocorrosion en milieu aqueux ; le second offre une stabilité chimique remarquable mais présente une recombinaison rapide des paires électron-trou. Il ressort de cet état de l'art que leur association en hétérojonction bicouche, couplée à un dopage au manganèse, constitue une stratégie efficace pour surmonter ces limitations et améliorer simultanément les performances photocatalytiques et antibactériennes du système. Ces conclusions motivent directement les choix expérimentaux qui seront développés dans le chapitre suivant.

Chapitre II :
Procédures expérimentales

II. Introduction

Après avoir présenté dans le chapitre précédent les notions fondamentales relatives aux couches minces, aux semi-conducteurs et aux propriétés de l'oxyde de zinc et du dioxyde de titane, ce deuxième chapitre est consacré à la description de la partie expérimentale de notre travail. Il détaille l'ensemble du protocole suivi pour l'élaboration et la caractérisation de nos couches minces TiO_2/ZnO dopées au manganèse.

Dans une première partie, nous décrivons les étapes de préparation des substrats choix, découpe et nettoyage ainsi que la procédure d'élaboration des dépôts par évaporation thermique sous vide, suivie du traitement thermique de recuit destiné à améliorer la cristallinité des couches. Dans une seconde partie, nous présentons les différentes techniques de caractérisation mises en œuvre pour étudier les propriétés de nos échantillons : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'analyse structurale, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM) pour l'étude morphologique, la profilométrie au contact pour la mesure d'épaisseur et de rugosité, la spectrophotométrie UV-Visible pour la détermination des propriétés optiques et de l'énergie du gap. Enfin, nous exposons les protocoles d'évaluation des performances photocatalytiques par dégradation du bleu de méthylène et de l'activité antibactérienne par la méthode de diffusion. L'ensemble de ces manipulations et mesures a été réalisé au sein de plusieurs établissements de recherche, notamment le Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) d'Alger ,Centre de recherche pharmaceutique de Constantine (CRSP) et l'Université de Skikda.

II.1. Préparation des substrats

II.1.1. Choix du substrat

Le choix du substrat est une étape déterminante dans l'élaboration des couches minces, car il conditionne directement la qualité du dépôt et la fiabilité des caractérisations ultérieures. Dans le cadre de ce travail, le verre ordinaire a été retenu comme substrat. Ce choix est fortement influencé par ses propriétés naturelles particulièrement adaptées à notre étude : c'est un matériau solide, amorphe, isolant, transparent dans le domaine visible et chimiquement inerte dans les conditions de dépôt. Sa transparence optique permettra notamment la caractérisation des propriétés optiques des couches déposées par spectrophotométrie UV-Visible, tandis que son caractère amorphe évitera toute influence cristallographique parasite sur les analyses structurales par diffraction des rayons X (DRX). Il sera donc possible de déterminer les différentes propriétés structurales, optiques et morphologiques des couches

déposées (voir Figure II-1).



Figure II-1 : Photographie de substrat en verre

Les substrats utilisés dans ce travail sont des lamelles de verre ordinaire de forme rectangulaire, découpées aux dimensions 2,5 x 1 cm et épaisseur d'un 1 mm.

II.1.2. Nettoyage des substrats

La propreté des substrats est une condition indispensable à l'obtention de couches minces homogènes et bien adhérentes. En effet, toute contamination de surface poussières, graisses ou traces organiques peut induire des défauts d'adhérence, des inhomogénéités d'épaisseur et des artefacts lors des mesures de caractérisation. Le protocole de nettoyage adopté dans ce travail comprend les étapes suivantes :

- Les lamelles sont d'abord plongées dans un bain d'acétone et soumises aux ultrasons pendant 5 minutes, afin d'éliminer les résidus organiques et les traces de graisse.
- Elles sont ensuite transférées dans un bain d'alcool éthylique sous ultrasons pendant 5 minutes supplémentaires, pour dissoudre les dernières impuretés et résidus d'acétone (voir Figure II-2).
- Enfin, les substrats sont séchés soigneusement à l'aide d'un papier à fibres non pelucheux, afin d'éviter tout résidu susceptible de contaminer la surface avant le dépôt.



Figure II-2 : Bain ultrason

À l'issue de cette étape de nettoyage, la manipulation des substrats exige une grande rigueur. Afin de prévenir toute contamination organique des surfaces, il est formellement interdit de les toucher à mains nues.

II.2. Élaboration des dépôts par évaporation thermique sous vide

II.2.1. Préparation de la charge à déposer

Avant d'entamer la procédure de dépôt, la chambre, le porte-substrat et les creusets en tungstène sont soigneusement nettoyés. La couche mince TiO_2:Mn/ZnO est élaborée en deux étapes successives d'évaporation. Dans un premier temps, la première couche de ZnO est déposée seule sur le substrat. Dans un second temps, la deuxième couche constituée d'un mélange de TiO_2 et de Mn est déposée sur la première. Les masses des différentes poudres sont pesées avec précision à l'aide d'une balance électronique de haute sensibilité, puis soigneusement étalées dans le creuset en tungstène sur toute sa surface, afin d'éviter toute agrégation susceptible de perturber l'homogénéité du dépôt.

II.2.2. Procédure de dépôt

L'évaporation thermique sous vide a été réalisée dans un dispositif monté localement au CDTA (voir Figure II-3). Ce dispositif dispose d'une enceinte cylindrique en verre pyrex fermée hermétiquement par le haut par une flasque en acier. Il est équipé d'un groupe de pompage à deux étages : une pompe à palettes pour le vide primaire et une pompe à diffusion d'huile pour le vide secondaire. Les matériaux à déposer sont placés dans un creuset en tungstène relié à deux électrodes alimentées par un transformateur.

La procédure de dépôt se déroule selon les étapes suivantes :

- La poudre à déposer est étalée soigneusement dans le creuset en tungstène sur toute sa surface afin d'éviter l'agrégation.
- Les substrats de verre préalablement nettoyés sont délicatement placés sur le porte-substrat sans les toucher à la main, afin de préserver la propreté de leur surface.
- L'enceinte est hermétiquement fermée. La pompe à palettes est alors actionnée pour créer le vide primaire, tandis que le corps de la chambre est simultanément refroidi par un circuit d'eau et que l'huile de la pompe à diffusion est mise en chauffe.
- Lorsque la pression à l'intérieur de l'enceinte atteint 1,5 à 2 × 10^{-2} mbar, la pompe à diffusion d'huile est actionnée et maintenue en fonctionnement jusqu'à l'obtention d'un vide secondaire de 2,5 × 10^{-5} mbar, pression à partir de laquelle le dépôt peut être effectué dans de bonnes conditions.
- Le générateur est alors mis sous tension et le courant augmenté progressivement jusqu'à provoquer l'évaporation flash de la poudre à vide de travail égal 3,5 × 10^{-4} mBar, qui se produit en 20 à 30 secondes selon la nature du matériau, permettant ainsi la condensation du matériau évaporé sur les substrats.

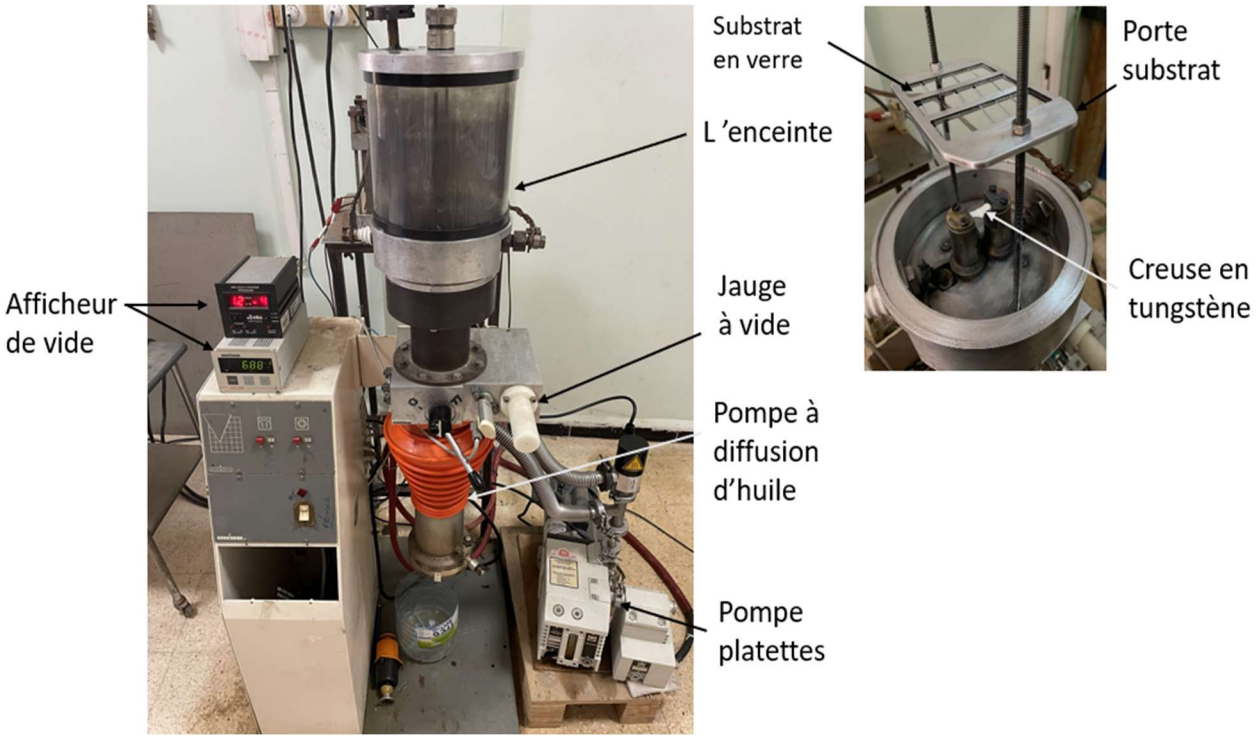


Figure II-3 : Image d'évaporation sous vide

Ce mode de dépôt rapide dit dépôt flash est intentionnel : il permet d'éviter toute dispersion ou fractionnement du mélange. En effet, les oxydes étant plus volatils que les métaux, ils se vaporisent plus rapidement et un dépôt prolongé risquerait d'induire une inhomogénéité de composition dans la couche.

II.3. Traitement thermique

À l'issue du dépôt, les couches minces obtenues présentent généralement une structure amorphe ou peu cristallisée en raison de la rapidité du processus de condensation. Un traitement thermique par recuit est alors effectué dans le but d'obtenir une structure cristalline bien définie, d'améliorer la cristallinité, de réduire la densité des défauts ponctuels et d'activer l'incorporation du Mn dans le réseau cristallin du TiO_2.

Le recuit se déroule en trois étapes fondamentales (voir Figure II.4 — cycle thermique du recuit) :

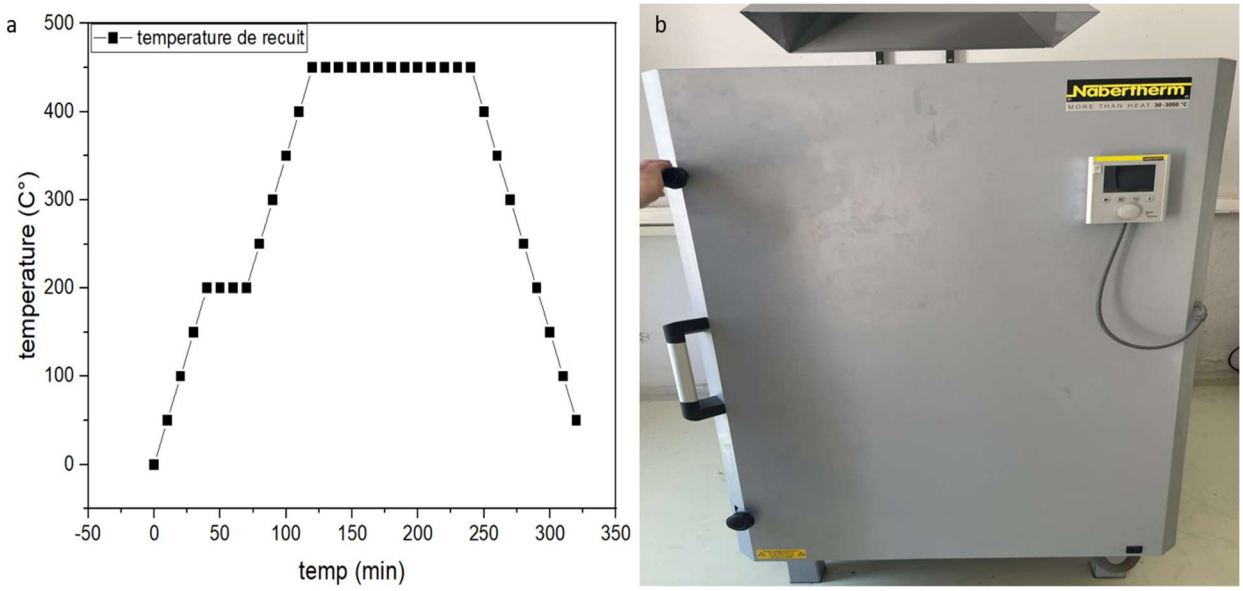


Figure II-4 : (a) Cycle thermique du recuit (b) image de four

Phase de montée en température : les substrats sont introduits dans un four et chauffés à une vitesse contrôlée de 5 °C par minute jusqu'à la température de recuit fixée à 450 °C. Cette vitesse de montée lente est choisie délibérément pour éviter les chocs thermiques susceptibles de provoquer la délamination des couches ou la fissuration des substrats en verre.

Phase de maintien : la température de 450 °C est maintenue pendant une durée de 2h afin d'assurer une distribution homogène de la température dans l'ensemble des couches et de permettre la recristallisation complète des deux oxydes.

Phase de refroidissement : le refroidissement est effectué lentement et de manière contrôlée jusqu'au retour à la température ambiante, afin de prévenir l'apparition de contraintes résiduelles dans les films.

II.4. Techniques des caractérisations

II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique de référence pour la caractérisation structurale des matériaux cristallins. Elle permet de déterminer la nature des phases cristallographiques présentes, les paramètres de maille, la taille des cristallites et les contraintes résiduelles dans la couche mince.

Pour la diffraction des rayons X, nous avons utilisé le diffractomètre PANalytical Empyrean installé au USHB (voir Figure II-5). Il est équipé d'un détecteur linéaire Lynxeye et d'une cathode en cuivre (λ~Cu-Kα = 1,5406 Å). Les diagrammes de diffraction ont été

obtenus dans une plage angulaire de 20° à 80° en 2θ. La configuration θ–2θ a été adoptée pour caractériser nos échantillons : la source de rayons X est fixe, tandis que le détecteur et le porte-substrat sont mobiles, le détecteur devant tourner d'un angle 2θ afin de recueillir le rayonnement diffracté de l'échantillon avec un angle d'émergence θ identique à l'angle d'incidence.



;

Figure II-5 : Image de DRX

À partir des diagrammes DRX obtenus, les paramètres structuraux suivants seront extraits :

La taille des cristallites D est calculée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction en utilisant la formule de Scherrer (Patterson, 1939):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad \text{(II.1)}$$

Avec :

K : facteur de forme de Scherrer (K = 0,9)

λ : longueur d'onde des rayons X (λ = 1,5406 Å)

β : largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (en radians)

θ : angle de Bragg

Les paramètres de maille a et c de la structure hexagonale wurtzite du ZnO sont calculés à partir de la loi de Bragg et de la relation inter-réticulaire (Cullity, 2001):

$$\frac{1}{d_{hkL}^2} = \frac{4}{3} \times \frac{h^2+hk+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad \text{(II.2)}$$

Les contraintes résiduelles ε et les dislocations ρ dans les couches sont également estimées à partir des paramètres de maille calculés par comparaison aux valeurs de référence de la carte JCPDS correspondante.

II.4.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie permettant l'observation de la topographie et de la morphologie des surfaces avec une résolution bien supérieure à celle de la microscopie optique conventionnelle. Elle fournit des informations précieuses sur la morphologie des grains, la rugosité de surface, l'homogénéité du dépôt et la composition chimique élémentaire (par couplage EDX).

Pour la microscopie électronique à balayage, nous avons utilisé un MEB Thermosolution Axia installé USHB (voir Figure II-6). C'est un instrument entièrement numérique qui peut visualiser des échantillons par imagerie électronique secondaire (SEI) et imagerie électronique rétrodiffusée (BEI), à vide poussé ou à vide faible. Le détecteur utilisé est un détecteur Everhart-Thornley. Le voltage d'accélération utilisé est de 20 kV. Les images numériques produites par cet instrument contiennent des fichiers d'informations détaillées avec tous les paramètres opérationnels associés.

Cette technique nous permettra d'observer la morphologie de surface de la bicouche TiO_2:Mn/ZnO avant et après recuit, d'évaluer l'homogénéité du dépôt et de vérifier l'absence de fissures ou de délaminations induites par le traitement thermique.

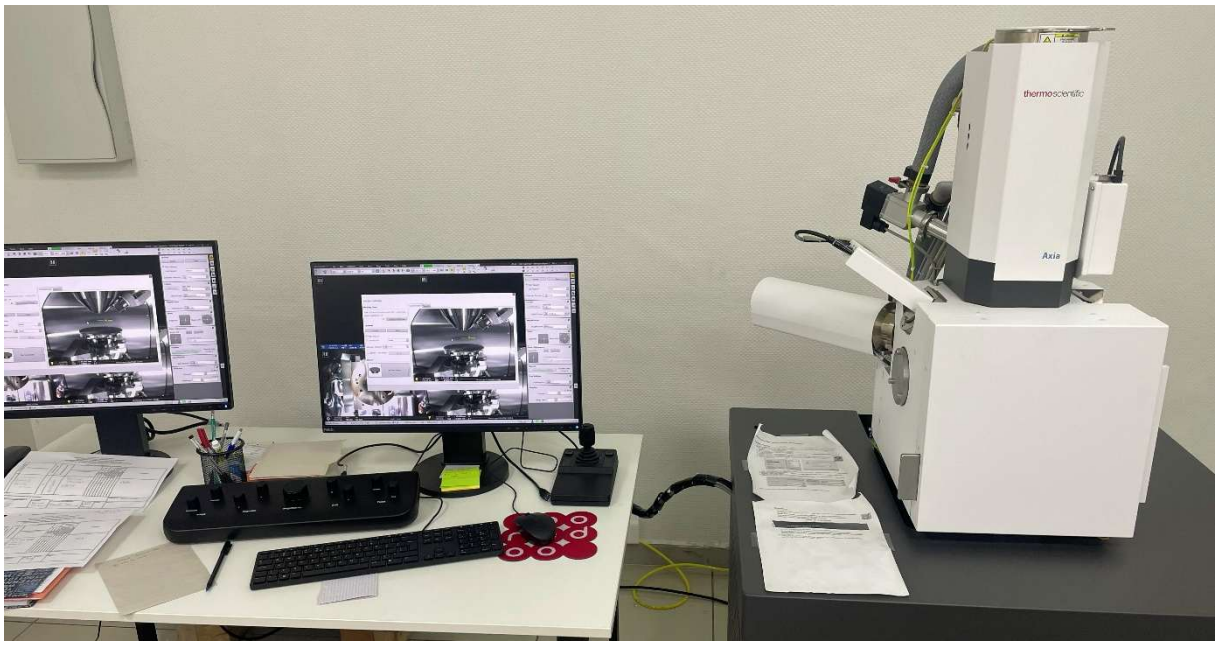


Figure II-6 :Image de MEB

II.4.3. Microscope a force atomique

La microscopie à force atomique est une technique de caractérisation de surface, elle permet de déterminer principalement la topographie de la surface notamment la rugosité par le biais d'un microscope à champs proche, ce type de microscopie repose essentiellement sur l'analyse d'un objet point par point au moyen d'un balayage via une sonde locale en mesurant les différentes forces d'interaction entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un micro-levier flexible (cantilever) et les atomes de la surface d'un matériau. Le microscope à force atomique permet donc de balayer la surface d'un échantillon grâce à une pointe très fine, positionnée à l'extrémité libre d'un micro-levier flexible, pouvant se déplacer dans toutes les directions de l'espace, grâce à un tube piézoélectrique (Giessibl, 2003) (schématisé en Figure II-7).

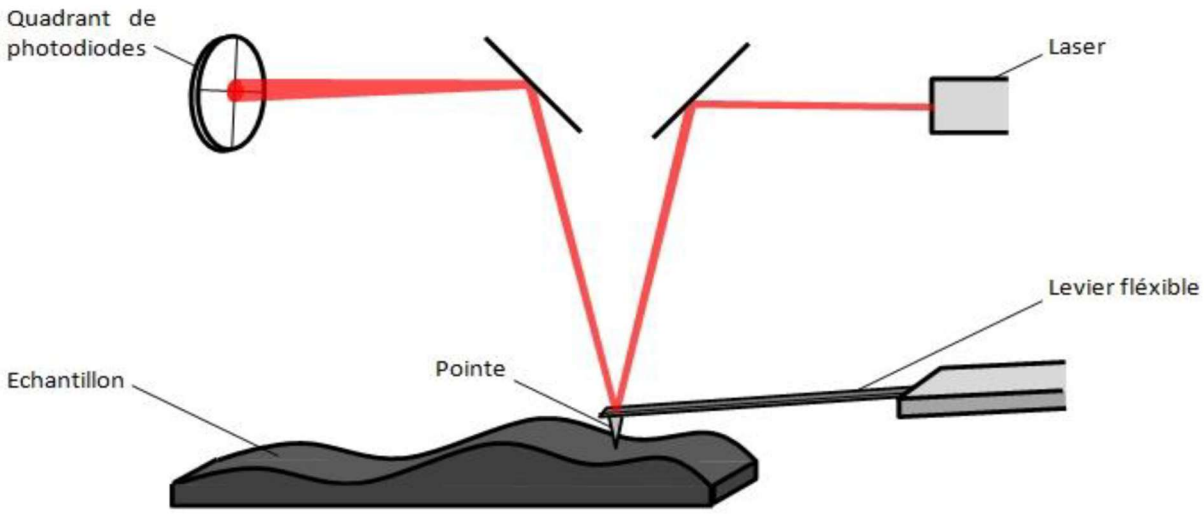


Figure II-7 : Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique (AFM).

L'analyse de la topographie de surface et la mesure de la rugosité nanométrique de nos couches minces ont été effectuées par microscopie à force atomique (AFM). Pour notre expérimentation, nous avons utilisé un microscope de type Asylum Reseach MFP 3D disponible au laboratoire de chimie ingénieries moléculaire et nanostructure à l'université de Sétif 1(voir Figure II-8), Les acquisitions ont été réalisées principalement en mode contact intermittent (Tapping Mode), afin de cartographier avec précision le relief de la surface tout en préservant l'intégrité des couches de ZnO et TiO_2:Mn. Ce mode opératoire nous a permis d'extraire des paramètres statistiques essentiels, tels que la rugosité moyenne (Ra) et la rugosité quadratique (RMS), ainsi que des images en trois dimensions mettant en évidence l'organisation granulaire et l'homogénéité de nos dépôts.



Figure II-8 :Image de l'appareil AFM

II.4.4. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie qui se base sur la projection de photons dont les longueurs d'onde couvrent trois domaines spectraux distincts : l'ultraviolet (100 nm – 400 nm), le visible (400 nm – 800 nm) et le proche infrarouge (800 nm – 1400 nm). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Cette méthode fait partie des spectroscopies électroniques et constitue l'une des techniques les plus répandues pour la caractérisation des propriétés optiques des couches minces semi-conductrices (Douglas A. Skoog, 2007).

L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-Visible est appelé spectrophotomètre UV-Visible. Il mesure l'intensité de la lumière I passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière I_0 passant dans un échantillon de référence (substrat en verre seul) placé dans une cuve identique. Le rapport I/I_0, appelé transmittance T, est habituellement exprimé en pourcentage (%). L'absorbance A est ensuite déduite de la transmittance selon la relation (Douglas A. Skoog, 2007):

$$A = -log(T) \qquad \text{(II.3)}$$

Lorsqu'un rayon de lumière monochromatique tombe perpendiculairement à la surface d'un échantillon semiconducteur, une partie est réfléchie (R), une partie est transmise (T) et

une partie est absorbée (A), ces trois grandeurs étant liées par la relation de conservation (Heavens, 1991):

$$R + A + T = 1 \qquad \text{(II.4)}$$

Dans ce travail, les mesures de transmittance optique ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre SPECORD 50 PLUS (Analytik Jena) (voir Figure II-9), un système à double faisceau installé au Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) d'Alger, fonctionnant sur une large gamme spectrale de 190 nm à 1100 nm. Deux mesures successives ont été effectuées pour chaque échantillon : une première avec le seul substrat en verre servant de référence, et une seconde avec l'échantillon complet (substrat + couche mince), afin de s'affranchir de l'absorption propre du substrat.

À partir des données de transmittance recueillies, les constantes optiques des couches minces indice de réfraction n, coefficient d'extinction k et épaisseur d ont été déterminées en appliquant l'algorithme d'optimisation PSO (Particle Swarm Optimization) (Kennedy, 1995). L'objectif de cet algorithme est de minimiser l'erreur quadratique moyenne (Root Mean Square Error, RMSE) entre la transmittance mesurée expérimentalement et celle estimée par le modèle analytique, permettant ainsi une extraction précise et simultanée de l'ensemble des paramètres optiques.

II.4.4.1. Détermination de l'énergie du gap optique — Méthode de Tauc

L'énergie du gap optique Eg constitue l'un des paramètres fondamentaux caractérisant les propriétés semi-conductrices des couches minces de la couche mince TiO_2:Mn /ZnO. Elle est déterminée à partir des spectres de transmittance UV-Visible en utilisant la méthode de (Tauc, 1966), applicable aux semiconducteurs à transitions directes tels que le ZnO (gap direct) et le TiO_2 anatase (gap indirect).

Le coefficient d'absorption α est d'abord calculé à partir de la transmittance mesurée par la loi de Lambert-Beer (Tauc, 1966):

$$\alpha = -\frac{1}{d} ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{1}{d} ln(T) \qquad \text{(II.5)}$$

où d est l'épaisseur de la couche mince déterminée par profilométrie.

Pour un semiconducteur à gap direct (cas du ZnO), la relation de Tauc s'exprime sous la forme (Settara, 2024):

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - Eg) \qquad \text{(II.6)}$$

Pour un semiconducteur à gap indirect (cas du TiO_2 anatase), la relation devient :

$$(ah\nu)^{1/2} = A(h\nu - Eg) \qquad \text{(II.7)}$$

Avec :

α : coefficient d'absorption (cm^{-1})

h : constante de Planck ($6{,}626 \times 10^{-34}$ J·s)

ν : fréquence du rayonnement incident (Hz)

hν : énergie du photon incident (eV)

A : constante dépendant des propriétés de la bande de transition du matériau

Eg : énergie du gap optique (eV)

La valeur de Eg est extraite graphiquement en traçant $(\alpha h\nu)^2$ (gap direct) ou $(\alpha h\nu)^{1/2}$ (gap indirect) en fonction de hν, puis en prolongeant la partie linéaire de la courbe obtenue jusqu'à l'axe des abscisses. L'intersection de cette droite extrapolée avec l'axe hν donne directement la valeur de l'énergie du gap optique. Cette approche permet d'évaluer quantitativement l'influence du dopage au Mn et de l'architecture couche mince TiO_2/ZnO sur les propriétés semi-conductrices de nos échantillons (Tauc, 1966).



Figure II-9 :Dispositif de spectrométrie d'absorption SPECORD 50 PLUS

II.5. Photocatalyse

L'évaluation de l'activité photocatalytique des couches minces TiO_2:Mn/ZnO a été réalisée en suivant la cinétique de dégradation du bleu de méthylène (MB) sous irradiation UV (voir Figure II-10). Le bleu de méthylène est un colorant organique cationique couramment utilisé comme molécule modèle dans les études de photocatalyse, en raison de sa forte absorption caractéristique à 500 nm, aisément quantifiable par spectrophotométrie UV-Visible.

La procédure expérimentale adoptée est la suivante : chaque échantillon est placé au fond d'un bécher en verre contenant 50 ml d'une solution aqueuse de bleu de méthylène de concentration 5×10^{-6} M, la face active du film dirigée vers la solution. Avant toute irradiation, le système est maintenu à l'obscurité pendant 30 minutes afin d'établir l'équilibre d'adsorption-désorption entre la surface du photocatalyseur et les molécules de colorant, et de s'assurer que la diminution ultérieure de l'absorbance est bien attribuable à la photodégradation et non à une simple adsorption physique.

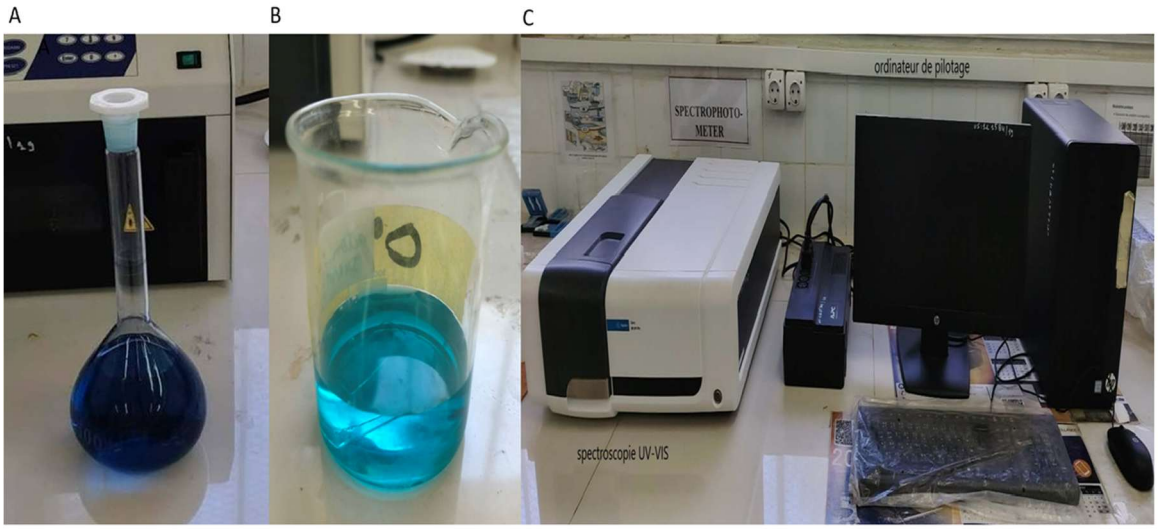


Figure II-10 :Image de (A) solution Blue Methylene (B) Bucher de test (solution et substrat) (C) spectroscopie UV-VIS et Ordinateur de pilotage

Une fois l'équilibre atteint, l'ensemble est introduit dans une enceinte de réticulation UV et soumis à une irradiation continue pendant 210 minutes à température ambiante (voir Figure II-11). À des intervalles réguliers de 30 minutes, un prélèvement de 2 ml de solution est effectué et analysé par spectrophotométrie UV-Visible afin de mesurer l'évolution de l'absorbance au pic caractéristique du bleu de méthylène. Les résultats sont représentés sous la forme du rapport normalisé A/A_0 en fonction du temps d'irradiation.



Figure II-11 : Lampe UV

L'efficacité de dégradation η (%) est calculée à chaque instant selon la relation (Hoffmann, 1995):

$$\eta\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad \text{(II.8)}$$

où A_0 est l'absorbance initiale mesurée avant irradiation (à t = 0) et A est l'absorbance mesurée à l'instant t. Cette relation traduit directement le pourcentage de molécules de bleu de méthylène dégradées par l'activité photocatalytique de la couche mince au cours du temps.

Au-delà du simple taux de dégradation global, une analyse cinétique approfondie a été conduite afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu. En photocatalyse hétérogène, lorsqu'une couche mince semi-conductrice absorbe un photon d'énergie supérieure ou égale à son gap, les paires électron-trou photogénérées réagissent avec les molécules d'eau et d'oxygène adsorbées en surface pour produire des espèces réactives de l'oxygène (ROS) — radicaux hydroxyle (•OH), superoxyde (O_2^-•) et peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) — qui minéralisent progressivement les molécules de colorant (Hoffmann, 1995). La vitesse de ce processus peut être modélisée selon deux approches cinétiques complémentaires.

II.5.1. Cinétique de pseudo-premier ordre (PFO)

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre repose sur l'hypothèse que la concentration en espèces radicalaires photogénérées demeure constante et élevée sous irradiation continue, de sorte que la vitesse de dégradation ne dépend que de la concentration résiduelle du colorant (Hoffmann, 1995). Ce modèle traduit un mécanisme essentiellement limité par la diffusion des molécules de colorant vers les sites actifs de surface. L'intégration de l'équation de vitesse conduit à l'expression suivante (Ho, 1999):

$$ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = k_1 \cdot t \quad \text{(II.9)}$$

La constante cinétique k_1 (min^{-1}) est déterminée par régression linéaire du tracé de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps t. Une valeur de k_1 élevée traduit une cinétique de dégradation rapide et donc une activité photocatalytique plus importante.

II.5.2. Cinétique de pseudo-second ordre (PSO)

Le modèle de pseudo-second ordre est introduit pour examiner la contribution des interactions de surface et des phénomènes de chimisorption dans le processus de dégradation (Vallejo W. C.-U., 2023). Afin de garantir la robustesse des résultats et de minimiser les biais numériques, deux formes linéarisées ont été évaluées simultanément :

Type 1 : issue directement de l'intégration de la loi de vitesse de second ordre, cette première forme s'exprime par (Vallejo W. C.-U., 2023) :

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} + k_2 \cdot t \qquad \text{(II.10)}$$

Le tracé de 1/A en fonction de t fournit une droite dont la pente est égale à k_2 et dont l'ordonnée à l'origine donne $1/A_0$. Cette forme est utilisée comme contre-vérification mathématique indépendante.

Type 2 : dérivée du formalisme classique de la capacité d'adsorption, cette seconde forme est exprimée par (Vallejo W. C.-U., 2023) :

$$\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{1}{A_e} \qquad \text{(II.11)}$$

où A_e est l'absorbance théorique à l'équilibre. Le tracé de t/A en fonction de t donne une droite de pente $1/A_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/(k_2 Ae^2)$, permettant d'extraire simultanément k_2 et A_e. Cette formulation est particulièrement privilégiée dans la littérature car elle minimise la dispersion statistique aux temps d'irradiation longs.

La confrontation des deux formes linéarisées constitue une approche rigoureuse et complémentaire : les différents agencements mathématiques modifient la pondération des erreurs expérimentales sur le calcul des constantes cinétiques k_1 et k_2, permettant ainsi d'identifier le modèle le plus représentatif du mécanisme de dégradation réellement mis en œuvre dans nos couches minces.

II.6. Méthodologie des tests antibactériens par la méthode de diffusion

II.6.1. Sélection et pertinence des souches microbiennes

L'évaluation de l'efficacité biologique de nos bicouches TiO_2:Mn/ZnO repose sur deux souches bactériennes de référence, sélectionnées pour leur représentativité des risques infectieux et leur diversité structurelle de paroi cellulaire. Le panel comprend une bactérie à Gram négatif, *Escherichia coli*, dont la membrane externe lipopolysaccharidique constitue une barrière de perméabilité sélective vis-à-vis des agents oxydants, et une bactérie à Gram positif, *Staphylococcus aureus*, dont l'épaisse paroi de peptidoglycane offre une résistance mécanique différente aux espèces réactives de l'oxygène (ROS) générées par le photocatalyseur. Le choix de ces deux souches permet ainsi d'évaluer l'efficacité

antibactérienne à large spectre de nos couches minces en couvrant les deux grandes catégories microbiologiques (Sirelkhatim, 2015; Widyastuti, 2023).

II.6.2. Préparation de la suspension bactérienne et standardisation

La rigueur du test de diffusion nécessite une charge microbienne initiale parfaitement calibrée. Pour ce faire, des colonies isolées, issues d'une culture de 18 à 24 heures, sont prélevées et mises en suspension dans une solution saline stérile de NaCl à 0,9 %. La densité optique de cet inoculum est rigoureusement ajustée par spectrophotométrie ou par comparaison visuelle pour correspondre à l'indice 0,5 de l'échelle de McFarland. Cette procédure permet de garantir une concentration bactérienne standardisée d'environ 10^8 UFC/mL, assurant ainsi la reproductibilité des essais sur l'ensemble des souches testées

II.6.3. Procédure d'ensemencement du milieu solide

Le support de croissance utilisé pour cette expérimentation est la gélose nutritive, préalablement coulée en boîtes de Pétri stériles. L'ensemencement est réalisé selon la technique de l'écouvillonnage afin d'obtenir une nappe bactérienne uniforme, dite "en tapis". Un écouvillon stérile est imprégné de la suspension à 10^8 UFC/mL, puis appliqué par des stries serrées sur la totalité de la surface gélosée. Afin de maximiser l'homogénéité du dépôt et d'éviter toute zone de croissance irrégulière, la boîte subit deux rotations successives de 60° permettant de croiser les passages de l'écouvillon, avant d'être finalisée par un balayage circulaire du pourtour du milieu.

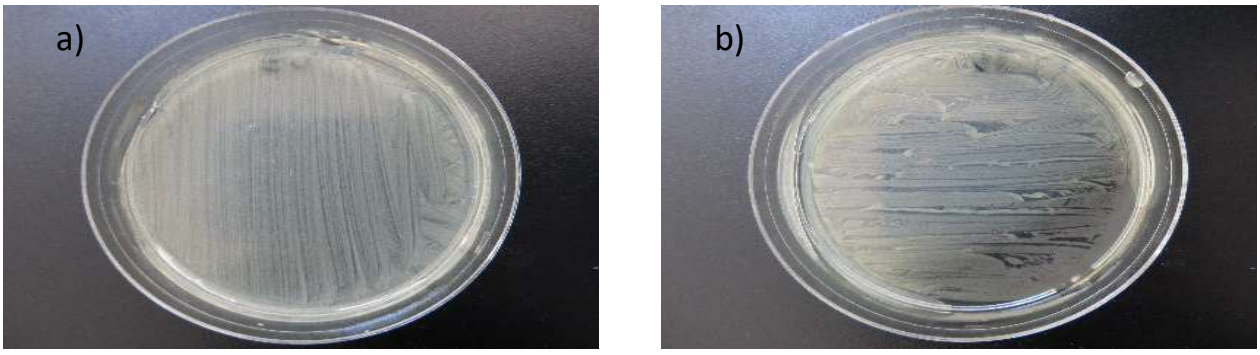


Figure II-12 : Croissance de bactérienne sélectionné (a) Escherichia coli (b) Staphylococcus aureus

II.6.4. Dépôt des échantillons et conditions d'incubation

Une fois la surface gélosée ensemencée, les échantillons de couches minces TiO_2:Mn/ZnO sont positionnés de manière aseptique à l'aide d'une pince stérile. Une attention particulière est accordée à l'orientation du matériau : la face portant le dépôt actif est impérativement placée en contact direct avec la gélose, afin de permettre l'interaction entre les principes actifs de surface et les micro-organismes ensemencés. Après une phase de pré-diffusion à température ambiante permettant de stabiliser les interfaces, les boîtes sont retournées et transférées à l'étuve. L'incubation est maintenue à une température constante de 37 °C pendant 18 heures, période après laquelle l'activité antibactérienne est évaluée par l'analyse visuelle et la mesure des éventuels halos d'inhibition de croissance.

L'activité antibactérienne est quantifiée par la mesure du diamètre de la zone d'inhibition formée autour de l'échantillon, exprimée en millimètres. L'absence de croissance bactérienne dans cette zone traduit l'action bactéricide ou bactériostatique des espèces réactives de l'oxygène (ROS) et des ions Zn^{2+} libérés par la couche active. Les résultats obtenus sur E. coli et S. aureus permettront de comparer l'efficacité antibactérienne de la couche mince TiO_2:Mn /ZnO pure et dopée, et d'évaluer l'effet synergique de l'hétérojonction sur l'activité biologique (Sirelkhatim, 2015; Widyastuti, 2023).

II.6.5. Dépôt des échantillons et conditions d'incubation

Une fois la surface gélosée ensemencée, les échantillons de couche mince TiO_2:Mn /ZnO sont positionnés de manière aseptique à l'aide d'une pince stérile. Une attention particulière est accordée à l'orientation du matériau : la face portant le dépôt actif est impérativement placée en contact direct avec la gélose, afin de permettre une interaction optimale entre les principes actifs de surface et les micro-organismes ensemencés. Cette disposition garantit que les espèces réactives de l'oxygène (ROS) et les ions Zn^{2+} libérés par la couche mince diffusent directement au sein du milieu gélosé et atteignent efficacement les bactéries environnantes.

Après le dépôt des échantillons, une phase de pré-diffusion à température ambiante est observée afin de stabiliser les interfaces solide-gélose et d'initier la diffusion des agents actifs dans le milieu. Les boîtes sont ensuite retournées et transférées à l'étuve. L'incubation est maintenue à une température constante de 37 °C pendant une durée de 18 heures, conditions

optimales de croissance pour les souches Escherichia coli et Staphylococcus aureus sélectionnées.

À l'issue de la période d'incubation, l'activité antibactérienne est évaluée par analyse visuelle et par la mesure du diamètre des halos d'inhibition de croissance formés autour de chaque échantillon, exprimée en millimètres. L'absence de croissance bactérienne dans la zone entourant l'échantillon appelée zone d'inhibition traduit l'activité bactéricide ou bactériostatique de la couche mince TiO_2:Mn/ZnO. Un diamètre d'inhibition plus élevé indique une efficacité antibactérienne supérieure. Les résultats obtenus seront comparés entre les différents échantillons élaborés purs et dopés au Mn afin d'évaluer l'effet du dopage et de l'architecture bicouche sur l'activité biologique vis-à-vis des deux souches testées (Sirelkhatim, 2015; Widyastuti, 2023)

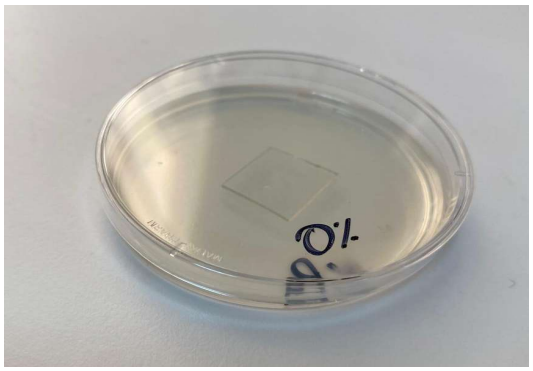


Figure II-13 : Dispositif du test de diffusion

II.7. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons décrit en détail la démarche expérimentale adoptée pour l'élaboration et la caractérisation de nos couches minces TiO_2/ZnO dopées au manganèse. Nous avons d'abord présenté les étapes de préparation et de nettoyage des substrats en verre, indispensables à l'obtention de dépôts homogènes et bien adhérents, puis la technique d'élaboration par évaporation thermique sous vide, qui a permis de déposer successivement la couche de ZnO et la couche de TiO_2 dopée au Mn, suivie d'un recuit à 450 °C destiné à cristalliser et à stabiliser la structure des films.

Nous avons ensuite exposé l'ensemble des techniques de caractérisation qui seront exploitées dans le chapitre suivant pour analyser nos échantillons : la DRX pour la structure cristalline, le MEB et l'AFM pour la morphologie de surface, la profilométrie pour l'épaisseur

et la rugosité, et la spectrophotométrie UV-Visible pour les propriétés optiques et le gap. Les protocoles d'évaluation des activités photocatalytique et antibactérienne, qui constituent la finalité applicative de ce travail, ont également été détaillés. La mise en œuvre de ces différentes techniques, complémentaires les unes des autres, nous permettra dans le chapitre suivant d'établir des corrélations entre la structure, la morphologie, les propriétés optiques et les performances fonctionnelles de nos couches, et d'évaluer ainsi l'influence du taux de dopage en manganèse sur l'ensemble de ces caractéristiques.

Chapitre III :
Résultats et discussions

III.Introduction

Ce dernier chapitre est dédié à la présentation, l'analyse et la discussion approfondie de l'ensemble des résultats expérimentaux issus des différentes techniques de caractérisation déployées au cours de ce travail. Une attention particulière est portée à l'influence du taux de dopage en manganèse (0%, 5% et 10% Mn) sur l'évolution des propriétés structurales, morphologiques et optiques des films minces composites élaborés. Par ailleurs, les performances photocatalytiques évaluées à travers la dégradation du Bleu de Méthylène sous irradiation ultraviolette, ainsi que l'activité antibactérienne des hétérojonctions sont examinées rigoureusement. Cette approche corrélative vise à mettre en évidence les mécanismes physiques et chimiques par lesquels le dopage module et optimise les propriétés fonctionnelles et applicatives de nos couches minces.

III.1. Diffraction des rayons-X

Les spectres de diffraction des rayons X des couches minces de TiO_2:Mn/ZnO (0%, 5% et 10% Mn) sont rassemblés dans la Figure III-1. Pour l'échantillon de référence non dopé (0% Mn), l'analyse du profil de diffraction révèle l'existence d'une matrice multiphasique complexe caractérisée par une excellente cristallinité. Lors du processus de sublimation des poudres de ZnO et de TiO_2, les espèces évaporées se dissocient en atomes de Zn, Ti et O, ce qui nécessite un traitement thermique sous air afin de favoriser l'oxydation et l'homogénéisation des couches déposées (Lekoui, 2018; L'vov, 2004). Après recuit, l'indexation rigoureuse des réflexions permet d'identifier la coexistence de quatre phases cristallines distinctes : La phase hexagonale wurtzite du ZnO (fiche JCPDS N° 00-001-1136), matérialisée par ses quatre pics de diffraction majeurs associés aux plans cristallins (100), (002), (101) et (102). La phase orthorhombique de la brookite TiO_2 (fiche JCPDS N° 01-084-1750). Les phases ternaires mixtes de titanate de zinc, issues des mécanismes de diffusion et de réaction à l'état solide entre les précurseurs de zinc et de titane lors des traitements thermiques, représentées par le $ZnTiO_3$ rhomboédrique (fiche JCPDS N° 00-026-1500) et le Zn_2TiO_4 cubique (fiche JCPDS N° 00-025-1164). Cette configuration multiphasique initiale constitue un système hétérogène bien ordonné et exempt d'oxydes binaires résiduels isolés.

L'introduction du manganèse aux teneurs de 5% et 10% induit une restructuration cristalline majeure et une redistribution des intensités diffractées, traduisant une dynamique de transition de phase assistée par le dopant. L'incorporation du manganèse ne génère aucune réflexion parasite attribuable à des oxydes de manganèse isolés (MnO, MnO_2 ou Mn_3O_4). Ce

résultat met en évidence une solubilité solide remarquable du dopant au sein du réseau composite, favorisée par la grande similitude entre les rayons ioniques du cation substituant Mn^{2+} (0,66 Å) et du cation substitué Zn^{2+} (0,60 Å) (Settara, 2024; Das, 2023). L'effet le plus saillant du dopage au manganèse réside dans l'atténuation drastique, puis la disparition complète des pics caractéristiques de la phase orthorhombique du TiO_2 (brookite). Simultanément, on observe une croissance sélective des pics associés à la phase spinelle cubique du titanate de zinc (Zn_2TiO_4), en particulier suivant les plans cristallins (220) à $2\theta \approx 30{,}4°$ et (311) à $2\theta \approx 35{,}3°$. Ce comportement macrostructural indique que la substitution des ions Zn^{2+} par les ions Mn^{2+} (ainsi que la substitution potentielle des ions Ti^{4+} dans les sites octaédriques) abaisse l'énergie libre de formation de la structure spinelle cubique, stabilisant thermodynamiquement le réseau du Zn_2TiO_4. Le manganèse préférentiellement inséré agit comme un promoteur de phase, convertissant la phase de la brookite en un réseau quatenaire stable de titanate de zinc dopé, sans rupture de la symétrie globale du film composite .

L'identification de toute modification de ces caractéristiques structurelles s'avère avantageuse pour appréhender les altérations des propriétés physiques de nos couches. Les paramètres de réseau ont été déterminés pour les trois phases principales. Les formules utilisées pour calculer la taille des cristallites D, la microdéformation τ et la densité de dislocations δ sont définies comme suit (Das, 2023) :

$$D = \frac{0.9\lambda}{FWHM.\cos\theta_{hkl}} \qquad \text{(III-1)}$$

$$\tau = \frac{FWHM}{4\tan\theta_{hkl}} \qquad \text{(III-2)}$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \qquad \text{(III-3)}$$

Une analyse plus approfondie des paramètres microstructuraux calculés, synthétisés dans le Tableau III-1, les variations de ces grandeurs physiques en fonction du taux de dopage en manganèse mettent en évidence deux régimes distincts d'accommodation des contraintes mécaniques aux interfaces du film composite (Navrotsky, 2009).

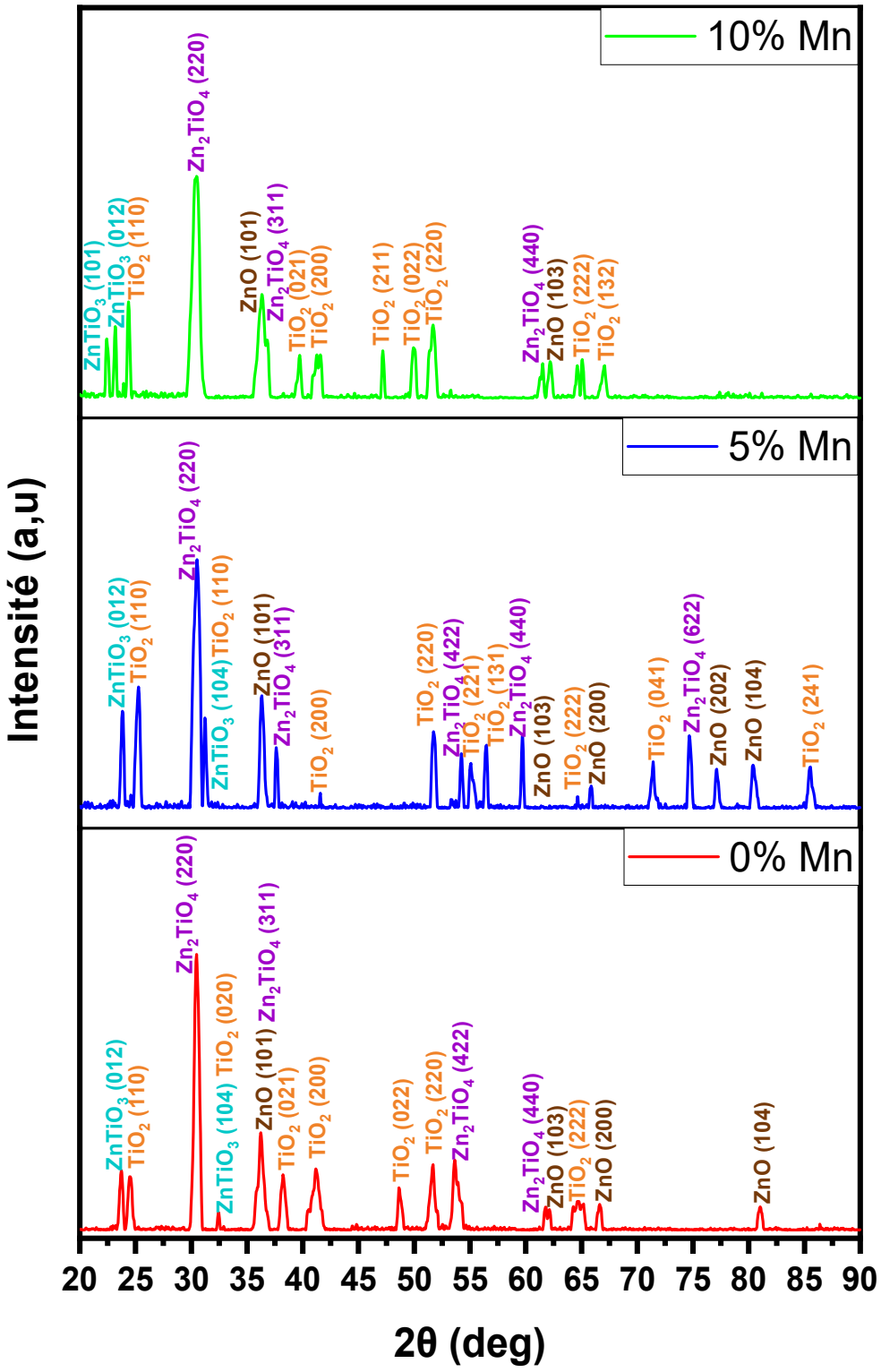


Figure III-1 : *Diagrammes de diffraction des rayons X des bicouches sans et avec dopage.*

L'insertion des ions Mn^{2+} au sein des sites tétraédriques du ZnO wurtzite engendre des modifications microstructurales corrélées à la concentration en dopant. En raison d'un rayon ionique légèrement supérieur à celui de l'ion hôte Zn^{2+}, l'incorporation substitutionnelle du manganèse induit une contrainte de compression locale qui se traduit par une variation des paramètres de maille (a et c) et une expansion volumique de la maille élémentaire (Shannon, 1976; Lardjane, 2013). Au taux intermédiaire de 5% Mn, la structure subit une diminution notable de la microdéformation et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de ses pics principaux, ce qui favorise temporairement la croissance de la taille des cristallites (D) du ZnO de 12,69 nm à 20,29 nm par une relaxation des contraintes aux joints de grains. En revanche, à la concentration maximale de 10% Mn, le réseau wurtzite atteint un seuil de saturation ou de déstabilisation structurale. On observe alors une augmentation abrupte de la FWHM et une chute drastique de la taille des cristallites à 9,45 nm, accompagnée d'une forte hausse de la densité de dislocations, traduisant un effet prononcé d'ancrage des joints de grains (grain-boundary pinning) sous l'effet d'un dopage lourd.

La restructuration observée sur les diffractogrammes se reflète directement dans les paramètres microstructuraux de la phase spinelle cubique Zn_2TiO_4. La transition de phase de la brookite TiO_2 vers le titanate cubique s'accompagne d'une augmentation progressive des microdéformations internes au sein de la phase cubique à mesure que le taux de Mn s'élève. L'intensification abrupte des réflexions (220) et (311) du Zn_2TiO_4 ne découle pas d'une augmentation de la taille moyenne de ses cristallites (D) ; qui diminuent continuellement de 15,74 nm à 11,13 nm ; mais témoigne plutôt d'une multiplication des germes cristallins et d'une augmentation de la proportion volumique de cette phase spinelle au détriment de la brookite. Les ions de manganèse incorporés au sein de la structure cubique réduisent les barrières d'énergie d'activation nécessaires à la diffusion à contre-courant des espèces cationiques Zn^{2+} et Ti^{4+}. Ce phénomène favorise une nucléation dense et orientée des grains et dissipe l'énergie de déformation élastique accumulée aux joints de grains de la matrice initiale (Peiteado, 2007).

En somme, le dopage au manganèse pilote une ingénierie de phase rigoureuse au sein du système composite TiO_2/ZnO, substituant les interfaces de la brookite par une hétérojonction stable et hautement cristalline, gouvernée par la coexistence des symétries hexagonale (ZnO) et cubique (Zn_2TiO_4). Cette maîtrise des caractéristiques structurales

s'avère particulièrement avantageuse pour optimiser le transport des porteurs de charge et exalter les propriétés physiques globales de ces couches minces.

Tableau III-1 : *Taille des cristallites D, largeur à mi-hauteur FWHM, microdéformation τ, densité de dislocations δ et paramètres de maille.*

		ZnO Wurtzite				
	FWHM	*D (nm)*	*τ*	*δ*	*a (Å)*	*c (Å)*
0% Mn	0,65873	12,69	0,008772	0,006209	3,22	5,26
5% Mn	0,41203	20,29	0,005493	0,002430	3,28	5,36
10% Mn	0,88504	9,45	0,011778	0,011207	3,23	5,28
		TiO_2 Brookite				
	FWHM	*D (nm)*	*τ*	*δ*	*a (Å)*	*b (Å)*	*c (Å)*
0% Mn	0,40555	20,05	0,00812	0,002488	4,38	5,51	4,52
5% Mn	0,40587	20,06	0,00788	0,002485	4,45	5,73	4,11
10% Mn	0,23773	34,19	0,00481	0,000856	4,34	6,76	3,06
		$ZnTiO_4$ Cubique				
	FWHM	*D (nm)*	*τ*	*δ*	*a (Å)*	
0% Mn	0,52291	15,74	0,008394	0,004034	8,30	
5% Mn	0,64969	12,68	0,010289	0,006216	8,25	
10% Mn	0,74	11,13	0,011779	0,008070	8,22	

III.2. Analyse élémentaire par EDS

La composition chimique des différentes couches minces élaborées a été caractérisée par spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS), afin de confirmer la présence des éléments constitutifs et d'évaluer l'influence du dopage au manganèse sur la composition élémentaire des hétérostructures. Les résultats quantitatifs de cette analyse sont regroupés dans le Tableau III-2 et les spectres ainsi que le mapping élémentaire des éléments en surface sont illustrés sur la (figure III-2).

Dans le cas de l'échantillon de référence TiO_2/ZnO, les spectres EDS mettent en évidence uniquement la présence des éléments titane (Ti) et zinc (Zn), qui correspondent respectivement aux couches de TiO_2 et de ZnO constituant l'hétérostructure. L'analyse quantitative montre une concentration atomique légèrement plus élevée en titane qu'en zinc. Après l'introduction du manganèse dans la couche de TiO_2 avec une concentration molaire de 5 %, les résultats EDS révèlent clairement l'apparition des pics caractéristiques du Mn,

confirmant ainsi son incorporation dans la couche mince. L'analyse quantitative indique que le manganèse représente 17,6 % de la concentration atomique totale des éléments métalliques (Ti + Zn + Mn). Cette incorporation s'accompagne d'une légère diminution de la proportion relative du titane, traduisant une substitution partielle des atomes de Ti par les atomes de Mn au sein de la matrice de TiO_2. La concentration en zinc, quant à elle, demeure pratiquement inchangée, ce qui suggère que le dopage affecte principalement la couche de TiO_2 sans modifier significativement la composition de la couche ZnO.

Lorsque la concentration molaire en manganèse est augmentée à 10 %, une évolution plus marquée de la composition élémentaire est observée. En effet, la concentration atomique du titane diminue davantage, tandis que celles du zinc et du manganèse augmentent. La teneur atomique du manganèse atteint alors 24,3 % des éléments métalliques, ce qui témoigne d'une incorporation plus importante du dopant dans la structure de la couche de TiO_2. Cette évolution est cohérente avec l'augmentation du taux de dopage introduit lors de la préparation de la poudre à évaporer. Toutefois, la concentration atomique mesurée par EDS ne correspond pas nécessairement à la concentration nominale de dopage, en raison des limites inhérentes à cette technique, de son volume d'analyse relativement important ainsi que de la contribution simultanée des différentes couches constituant l'hétérostructure.

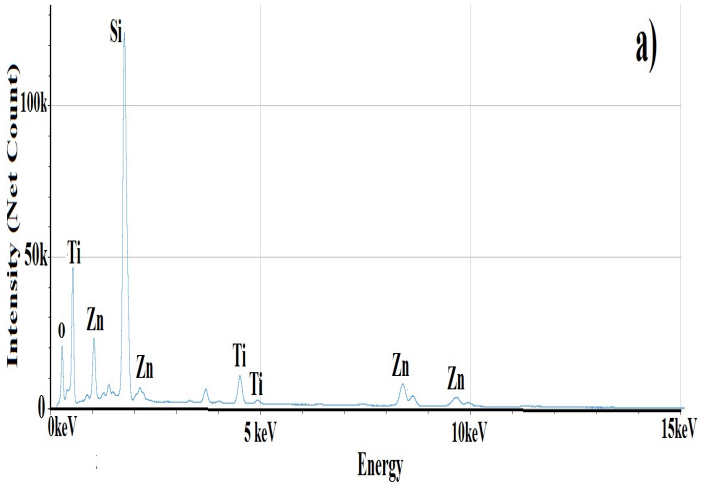
Par ailleurs, les spectres EDS des Figures III.2(a), (b) et (c) révèlent la présence d'un pic attribué au silicium (Si) en plus des autres éléments O, Ti, Zn, Mn. Ce signal provient du substrat en verre, dont les rayons X caractéristiques sont détectés en raison de la profondeur d'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon. La Figure III.2(d) présente les cartographies élémentaires (EDS mapping) des éléments Ti, Zn et Mn à la surface de l'échantillon TiO_2:Mn (10%)/ZnO. Les trois éléments sont clairement détectés et présentent une distribution homogène sur l'ensemble de la surface analysée, traduisant une bonne homogénéité chimique des couches déposées. La présence du zinc en surface suggère une diffusion de cet élément à travers les couches de TiO_2 et TiO_2:Mn, en accord avec les résultats de diffraction des rayons X (DRX), qui ont mis en évidence la formation d'un oxyde composite en surface.

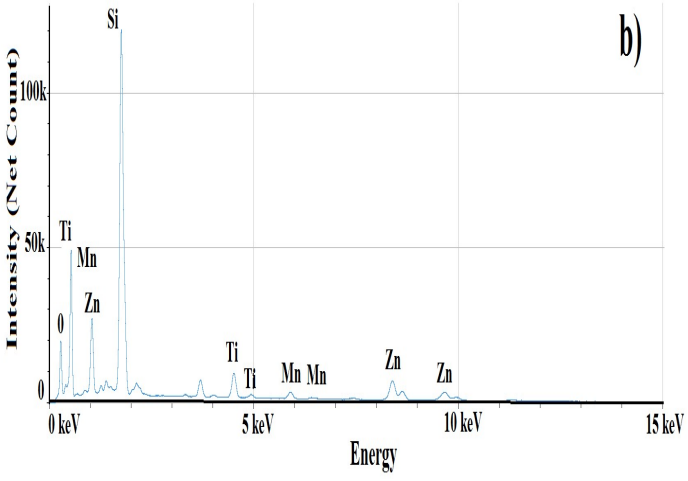
Dans l'ensemble, les résultats de l'analyse EDS confirment la réussite du dopage de la couche de TiO_2 par le manganèse et mettent en évidence une augmentation progressive de la teneur en Mn avec l'accroissement du taux de dopage. Ces observations constituent une

première validation de la composition chimique des couches élaborées et serviront de base pour l'interprétation des autres propriétés physiques, photo-catalytiques et antibactériennes.

Tableau III-2 : *Liste des concentrations élémentaires des couches minces élaborées.*

	Elément	At. %	Mass. %	t. % Error	t. % Error
0% Mn	Ti_k	59.3	52.7	0.4	0.3
	Zn_k	40.7	47.3	0.7	0.8
	Mn_k	0.0	0.0	0.0	0.0
5% Mn	Ti_k	44.2	37.9	0.4	0.3
	Zn_k	38.2	44.7	0.9	0.9
	Mn_k	17.6	17.4	1.2	1.4
10% Mn	Ti_k	25.4	21.5	0.4	0.3
	Zn_k	50.3	55.9	1.6	1.8
	Mn_k	24.3	22.6	1.2	1.1





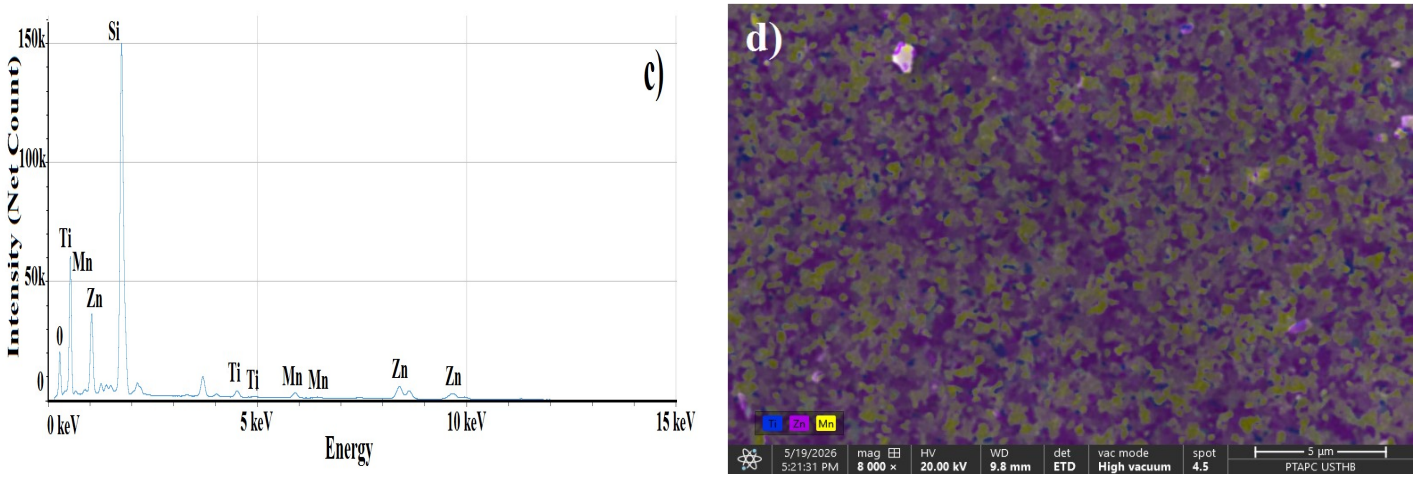


Figure III-2 : *(a, b, c) Spectres EDS des bicouches TiO_2:Mn/ZnO avec différents concentration de cuivre (0%, 5%, 10%), respectivement. (d) image mapping de la distribution en surface des éléments Ti, Zn, Mn pour l'échantillon à 10%Mn.*

III-3. Analyse des surfaces par MEB

L'élucidation des propriétés structurales globales par diffraction des rayons X et EDS nécessite d'être complétée par une investigation morphologique directe afin de comprendre comment les modifications du réseau cristallin se traduisent physiquement à la surface des matériaux. En photo-catalyse hétérogène et en activité antibactérienne, les réactions d'oxydoréduction ont lieu exclusivement à l'interface solide-liquide (Byrne, 2015). Par conséquent, des paramètres microstructuraux tels que la taille, la forme et la compacité des grains, ainsi que la présence de défauts de surface (porosités, fissures), jouent un rôle déterminant en modifiant la surface spécifique active et en dictant la dynamique de transport des charges photogénérées (Arjona, 2025). C'est dans cette optique qu'une analyse par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) a été menée sur les hétérojonctions TiO_2:Mn/ZnO. Cette étude vise à corréler visuellement l'impact du taux de dopage en manganèse avec la qualité morphologique des couches minces élaborées, une étape indispensable pour valider leur potentiel applicatif.

La (Figure III-3) rassemble les microphotographies MEB de surface des films composites TiO_2/ZnO pour différentes teneurs en manganèse (0%, 5% et 10% Mn). Pour chaque échantillon, deux grossissements distincts (échelles de 500 nm et 2 µm) sont présentés afin d'évaluer précisément la géométrie des grains individuels ainsi que l'homogénéité topographique globale des dépôts. Pour l'échantillon non dopé (0% Mn), la surface arbore une texture relativement plane, continue et uniformément distribuée. La microstructure est

caractérisée par un agencement dense de grains fins nanométriques, dont la taille moyenne des particules peut être estimée approximativement entre 20 et 35 nm. Cette compacité bidimensionnelle homogène confirme la bonne cristallinité intrinsèque des phases wurtzite (ZnO) et brookite (TiO_2) ainsi que l'absence de contraintes majeures à l'interface, en parfait accord avec les pics étroits et intenses observés sur notre diffractogramme DRX (Bahşi, 2007).

Lors de l'introduction de 5% de manganèse, on assiste à une rupture totale de la régularité texturale du film et à une modification notable de la dimension des particules. À cette concentration intermédiaire, la taille apparente des grains subit une diminution, se situant approximativement autour de 15 à 25 nm. Ce rétrécissement des dimensions s'accompagne d'une forte agrégation sous forme de structures locales très irrégulières. La surface devient extrêmement rugueuse, fragmentée, et laisse apparaître à plus faible grossissement un réseau dense de micro-fissures (craquelures) intergranulaires traversant la couche. En chimie des solides, cette dégradation morphologique matérialise visuellement l'existence d'une concentration critique de dopant. L'insertion initiale et instable des ions Mn engendre de fortes distorsions locales et des contraintes mécaniques au sein du réseau cristallin de la wurtzite et de la brookite, provoquant la chute de la taille des cristallites ainsi que l'élévation de la densité de dislocations et des microdéformations calculées par DRX. La relaxation de ces contraintes de maille se manifeste macroscopiquement en surface par des joints de grains défectueux et la formation de ces fractures microscopiques traversantes (Khaldi, 2021; Thornton, 1986).

En revanche, lorsque le taux de dopage atteint 10% Mn, le système subit une restructuration complète et bénéfique. Les craquelures et micro-fissures observées à 5% s'estompent totalement au profit d'une texture de surface hautement homogène, dense et compacte. Parallèlement, on observe un phénomène d'homogénéisation et de croissance contrôlée de la taille des particules, qui se stabilisent de façon uniforme autour de 30 à 45 nm, formant un pavage régulier et ordonné de nanocristallites bien définis. Cette transition morphologique démontre qu'au-delà de la concentration critique, un nouvel équilibre thermodynamique et cristallographique est atteint, permettant au réseau d'impuretés de se stabiliser harmonieusement dans la matrice tout en guérissant les défauts structuraux macroscopiques. L'intégration ordonnée du dopant en site substitutionnel relaxe les phases

wurtzite et brookite, ce qui concorde rigoureusement avec la baisse des dislocations et la croissance des cristallites par coalescence (Khaldi, 2021).

L'analyse critique de ces images MEB permet d'établir une passerelle conceptuelle directe avec les futures performances fonctionnelles du matériau. Pour les applications de surface comme la dégradation chimique ou les tests antibactériens, la topographie compacte et sans fissures de l'échantillon à 10% Mn s'avère géométriquement idéale pour maximiser les interfaces d'interaction physique tout en évitant l'accumulation de joints de grains défectueux. De plus, cette optimisation microstructurale est fondamentale pour l'application photovoltaïque globale de ces hétérojonctions. Dans une cellule solaire, la présence de micro-fissures et de grains hautement fracturés, tels qu'observés sur le film à 5% Mn, constitue un facteur limitant critique, créant des barrières de potentiel électrique qui augmentent la résistance série et provoquent des pertes massives par recombinaison. À l'inverse, la texture pavée, dense et continue obtenue à 10% Mn assure une excellente cohésion structurelle favorisant une bonne conductivité électrique latérale et transversale, essentielle pour le transfert sans obstacle des porteurs de charge vers les électrodes. La restructuration morphologique à 10% Mn confirme ainsi la viabilité de ces couches minces composites comme composants optoélectroniques performants pour les technologies photovoltaïques (Machlin, 2006).

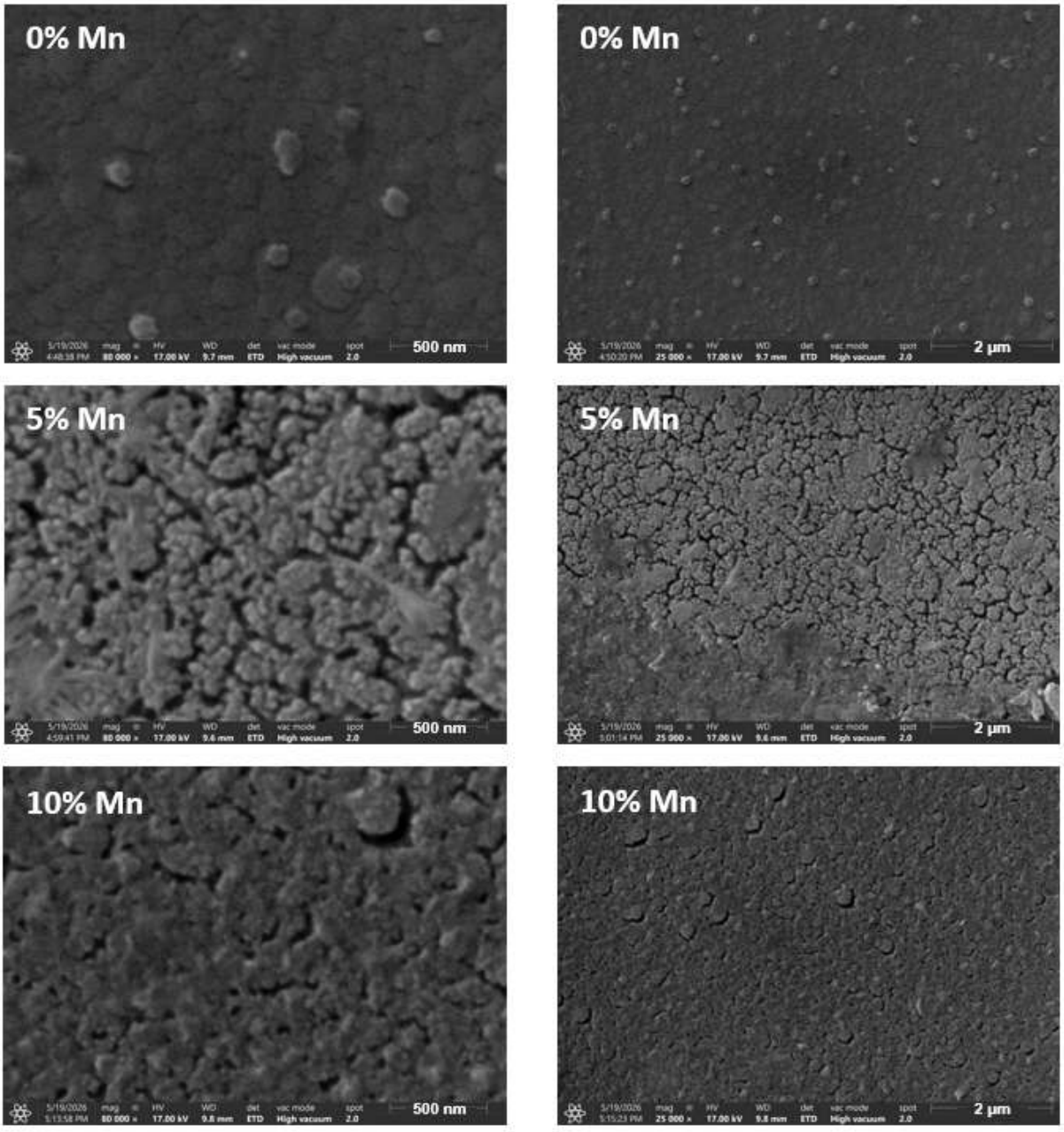


Figure III-3 : *Images MEB des échantillons TiO_2:Mn/ZnO avec différents pourcentage de Manganèse (0%, 5% et 10%).*

III.4. Analyse de la topographie des surfaces par AFM

Pour voir la rugosité des dépôts, une étude par microscopie à force atomique (AFM) sur des zones de balayage de 20 × 20 µm² est établir. Les images AFM en trois dimensions sont présentées sur la (Figure III-4), et les paramètres de rugosité R_a, R_q sont regroupés dans le (Tableau III-3).

L'analyse des images révèle une évolution non monotone de la rugosité de surface avec le taux de dopage en Mn. Pour l'échantillon non dopé (0% Mn), la surface présente une rugosité quadratique R_q 30,361 nm et une rugosité moyenne arithmétique R_a 17,474 nm, avec des grains de taille moyenne relativement faible répartis sur une surface globalement homogène.

Pour l'échantillon dopé à 5% Mn, on observe une augmentation de la rugosité, la valeur de R_q atteignant 36,221 nm et celle de R_a 25,644 nm, soit les valeurs les plus élevées des trois échantillons. Cette augmentation s'accompagne d'une croissance de la taille des grains, les images AFM révélant des grains coniques plus développés et bien répartis sur l'ensemble de la surface. Cette évolution est en parfait accord avec les résultats de diffraction des rayons X, qui montrent pour ce même échantillon la plus grande taille de cristallites de la phase ZnO (20,29 nm) et la meilleure cristallinité.

Pour l'échantillon dopé à 10 % Mn, la rugosité chute fortement : R_q diminue à 8,027 nm et R_a à 6,179 nm, soit les valeurs les plus faibles mesurées. La surface devient finement granuleuse, couverte de grains de petite taille moyenne, serrés et homogènes. Cette réduction de la rugosité et de la taille des grains à fort taux de dopage est cohérente avec les résultats DRX, qui révèlent pour cet échantillon la chute de la taille des cristallites de la phase ZnO (9,45 nm). Il est probable qu'à 10 % Mn, l'excès d'ions manganèse entrave la croissance des grains en agissant comme centres de dispersion, conduisant à la formation d'une multitude de petits grains et donc à une surface plus lisse (Baghdad, 2012; Yang, 2013).

Tableau III-3 *:Rugosité quadratique (Rq), rugosité moyenne (Ra) des couches minces ZnO/TiO_2 dopées Mn*

Paramètre	0 % Mn	5 % Mn	10 % Mn
Rugosité quadratique R_q (nm)	30,361	36,221	8,027
Rugosité moyenne R_a (nm)	17,474	25,644	6,179

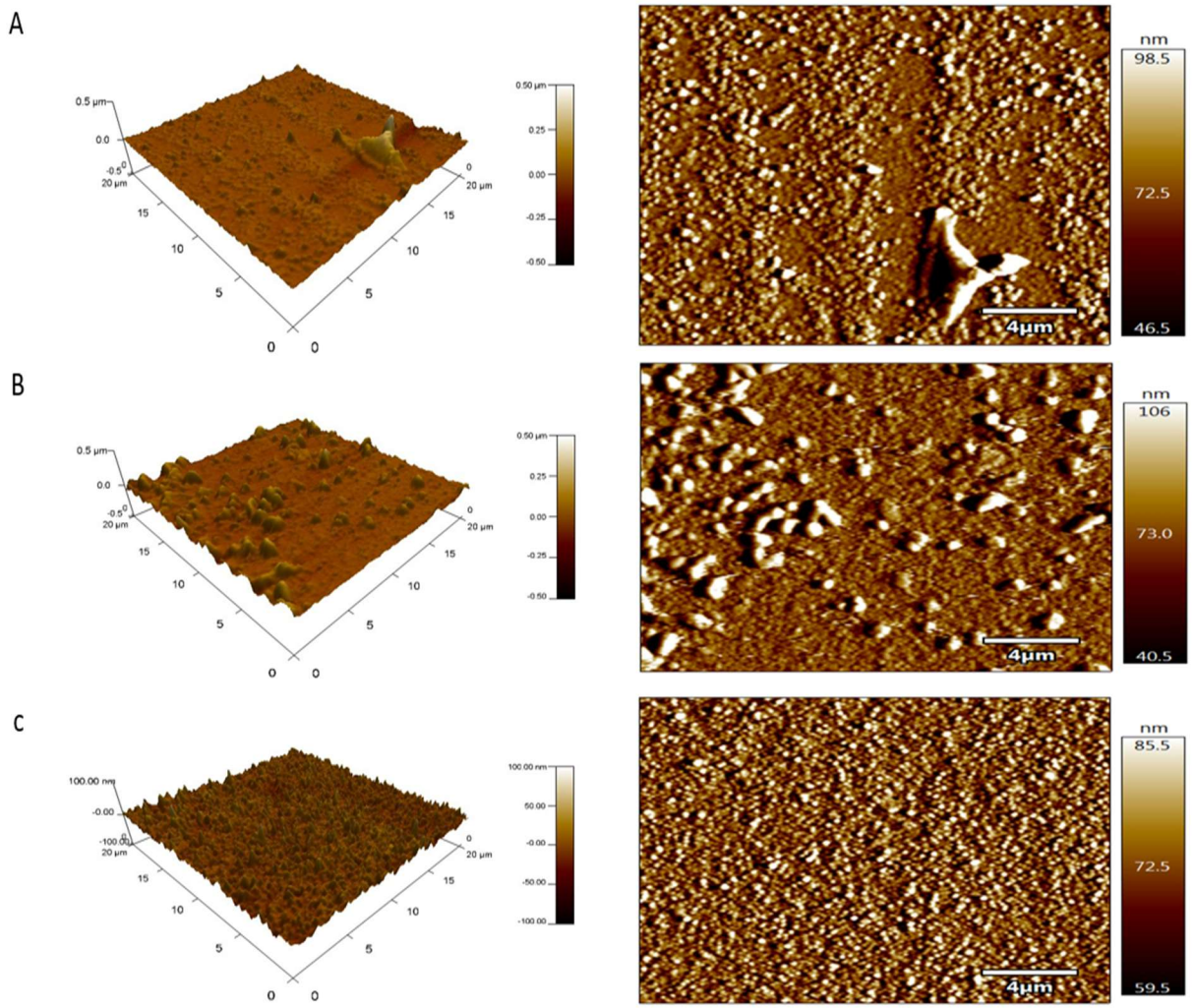


Figure III-4 : *Images AFM 3D et 2D des couches minces TiO_2/ZnO (A) sans dopage (B) dopées 5% Mn (C) dopées 10% Mn.*

III.5. Propriétés optiques

La transmittance traduit la capacité d'un matériau à laisser passer la lumière et renseigne directement sur sa transparence. Les spectres de transmittance de nos couches minces sont reportés sur la (Figure III-5).

L'ensemble des couches se révèle hautement transparent dans le domaine visible et le proche infrarouge, avec des valeurs à une longueur comprises entre 60 % et 87 %, confirmant la bonne qualité optique de nos films après recuit à 450°C. En dessous de 350 nm, la transmittance s'annule pour tous les échantillons, ce qui correspond à l'absorption fondamentale du substrat en verre dans l'ultraviolet. Au-delà de ce seuil, la transmittance croît rapidement puis se met à osciller, donnant naissance à des franges d'interférence

caractéristiques de couches minces d'épaisseur homogène, produites par les réflexions multiples aux interfaces air/film et film/substrat.

À la longueur d'onde de référence de 550 nm, les valeurs de transmittance mesurées sont de 76,8 % pour la couche non dopée, 71,5% pour la couche dopée à 5 % Mn et 67,2 % pour la couche dopée à 10 % Mn. La couche non dopée se révèle donc la plus transparente des trois à cette longueur d'onde. Par ailleurs, on note un léger déplacement du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde lorsque la teneur en Mn augmente : ce décalage vers le rouge (red-shift) constitue une première signature de la diminution du gap optique provoquée par le dopage (Baghdad, 2012).

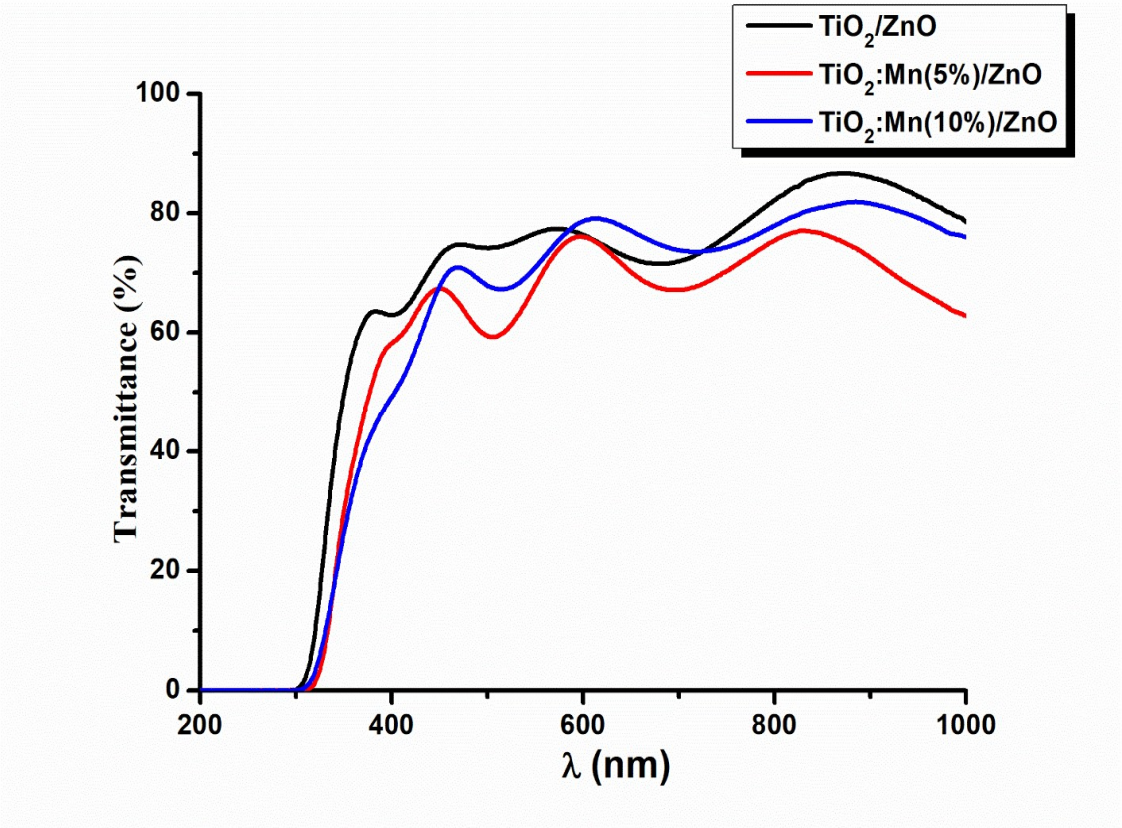


Figure III-5 : *Spectre de transmission optique des couches minces TiO_2/ZnO sans et avec dopage de Mn.*

III-5-1- Indice de réfraction et coefficient d'absorption

L'indice de réfraction et l'épaisseur de nos couches ont été extraits de la zone de forte transparence par ajustement du spectre de transmission à l'aide de la méthode développé par F. Lekoui et al (Lekoui F. A., 2021), basée sur l'algorithme d'optimisation par essaim de particules (PSO). L'épaisseur de nos couches a ainsi été évaluée dans cette zone. Afin

d'appliquer cette méthode, on a utilisé les formules de la transmission optique suivantes (Lekoui F. A., 2024):

$$T = \frac{Ax}{B - Cx\cos\varphi + Dx^2} \tag{III-4}$$

Ou:

$$A = 16\, n_s(n^2 + k^2) \tag{III-5}$$

$$B = [(n+1)^2 + k^2][(n+1)(n + {n_s}^2) + k^2] \tag{III-6}$$

$$\begin{aligned} C = {} & [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - {n_s}^2 + k^2) - 2k^2({n_s}^2 + 1)]2\cos\varphi \\ & - k[2(n^2 - {n_s}^2 + k^2) + ({n_s}^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]\, 2\sin\varphi \end{aligned} \tag{III-7}$$

$$D = [(n-1)^2 + k^2][(n-1)(n - {n_s}^2) + k^2] \tag{III-8}$$

$$\varphi = \frac{4\pi n d}{\lambda} \tag{III-9}$$

$$x = \exp(-\alpha\, d) \tag{III-10}$$

Dans les Équations (1–7), (n_s) et (n) correspondent respectivement aux indices de réfraction du substrat et de la couche mince, alors que λ représente la longueur d'onde du rayonnement incident. Les valeurs de l'indice de réfraction ont été calculées en appliquant le modèle de dispersion de Cauchy, exprimé par la relation suivante (Lekoui F. A., 2024).

$$n(\lambda) = \alpha_1 + \frac{\beta_1}{\lambda^2} \tag{III-11}$$

$$k(\lambda) = \alpha_2 + \frac{\beta_2}{\lambda^2} \tag{III-12}$$

Il convient de souligner que l'épaisseur optique de la couche (d) ainsi que les paramètres du modèle de dispersion de Cauchy (α_1), (β_1), (α_2) et (β_2) sont d'abord déterminés dans le domaine des absorptions moyenne et faible du spectre de transmission à l'aide de l'algorithme d'optimisation PSO. Les valeurs de l'indice de réfraction (n) sont ensuite calculées sur l'ensemble de la gamme de longueurs d'onde en utilisant l'Équation (III-11).

La (Figure III-6(b)) illustre l'évolution de l'indice de réfraction statique n_0 en fonction du taux de Mn. On observe une croissance nette et continue de l'indice avec le dopage : n_0 vaut 1,90 pour la couche non dopée, passe à 2,23 à 5 % Mn, puis atteint 2,40 à 10 % Mn. Cette progression témoigne une augmentation de la polarisabilité électronique des films sous l'effet de l'incorporation du Mn. Elle s'accorde par ailleurs avec la diminution du gap optique observée plus loin, l'indice de réfraction et la largeur de bande interdite variant en sens opposé selon les modèles de dispersion.

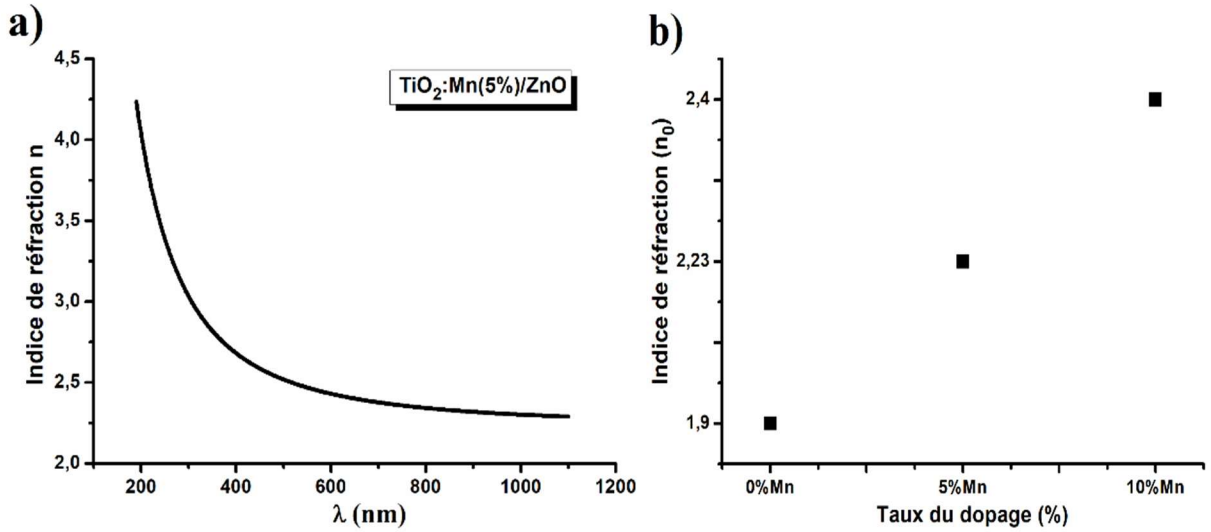


Figure III-6 : *(a) Variation de l'indice de réfraction calculé en fonctions de la longueur d'onde, (b) Evolution de l'indice de réfraction statique n_0 en fonction du taux de dopage*

III-4-2. Énergie de gap optique

L'énergie de gap optique a été déterminée par la méthode de Tauc, qui relie le coefficient d'absorption à l'énergie des photons incidents. Selon cette loi, le coefficient d'absorption dépend de l'écart entre l'énergie du photon et le gap optique suivant la relation (Amrani, 2024):

$$(\alpha h\nu)^r = A(h\nu - Eg)$$

où h est la constante de Planck, ν la fréquence du photon, α le coefficient d'absorption, E_g le gap optique et A une constante de proportionnalité. L'exposant r dépend de la nature des transitions électroniques. Les transitions étant directes dans nos couches, r prend la valeur 2, ce qui conduit à :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - Eg)$$

La valeur du gap est obtenue en extrapolant la portion linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de hν jusqu'à son intersection avec l'axe des énergies. Les graphes de Tauc correspondants sont présentés sur la Figure III-7 (a), et l'évolution du gap en fonction du taux de Mn sur la (Figure III-7 (b)).

Les résultats montrent une réduction nette et progressive du gap optique lorsque la teneur en Mn augmente : E_g vaut 3,42 eV pour la couche non dopée, diminue à 3,32 eV à 5 % Mn, puis chute à 3,04 eV à 10 % Mn, soit une réduction totale d'environ 0,38 eV. Ce rétrécissement s'explique par l'apparition de niveaux d'énergie intermédiaires introduits par les ions Mn^{2+} au sein de la bande interdite, ainsi que par l'interaction d'échange sp-d entre les porteurs de bande du matériau hôte et les électrons localisés 3d du manganèse. Cette diminution du gap, qui rapproche l'absorption du domaine visible, est particulièrement recherchée puisqu'elle favorise l'activité photocatalytique sous lumière visible. Un comportement comparable a été rapporté par (Baghdad, 2012) qui ont mesuré une baisse du gap de 3,24 à 3,14 eV en augmentant la teneur en Mn, attribuée à cette même interaction sp-d.

L'ensemble des grandeurs optiques déterminées ainsi que l'épaisseur des couches sont rassemblés dans le (Tableau III-4), les valeurs de transmittance et de coefficient d'absorption étant prises à la longueur d'onde de référence de 550 nm.

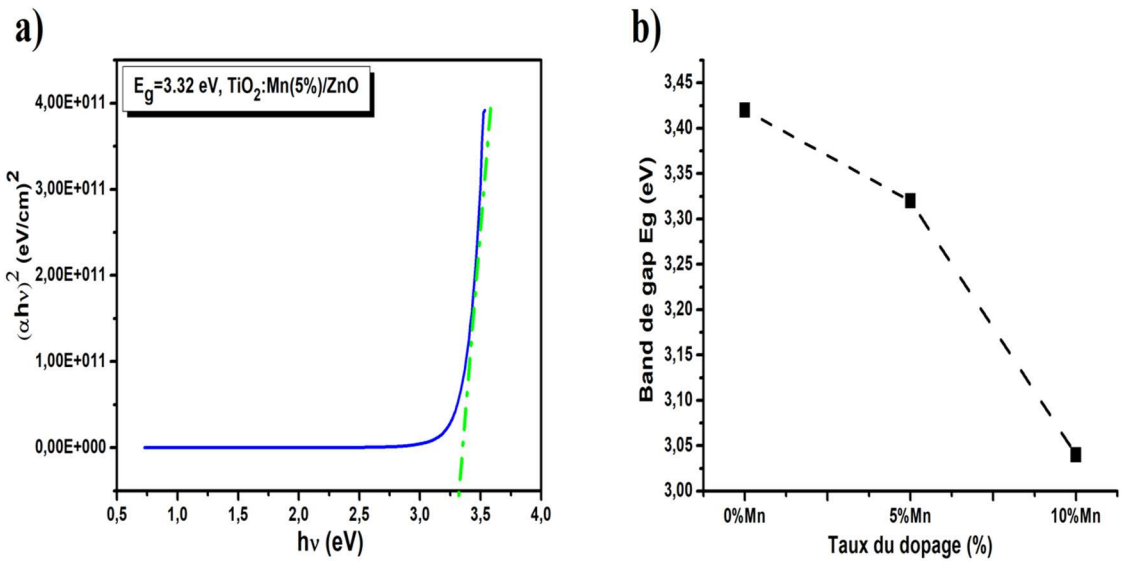


Figure III-7 *(a) : Exemple d'éxtrapolation de la partie linéaire de $(\alpha h\upsilon)^2$ en fonction de $h\upsilon$ jusqu'à $\alpha h\upsilon = 0$ pour determiner le bandg ap optique Eg de la couche TiO_2:Mn(5%)/ZnO, (b) Variation de Eg en function du taux de dopage.*

Tableau III-4 *:Variation des constantes optiques obtenues.*

	T_{550}	d (nm)	n_0	Eg (eV)	RMSE
TiO_2/ZnO	76.8%	290	1,90	3,42	0.043
TiO_2:Mn(5%)/ZnO	71.5%	290	2,23	3,32	0.045
TiO_2:Mn(10%)/ZnO	67.2%	290	2,4	3,04	0.027

III-6. Activité photo-catalytique

Afin d'évaluer de manière rigoureuse les propriétés catalytiques des couches minces d'hétérojonctions TiO_2:Mn/ZnO, deux séries d'essais systématiques ont été réalisées pour chaque échantillon : l'une en l'absence de rayonnement (Sans UV) et l'autre sous irradiation ultraviolette (UV).

- **Sans irradiation UV (Adsorption à l'obscurité) :** Cette étape est indispensable en catalyse hétérogène pour quantifier le phénomène exclusif de physisorption ou d'interaction électrostatique à l'interface solide-liquide. En l'absence de photons d'énergie supérieure au gap des semi-conducteurs, aucune paire électron-trou (e^-/h^+) n'est générée. La diminution de la concentration du BM, qui se stabilise après 210 minutes à 14,93% pour le film non dopé jusqu'à un maximum de 25,87% pour le film à 5% Mn, reflète uniquement la capacité de la surface du matériau à fixer les molécules cationiques du colorant par interactions électrostatiques avec les groupements hydroxyles de surface (Vallejo W. C.-U., 2023).
- **Sous irradiation UV (Photodégradation active) :** L'exposition au rayonnement UV permet d'activer le processus photo-induit. Les photons absorbés favorisent la transition électronique de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) des matrices de ZnO et de TiO_2. Les charges photogénérées migrent vers la surface pour réagir avec les espèces adsorbées (H_2O, OH^-, O_2), initiant la production de radicaux hautement réactifs (OH et O^{2-}) responsables de la minéralisation oxydative du BM. La comparaison directe entre ces deux régimes permet d'isoler l'activité purement photocatalytique de la simple rétention physique (Settara K. Ț., 2026; Grčić, 2018).

III-6-1. Modélisation Cinétique et Analyse Critique des Modèles PFO et PSO

L'optimisation des réacteurs photocatalytiques et la compréhension des mécanismes de surface nécessitent une modélisation mathématique des vitesses de réaction. À cet effet, les constantes de vitesse (k), les capacités de dégradation à l'équilibre (q_e), et les coefficients de détermination (R^2) ont été calculés et analysés (Tableau III-5) :

- *Le coefficient de détermination (R^2) :* Il sert de critère statistique pour valider l'adéquation d'un modèle mathématique aux points expérimentaux. Une valeur de R^2 proche de l'unité confirme que l'hypothèse physique sur laquelle repose le modèle décrit fidèlement le mécanisme limitant de la réaction.
- *La constante de vitesse (k) :* Ce paramètre quantifie la cinétique (la vitesse globale) du processus de dégradation. Une constante élevée se traduit graphiquement par une pente abrupte, indiquant une élimination rapide du polluant.
- *La capacité à l'équilibre (q_e) :* Elle exprime la quantité théorique de soluté dégradée ou adsorbée par unité de masse (ou de surface active) du catalyseur lorsque l'état stationnaire est atteint.

L'exploitation des données du tableau III-5 a mis en opposition le modèle de pseudo-premier ordre (PFO) et deux méthodes de linéarisation du modèle de pseudo-second ordre :

- Modèle du Pseudo-Premier Ordre (Figure III-8) : Ce modèle (basé sur l'équation $\ln(C_0/C_t) = k_1.t$) présuppose que la vitesse de réaction dépend uniquement de la concentration en volume du colorant. Bien que les coefficients de corrélation sous UV soient acceptables (R^2 compris entre 0,904 et 0,934 pour les couches minces), ce modèle reste insuffisant pour décrire parfaitement les phénomènes à l'interface de nos films (Settara K. Ț., 2026).
- Modèle du Pseudo-Second Ordre (Figure III-9) : Le modèle PSO repose sur l'hypothèse que l'étape limitante du processus est une chimisorption, impliquant des forces de valence via un partage ou un transfert d'électrons entre les sites actifs du film mince et les molécules de BM (Settara K. Ț., 2026).

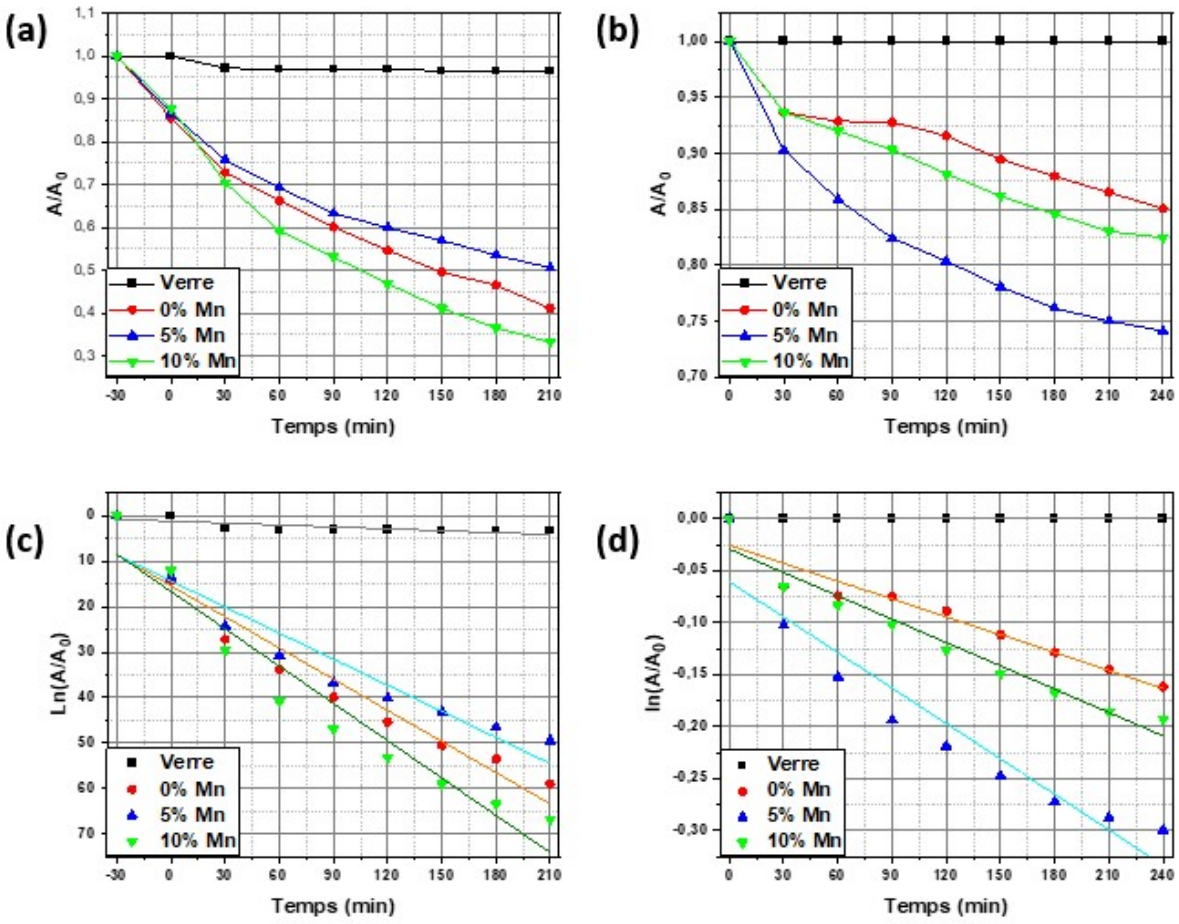


Figure III-8 *:Activité photocatalytique des couches minces de TiO2/ZnO dopés et non dopés sous UV (a) et sans UV (b). Ln(A/A0) en fonction du temps d'exposition à la lumière t sous UV (c) et sans UV (d).*

- *Option 1 ($1/A_t$) :* Sous rayonnement UV, cette formulation fournit d'excellentes corrélations statistiques pour l'ensemble des films déposés (0% Mn : R^2 = 0,992 ; 5% Mn : R^2 = 0,990 ; 10% Mn : R^2 = 0,997). Ces valeurs de R^2 proches de 1, associées à des valeurs de q_e physiquement cohérentes, démontrent que la cinétique de photodégradation est régie par des interactions chimiques directes sur les sites de surface activés (Qiu, 2009).

- *Option 2 (t/A_t) :* Un biais mathématique majeur. L'examen critique des résultats du tableau met en évidence une anomalie méthodologique concernant l'Option 2. Pour l'échantillon témoin (Verre), ce modèle affiche un R^2 parfait de 1,000, accompagné d'une constante de vitesse aberrante sans UV (k_2 = 1,33 .10^{24} UA^{-1} .min^{-1}). D'un point de vue physico-chimique, le verre nu ne présente aucune activité catalytique

(0% de dégradation). Ce résultat est un artefact mathématique classique lié à la présence de la variable temps (t) au numérateur de l'axe des ordonnées (t/A_t). Lorsque la dégradation est nulle ou extrêmement faible, le terme A_t reste stationnaire et la régression linéaire devient artificiellement parfaite, dominée par l'évolution linéaire du temps. Par conséquent, l'Option 2 doit être formellement rejetée au profit de l'Option 1 pour l'interprétation physique de nos systèmes (Bullen, 2021).

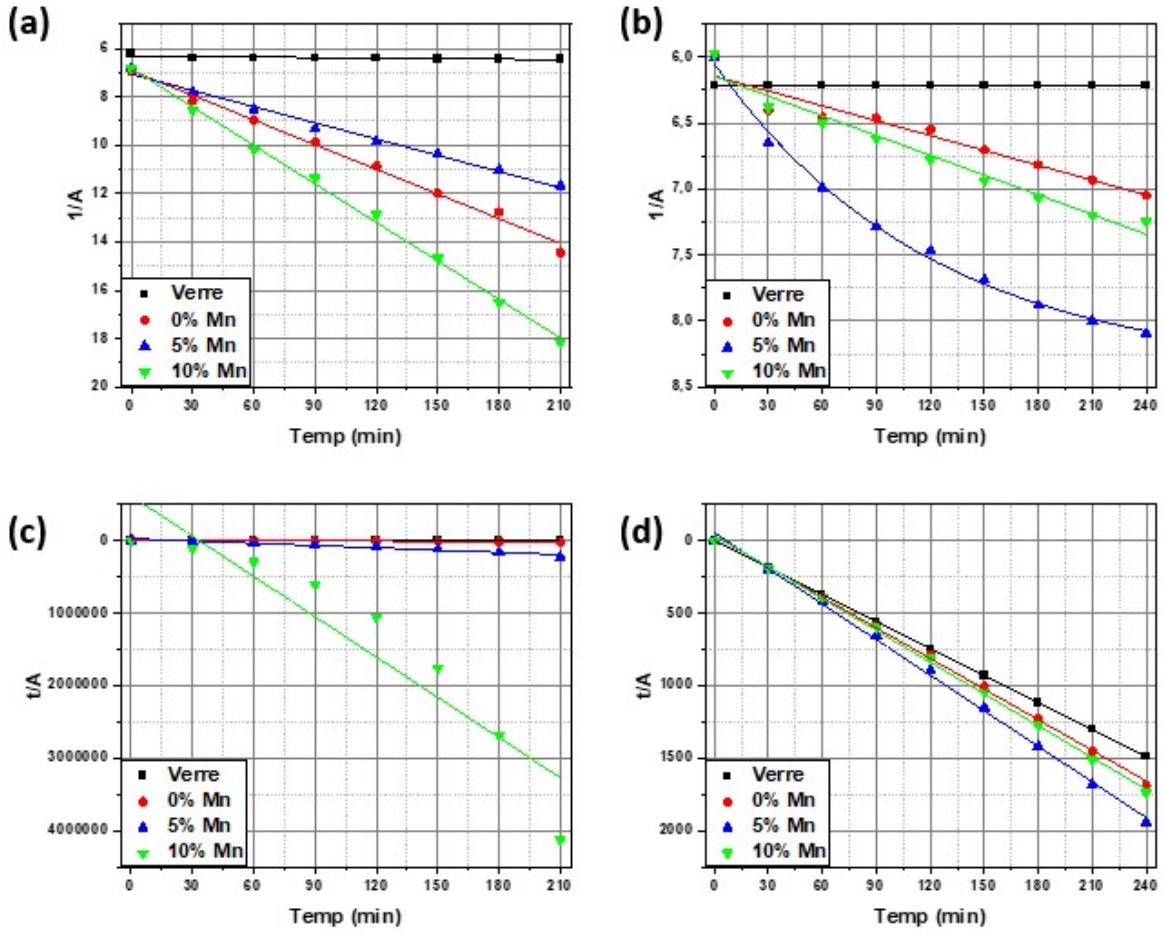


Figure III-9 *:PSO option 1 sous UV (a) et sans UV (b) et PSO option 2 sous UV (c) et sans UV (d) conviennent aux films TiO_2:Mn/ZnO.*

Les résultats compilés dans le (Tableau III-5) démontrent l'impact direct du dopage au manganèse sur l'efficacité des couches minces sous UV. Le passage d'un film non dopé 0% Mn à un film dopé à 10% Mn induit une hausse notable de l'efficacité de dégradation, qui passe de 58,90% à 66,77%. Corrélativement, la constante cinétique PSO (Option 1) augmente de 0,03396 à 0,05305 UA^{-1} $.min^{-1}$ (Khaki, 2020; Haffad, 2019). D'un point de vue optique et

électronique, cette amélioration majeure est intimement corrélée à la modification du gap optique induite par l'insertion du dopant. L'analyse par la méthode de Tauc a révélé un rétrécissement significatif du band gap, qui passe de 3,42 eV pour le film pur 0% Mn à une valeur optimisée de 3,04 eV pour l'échantillon à 10% Mn. Cette réduction substantielle de l'énergie de la bande interdite permet de déplacer le seuil d'absorption optique de la couche mince vers des énergies plus faibles. Sous illumination UV, ce band gap rétréci favorise une absorption nettement plus efficace des photons incidents, ce qui accroît de manière drastique la densité de paires électrons-trous générées à l'interface (Baturay, 2023; Gupta, 2020). Les ions Mn introduits à cette concentration agissent efficacement comme des pièges de surface pour les électrons photogénérés, réduisant le taux de recombinaison des paires e^-/h^+ et maximisant la disponibilité des porteurs de charge pour les réactions d'oxydoréduction. La synergie entre ce piégeage électronique efficace et la réduction du band gap à 3,04 eV explique l'accélération de la cinétique de surface, validée par la constante k_2 la plus élevée 0,05305 UA^{-1} $.min^{-1}$. L'échantillon dopé à 5% Mn présente une baisse singulière de performance 49,44% (Lage, 2023). En chimie des solides, ce comportement traduit l'existence d'une concentration critique de dopant (Blažeka, 2022). À un taux intermédiaire de 5%, les ions manganèse peuvent s'insérer de manière hétérogène ou créer des distorsions locales du réseau qui agissent temporairement comme des centres de recombinaison de charges, avant qu'un réseau d'impuretés stable et favorable ne se développe à 10%. En effet, l'analyse approfondie de l'échantillon à 10% Mn permet de comprendre les mécanismes physiques qui justifient sa performance maximale et valident la fin de cette anomalie de concentration critique. À ce taux de dopage, les ions Mn ne se contentent plus d'agir comme des impuretés isolées ou des défauts perturbateurs, mais forment un réseau d'états donneurs/accepteurs hautement homogène et idéalement positionné juste en dessous de la bande de conduction ou au-dessus de la bande de valence. Ces états agissent désormais comme des pièges peu profonds. Contrairement aux pièges profonds rencontrés à 5%, ils capturent temporairement un seul type de porteur (les électrons), prolongeant de manière spectaculaire leur durée de vie. Cela laisse le temps nécessaire aux trous de migrer librement vers la surface pour générer les radicaux libres oxydants. De plus, à 10% Mn, la structure cristalline de l'hétérojonction TiO_2/ZnO atteint un équilibre physico-chimique optimal où l'alignement des bandes d'énergie favorise un transfert de charge inter-interface extrêmement fluide. La combinaison d'un band gap minimal 3,04 eV maximisant la récolte de photons, d'une séparation spatiale accrue des

charges et d'une excellente cristallinité de surface explique la cinétique ultra-rapide enregistrée pour ce film, atteignant la constante de vitesse la plus élevée de notre étude k_2 = 0,05305 UA^{-1} .min^{-1}.

Tableau III-5: *Efficacité, Coefficients de détermination associés (R^2), Constantes de vitesse cinétique de pseudo-premier ordre (k_1), de pseudo-second ordre (k_2) et Capacité de dégradation à l'équilibre (q_e) calculées pour les différentes couches déposées.*

Condition	Echantillon	Dég %	PFO		PSO					
					Option1: 1/A			Option2: t/A		
			R^2	k_1	R^2	k_2	q	R^2	k_2	q
Sous UV	Verre	3,42	0,601	0,0140	0,425	6,92	$1,40.10^{+3}$	1,00	33,514	0,155411
	0% Mn	58,90	0,934	0,2283	0,992	0,03396	29,44640	0,96872	5,708	0,010984
	5% Mn	49,44	0,904	0,1912	0,990	0,02233	44,78280	0,93308	45,188	0,000953
	10% Mn	66,77	0,926	0,2734	0,997	0,05305	18,85014	0,85484	558,086771	$5,40416.10^{-5}$
Sans UV	Verre	0	0,000	0,0000	1,000	$9,18.10^{-34}$	$1,32.10^{+16}$	1,000	$1,33.10^{+24}$	0,16100000
	0% Mn	14,93	0,915	0,0006	0,925	$2,289.10^{-6}$	266,6667	0,998	1,65253621	0,14219916
	5% Mn	25,87	0,892	0,0011	0,995	0,0083	8,39903	0,998	1,30332495	0,12236038
	10% Mn	17,51	0,945	0,0007	0,958	$4,052.10^{-6}$	200,40080	0,998	1,48516457	0,13712361

III.7. Activité Antibactérienne

III.7.1. Evaluation de l'activité antibactérienne

L'observation des boîtes de Pétri après 18 heures d'incubation à 37°C (figure III-10) montre une variation de la zone d'inhibition autour des films déposés. Pour l'échantillon dopé à 0% en Mn (ligne 1), la croissance bactérienne atteint le bord du film sans zone d'inhibition visible, que ce soit pour Escherichia coli (colonne a) ou Staphylococcus aureus (colonne b). Cela nous montre que notre matrice de base toute seule ne libère aucune substance toxique capable de voyager ou de se propager dans la gélose. À l'œil nu, le film à 0% n'a donc pas d'action antibactérienne à distance.

À 5% de Mn (ligne 2), un halo translucide apparaît autour du film pour les deux souches. Pour l'échantillon à 10% de Mn (ligne 3), ce halo est plus large et plus net, indiquant une zone d'inhibition accrue par rapport aux échantillons précédents. En comparant les colonnes, on observe que le halo d'inhibition est plus étendu et plus distinct pour

Staphylococcus aureus (colonne b) que pour Escherichia coli (colonne a), et ce, de manière plus marquée à 10% de Mn.

Une analyse comparative fine de ces halos met en évidence une sensibilité plus marquée de la souche Gram+ (S. aureus) par rapport à la souche Gram- (E. coli). Chez S. aureus, la zone d'inhibition apparaît plus large, plus claire et mieux définie, ce qui témoigne d'une lyse cellulaire plus efficace. Cette différence de réponse macroscopique s'explique par les disparités structurelles des enveloppes cellulaires. L'absence de membrane externe chez S. aureus facilite l'interaction directe des ROS et des ions libérés par la matrice avec sa paroi épaisse de peptidoglycane, provoquant une déstabilisation rapide de l'intégrité cellulaire. À l'opposé, la membrane externe des E. coli, riche en lipopolysaccharides, constitue une barrière sélective complexe qui limite la pénétration des agents bactéricides, imposant une pression oxydative plus soutenue pour atteindre un résultat équivalent .

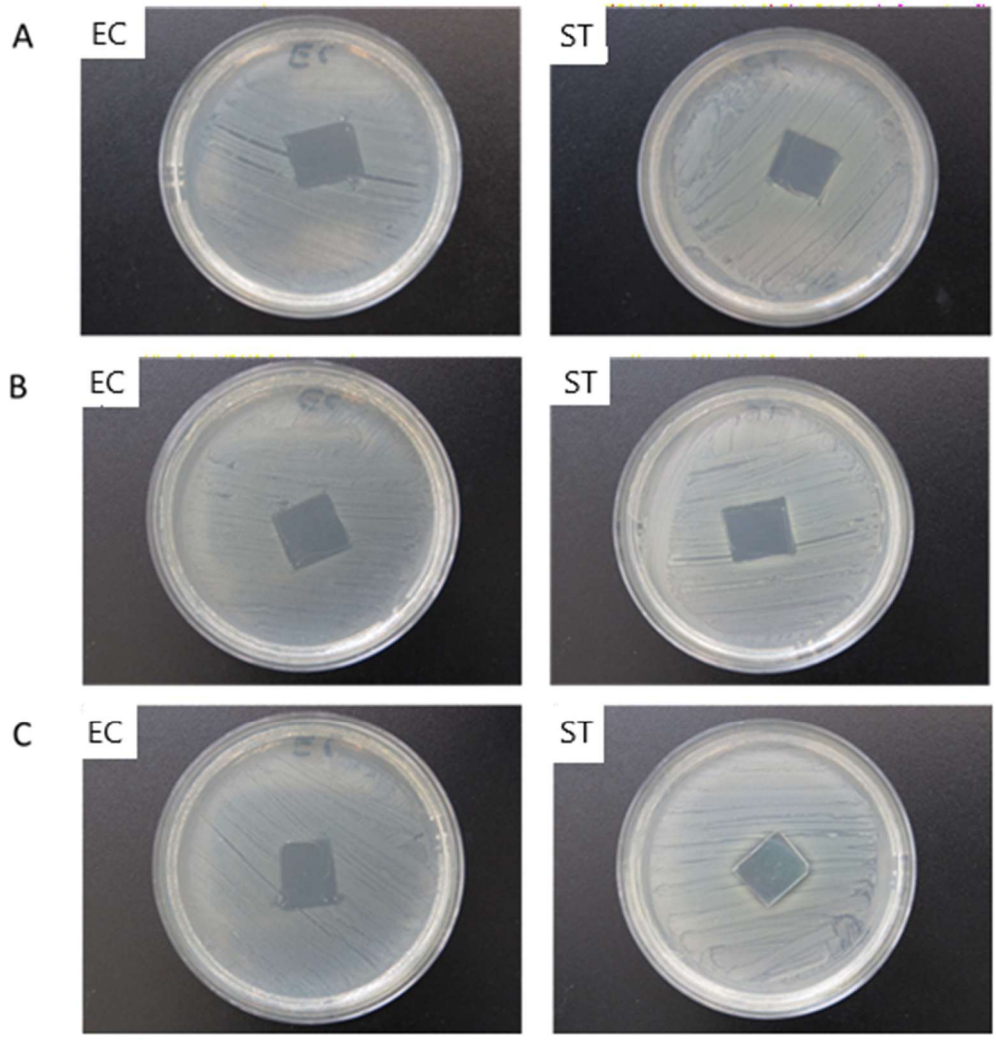


Figure III-10 : *Aspect macroscopique (boites de pétri) du Test de diffusion après incubation pendant 18h à 37°. A) dopage à 0% en Mn, B) dopage à 5% en Mn, C) dopage à 10% en Mn pour*

III.7.2. Analyse microscopique de l'interface

L'observation au microscope optique (grossissement x10, Figure) de la frontière entre la zone non traitée (tapis bactérien) et la zone traitée (sous le film) nous permet d'évaluer l'effet du contact direct pour chaque souche en fonction du taux de dopage en Manganèse (Mn) :

1. Échantillon témoin (0% Mn)

- Pour E. coli : Les microphotographies révèlent une interface diffuse et mal délimitée (indiquée par les lignes repères). Les bactéries colonisent activement la zone de contact, traduisant une absence d'activité inhibitrice intrinsèque du film non dopé.
- Pour S. aureus : On observe une prolifération bactérienne qui s'étend de manière homogène jusqu'au cœur de l'interface. L'absence de démarcation nette confirme que le simple contact avec la surface non dopée ne suffit pas à bloquer le développement de cette souche Gram+.

2. Dopage à 5% en Mn (Effet intermédiaire)

- Pour E. coli : On note une première amélioration de la netteté de l'interface. La zone traitée commence à apparaître plus claire, signe d'une limitation progressive de la prolifération bactérienne à son voisinage immédiat.
- Pour S. aureus : La séparation devient plus franche et droite. On observe une réduction visible de la densité des colonies à proximité de la zone traitée, ce qui suggère que l'incorporation de 5% de Mn commence à induire un stress bactériostatique local.

3. Dopage à 10% en Mn (Effet maximal)

- Pour E. coli : Ce cliché est le plus probant. La zone traitée est nettement plus "propre" (exempte de colonies bactériennes) par rapport à la zone non traitée. L'interface est très marquée et rigoureusement délimitée, démontrant une inhibition optimale de la croissance bactérienne.
- Pour S. aureus : La zone traitée apparaît très homogène, claire et totalement exempte de tapis bactérien, contrastant fortement avec la densité de la zone non traitée. L'effet inhibiteur est ici à son maximum, confirmant que le taux de 10% de dopage au Mn confère au matériau une réelle efficacité antibactérienne, capable de surmonter la barrière de la paroi épaisse des bactéries Gram+.

L'observation microscopique révèle une corrélation directe entre le taux de dopage au Manganèse et l'efficacité antibactérienne (visible en Figure III-11). Alors que l'échantillon à 0% de dopage se comporte comme un matériau inerte, permettant la colonisation bactérienne, les échantillons dopés présentent une zone d'inhibition croissante. À 10% de Mn, la formation d'une interface nette et propre confirme l'activité bactéricide du film, validant ainsi l'intérêt du dopage métallique pour le développement de surfaces intelligentes et auto-décontaminantes .

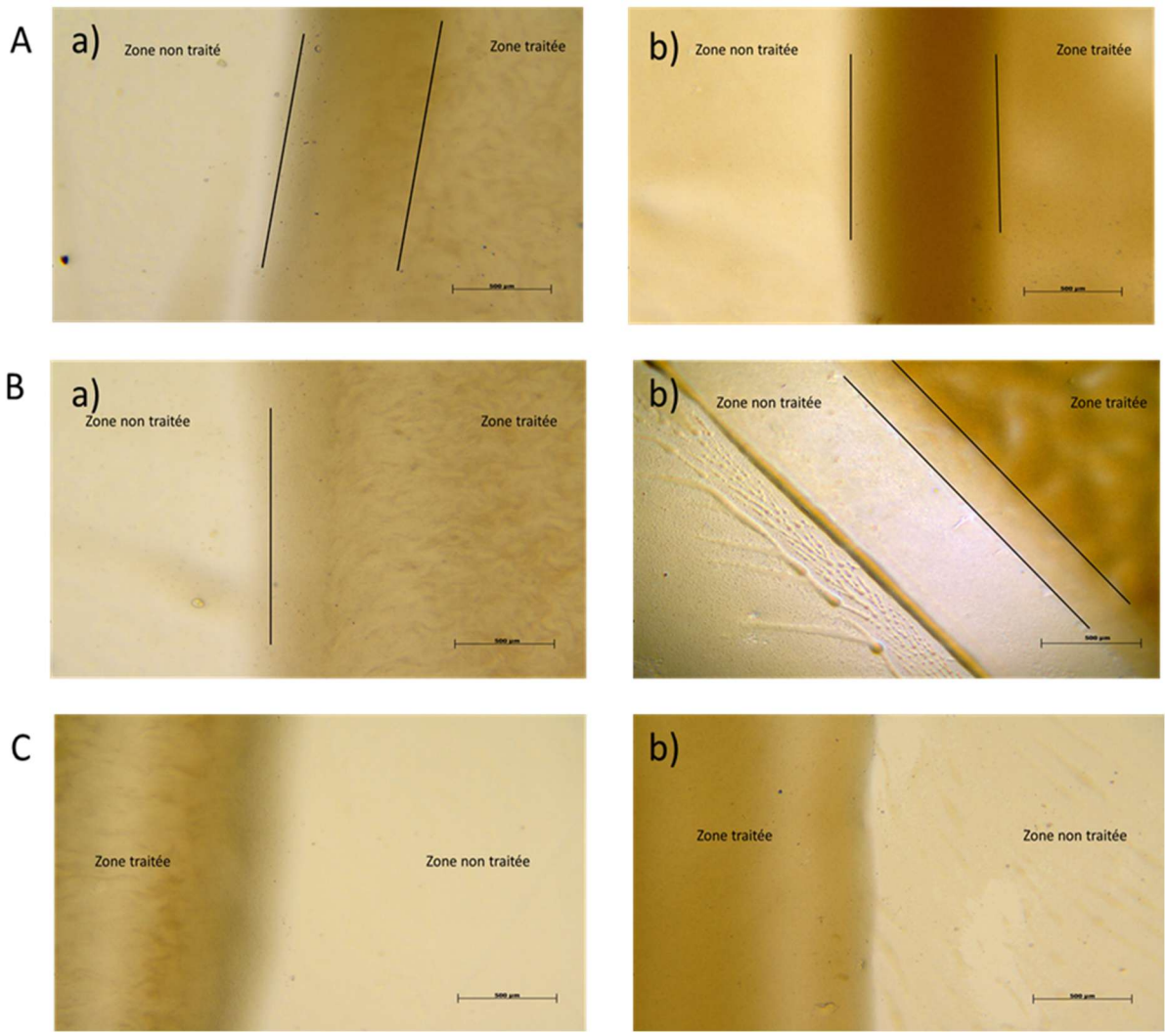


Figure III-11 *:Aspect microscopique de l'interface du Test de diffusion au microscope optique au grossissement x10. A) dopage à 0% en Mn, B) dopage à 5% en Mn, C) dopage à 10% en Mn pour a) Escherichia Coli et b) Staphylococcus aureus.*

L'efficacité antibactérienne observée pour les deux souches étudiées révèle des différences de comportement liées à leur organisation cellulaire. Les deux souches ont montré une inhibition croissante avec le taux de dopage au manganèse. Toutefois, si l'activité antibactérienne repose fondamentalement sur la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) et la libération d'ions métalliques au sein de la matrice dopée, les interactions précises avec la cellule diffèrent selon l'organisation de la paroi bactérienne (Sirelkhatim, 2015; Zhang, 2013).

- Concernant E. coli (Gram-) : La sensibilité observée peut être attribuée à la structure complexe de sa membrane externe (Espitia, 2012). Les espèces réactives de l'oxygène (ROS) et les ions libérés par la couche mince induisent une peroxydation lipidique des composants de la membrane externe (lipopolysaccharides), entraînant rapidement une perte d'intégrité cellulaire et la mort bactérienne (Foster, 2011).
- Concernant S. aureus (Gram+) : Malgré la présence d'une paroi épaisse de peptidoglycane, la souche a montré une sensibilité significative au dopage (Espitia, 2012). Ici, le mécanisme dominant semble être lié à l'adsorption des ions métalliques sur les acides teichoïques de surface, couplée à une déstabilisation progressive de la paroi sous l'effet du stress oxydatif généré par le film dopé (Sirelkhatim, 2015) (schématisée en Figure III-12).

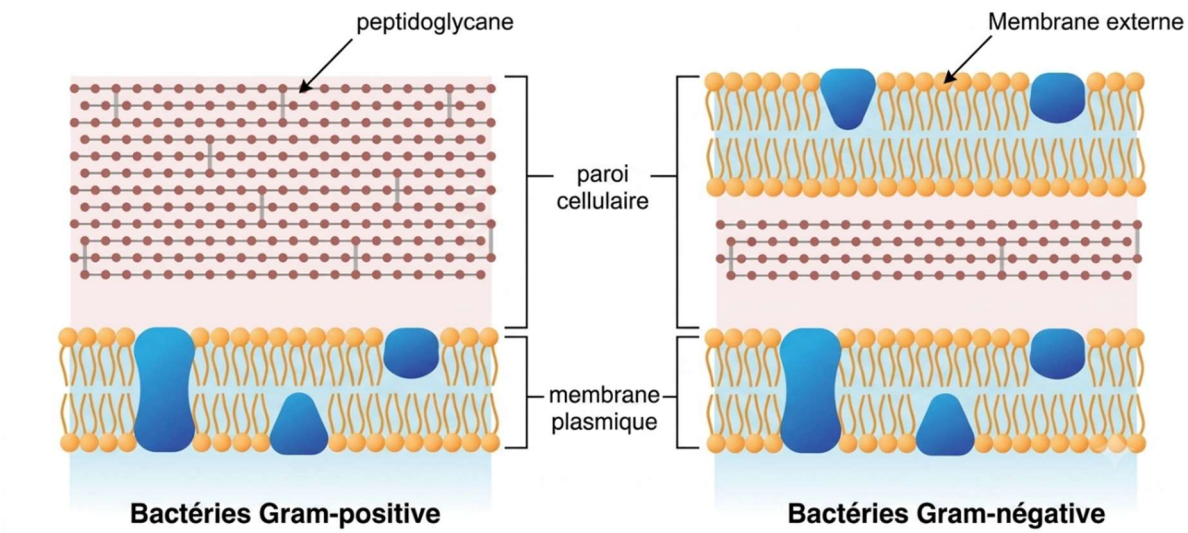


Figure III-12 : *Comparaison de l'ultrastructure de la paroi cellulaire chez les bactéries Gram-positive et Gram-négative (original).*

III.8. Conclusion

L'ensemble des caractérisations réalisées sur les couches minces bicouches TiO_2/ZnO dopées au manganèse converge vers une conclusion cohérente et hiérarchisée.

Sur le plan structural, le dopage au Mn induit une ingénierie de phase progressive, marquée par la disparition de la brookite et la stabilisation de la phase spinelle Zn_2TiO_4, sans formation d'oxydes secondaires parasites. La morphologie évolue favorablement avec la concentration en dopant, aboutissant à 10 % Mn à une surface homogène et compacte,

confirmée par la chute significative de la rugosité (R_q = 8,03 nm). L'incorporation effective du manganèse dans la matrice TiO_2 a été validée par l'analyse EDS, avec une distribution élémentaire homogène.

Sur le plan optique, le dopage réduit progressivement le gap optique de 3,42 eV à 3,04 eV, élargissant l'absorption vers le domaine visible par création de niveaux intermédiaires issus de l'interaction sp-d des électrons 3d du Mn^{2+}. Cette réduction du gap est directement à l'origine de l'amélioration des performances photocatalytiques, avec une efficacité de dégradation du bleu de méthylène atteignant 66,77 % sous irradiation UV pour le film dopé à 10 % Mn.

L'activité antibactérienne suit la même tendance, avec les zones d'inhibition les plus étendues obtenues à 10 % Mn pour les deux souches testées (*E. coli* et *S. aureus*), cette dernière s'avérant plus sensible en raison de l'accessibilité accrue des ROS à sa paroi de peptidoglycane.

En définitive, le taux de 10 % Mn représente le compromis optimal entre qualité microstructurale, transparence optique et efficacité fonctionnelle, validant la stratégie d'hétérojonction dopée ZnO/TiO_2:Mn comme solution prometteuse pour les revêtements antibactériens photocatalytiques.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce mémoire avait pour objectif l'élaboration et la caractérisation de couches minces composites TiO_2 :Mn/ZnO, déposées par évaporation thermique sous vide sur substrats en verre et soumises à un recuit à 450 °C, dans le but de développer des revêtements transparents multifonctionnels alliant activité photocatalytique et propriétés antibactériennes.

La motivation de ce travail s'inscrit dans un contexte scientifique et applicatif précis : la contamination bactérienne des surfaces transparentes à fort contact (écrans, vitrages) représente un enjeu sanitaire majeur, tandis que les solutions antimicrobiennes conventionnelles à base d'agents chimiques libérables souffrent d'instabilité à long terme et de toxicité potentielle. Les oxydes semi-conducteurs ZnO et TiO_2 s'imposent comme des alternatives prometteuses en raison de leur transparence optique élevée, leur stabilité chimique et leur activité biocide intrinsèque par voie photocatalytique. Cependant, leurs limitations complémentaires photocorrosion du ZnO et recombinaison rapide des porteurs dans le TiO_2 justifient pleinement la stratégie d'hétérojonction dopée au manganèse retenue dans ce travail.

Le premier chapitre a posé les bases théoriques indispensables : mécanismes de formation des couches minces (nucléation, croissance, coalescence), techniques d'élaboration physiques et chimiques, notions de physique des semi-conducteurs, et propriétés structurales, optiques, électriques et fonctionnelles du ZnO et du TiO_2. Il a également mis en évidence la complémentarité de ces deux oxydes et l'intérêt des architectures dopées en bicouche pour dépasser leurs limitations individuelles.

Le deuxième chapitre a décrit le protocole expérimental complet : préparation et nettoyage rigoureux des substrats en verre, dépôt séquentiel des couches par évaporation thermique sous vide, traitement de recuit, et présentation de l'ensemble des techniques de caractérisation mises en œuvre DRX, MEB, AFM, spectrophotométrie UV-Visible, mesure de l'angle de contact ainsi que les protocoles d'évaluation de l'activité photocatalytique par dégradation du bleu de méthylène et de l'activité antibactérienne par diffusion sur gélose.

Le troisième chapitre, cœur expérimental du mémoire, a permis de dégager les conclusions suivantes. Le dopage au manganèse pilote une ingénierie de phase rigoureuse au sein du composite, substituant la phase brookite du TiO_2 par la structure spinelle cubique

Zn_2TiO_4, sans générer de phases parasites. Sur le plan morphologique, la concentration de 10 % Mn se révèle un point de restructuration optimal, produisant une surface compacte, homogène et exempte de microfissures, avec une rugosité minimale (R_q = 8,03 nm). Optiquement, le dopage induit une réduction continue du gap de 3,42 à 3,04 eV et une augmentation de l'indice de réfraction jusqu'à 2,40, tout en maintenant une transmittance acceptable supérieure à 67 % dans le visible. Ces modifications structurales et optiques se traduisent par une amélioration significative des performances fonctionnelles : l'efficacité photocatalytique atteint 66,77 % sous UV pour le film à 10 % Mn, et l'activité antibactérienne est maximale pour cette même concentration, avec une inhibition effective des deux souches E. coli et S. aureus.

Ce travail démontre ainsi que l'hétérojonction TiO_2:Mn /ZnO à 10 % de manganèse, élaborée par une technique de dépôt physique simple et reproductible, constitue un revêtement fonctionnel transparent répondant aux critères de durabilité, de transparence et d'efficacité biocide requis pour des applications sur surfaces transparentes à fort contact. Les perspectives ouvertes par ce travail portent notamment sur l'évaluation de ces couches sous irradiation lumière visible, l'optimisation de l'épaisseur et du nombre de couches, ainsi que l'extension des tests antibactériens à un spectre microbien plus large en conditions réelles d'utilisation.

Références

Références

Ali, M. (2026). *Organic thin-film transistors based on thin films of polymer and nanocomposite materials.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics.

Almeida, C. R. (2026). *Tunable structure–property engineering and visible-light photocatalytic performance of ZnO:TiO2 nanocomposites synthesized via a solid-state route.* RSC Advances.

Alothoum, M. A. (2025). A Review of the Synthesis, Structural, and Optical Properties of TiO2 Nanoparticles: Current State of the Art and Potential Applications. *Crystals*, 944.

Amrani, R. L. (2024). Structural and optical properties of highly Ag-doped TiO2 thin films prepared by flash thermal evaporation. *Physica Scripta*.

Arjona, N. C. (2025). Surface and Interfacial Defects in Nanomaterials for Sustainable Energy Production and Storage. *John Wiley & Sons*.

Assigbe, K. (2019). *Assigbe, Kossi. (2019). Caractérisation et modélisation des propriétés mécaniques des couches minces pour l'intégration 3D - Application aux matériaux plastiques et aux grandes déformations.*

Baghdad, R. K. (2012). Mn doped ZnO nanostructured thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis method. *Superlattices and Microstructures*, 711–721.

Bahşi, Z. B.–g.-6. (2007). Effects of Mn and Cu doping on the microstructures and optical properties of sol–gel derived ZnO thin films. *Optical Materials*, 672-678.

Barajas, N. R. (2022). Study of the Interaction of Ti–Zn as a Mixed Oxide at Different pH Values Synthesized by the Sol–Gel Method and Its Antibacterial Properties. *Nanomaterials* .

Baturay, S. B. (2023). Influence of Mn doping on electrical properties of TiO2/Si heterojunction diode. *Zeitschrift für Naturforschung A*.

Bauer, E. (1958). *Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberfläche.* Zeitschrift für Kristallographie.

Références

Bergmann, E. (2014). Récupéré sur Techniques de l'Ingénieur: https://www.techniques-ingenieur.fr/auteur/bergmann-erich-7777

Bhatt, V. D. (2016). Surface morphological and nanomechanical properties of PLD-derived ZnO thin films. *Nanoscale Research Letters*, 327.

Blažeka, D. R. (2022). Enhancement of methylene blue photodegradation rate using laser synthesized Ag-doped ZnO nanoparticles. *Nanomaterials*.

Bogdan, J. (2015). Comparison of Infectious Agents Susceptibility to Photocatalytic Effects of Nanosized Titanium and Zinc Oxides: A Practical Approach. *Nanoscale Research Letters*.

Bouhssira, N. e. (2006). Influence of annealing temperature on the properties of ZnO thin films deposited by thermal evaporation. *Applied Surface Science*.

Brinker, C. J. (1990). *Sol–gel science: The physics and chemistry of sol–gel processing.* Academic Press.

Bullen, J. C. (2021). A revised pseudo-second-order kinetic model for adsorption, sensitive to changes in adsorbate and adsorbent concentrations. *Langmuir*.

Byrne, J. A.-I.-L. (2015). A review of heterogeneous photocatalysis for water and surface disinfection. *Molecules*, 5574-5615.

Cavaleiro, A. &. (2006). *Nanostructured Coatings.* Springer.

Chang, Y.-N. F.-Y.-Y. (2024). Sampling evaluation of bacteria on smart phone screen surface. *Annals of Work Exposures and Health*.

Chapman, B. (1980). *Glow discharge processes: Sputtering and plasma etching.* Wiley.

Cullity, B. &. (2001). *Elements of X-Ray Diffraction, 3rd edition.* New Jersey: Prentice Hall.

Das, A. L. (2023). Mn-Modified ZnO nanoflakes for optimal photoelectrochemical performance under visible light: experimental design and theoretical rationalization. *The Journal of Physical*.

Références

DeVore, J. R. (1951). Refractive Indices of Rutile and Sphalerite. *J. Opt. Soc. Am*.

Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 53–229.

Dobrzanski, L. A. (2014). Hardness of nanocrystalline TiO_2 thin films (LPHTRS/HERMS). *Archives of Materials Science and Engineering*.

Douglas A. Skoog, F. J. (2007). *Principles of Instrumental Analysis.* Cole. USA: Thomson Brooks.

eckertova. (1986). *physics of thin film.* plenum.

Eddy, D. R. (2023). Heterophase Polymorph of TiO_2 (Anatase, Rutile, Brookite, TiO_2(B)) for Efficient Photocatalyst. PMC / Nanomaterials.

Espitia, P. J. (2012). Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. *Food and Bioprocess Technology*.

Fatimazahra, S. L. (2023). Review of hospital effluents: special emphasis on characterization, impact, and treatment of pollutants and antibiotic resistanc. *Environmental Monitoring and Assessment*.

Forro, L. e. (1994). High mobility n-type charge carriers in large single crystals of anatase. *J. Appl. Phys.*

Foster, H. A. (2011). Photocatalytic disinfection using TiO2: spectrum and mechanism of antimicrobial activity. *Applied Microbiology and Biotechnology*.

Fujishima, A. &. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 37–38.

Fujishima, A. R. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*.

Fujishima, A. Z. (2008). TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 515–582.

futuremarketinsights. (2025). *Hospital Disinfectant Products & Services Market: Size & Trends 2025–2035.* Rahul Pandita. Récupéré sur https://www.futuremarketinsights.com/reports/hospital-disinfectant-products-and-services-market

George, S. M. (2010). Atomic layer deposition: An overview. *Chemical Reviews*, 111–131.

Ghamarpoor, R. e. (2024). *A Review of Synthesis Methods, Modifications, and Mechanisms of ZnO/TiO2-Based Photocatalysts for Photodegradation of Contaminants.* Catalysts.

Giessibl, F. J. (2003). Advances in atomic force microscopy. *Reviews of Modern Physics*, 949–983.

Gopal, P. &. (2006). Polarization, piezoelectric constants, and elastic constants of ZnO, MgO, and CdO. *Journal of Electronic Materials*, 538–542.

Grand View Research. (2025). Récupéré sur https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/antibacterial-glass-industry

Grčić, I. P. (2018). Photocatalytic activity of TiO2 thin films: kinetic and efficiency study. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*.

Growth Market Reports. (2024). Récupéré sur https://growthmarketreports.com/report/antimicrobial-coated-touchscreen-market

Gupta, D. C. (2020). Enhancing photocatalytic degradation of quinoline by ZnO: TiO2 mixed oxide: Optimization of operating parameters and mechanistic study. *Journal of environemental managemet*.

Haffad, S. &. (2019). Interfacial structure and electronic properties of TiO2/ZnO/TiO2 for photocatalytic and photovoltaic applications: A theoretical study. *Surface Science*.

Haynes, W. (2014). *Handbook of Chemistry and Physics.* Boca Raton: CRC press.

Heavens, O. (1991). *Optical Properties of Thin Solid Films.* New York: Dover Publications.

Hench, L. L. (1990). The sol–gel process. Chemical Reviews.

Références

Ho, Y. &. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 451–465.

Hoffmann, M. M. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 69–96.

Islam, M. A. (2025). Enhanced visible light driven photocatalytic activity of copper and manganese co-doped zinc oxide thin films. *Korean Journal of Chemical Engineering*.

Iuga, M. e. (2007). Ab-initio simulation of elastic constants for some ceramic materials. *Eur. Phys. J. B*.

Ivanova A, S. e. (2025). *ZnO/TiO2 photocatalysts for degradation of methyl orange by low-power irradiation.* Journal of Photochemistry and Photobiology.

Janotti, A. a. (2009). Fundamentals of Zinc Oxide as a Semiconductor. *Reports on Progress in Physics*.

Kammoun, J. D. (2025). Elaboration of TiO_2–ZnO Coatings Through Spray-Pyrolysis Technology and the Study of Their Microstructural, Nanoindentation and Optic Properties. *ransactions of the Indian Institute of Metals*.

Kennedy, J. &. (1995). Particle swarm optimization. In Proceedings of ICNN'95 . *International Conference on Neural Network*, 1942–1948.

Khaki, M. R. (2020). Sol–gel synthesized ZnO/Mn–TiO2 core–shell nanocomposite and its elevated activity for methyl orange degradation. *Journal of Nanophotonics*.

Khaldi, O. M. (2021). Theoretical and experimental investigation of the electronic, optical, electric, and elastic properties of Zn-doped anatase TiO2 for photocatalytic applications. *Applied Physics A*.

Kim, M. e. (2025). *thin-film batteries for on chip and wearable application.* advanced materials.

Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics, 8th edition.* New York: John Wiley & Sons.

Références

Klienchen de Maria, V. e. (2025). Color-neutral, transparent, antimicrobial glass surface based on nanostructured Cu–Z. *Scientific Reports*.

Kołodziejczak-Radzimska, A. &. (2014). Zinc oxide—from synthesis to application.

Kuriyama, A. F. (2021). Prevalence of bacterial contamination of touchscreens and posterior surfaces of smartphones owned by healthcare workers: a cross-sectional study. *BMC Infectious Diseases*.

L'vov, B. V. (2004). Kinetics and mechanism of free-surface vaporization of zinc, cadmium and mercury oxides analyzed by the third-law method. *Thermochimica acta*, 187-193.

Lage, V. M.-F. (2023). On the vibrational properties of transition metal doped ZnO: Surface, defect, and bandgap engineering. *Acta Materialia* .

Lardjane, S. (2013). Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au cobalt.

Lekoui, F. A. (2021). Investigation of the effects of thermal annealing on the structural, morphological and optical properties of nanostructured Mn doped ZnO thin films. *Optical materials*.

Lekoui, F. A. (2024). On the substrate heating effects on structural, mechanical and linear/non-linear optical properties of Ag–Mn co-doped ZnO thin films. *Optical Material*.

Lekoui, F. O. (2018). Effect of annealing temperature on the properties of Ag doped ZnO thin films. *Materials research express*.

Ma, H. H. (2021). A High-Efficiency TiO_2/ZnO Nano-Film with Surface Oxygen Vacancies for Dye Degradation. Materials. *Materials*.

Machlin, E. S. (2006). *Materials science in microelectronics: The relationship between thin film processing and structure.* Amsterdam, The Netherlands: Elsevier.

Maissel, L. I. (1970). *Handbook of thin film technology.* New York: McGraw-Hill.

Références

Mane, R. L.-H. (2005). Nanocrystalline TiO_2/ZnO Thin Films: Fabrication and Application to Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry*.

Mardare, D. &. (1999). Optical dispersion analysis of TiO2 thin films based on variable-angle spectroscopic ellipsometry measurements. *Mater. Sci. Eng*.

Martinu, L. &. (2000). Plasma deposition of optical films and coatings: A review. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2619–2645.

Matsunaga, T. T. (1985). hotoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiology Letters*, 211–214.

Mattox, D. M. (2010). *handbook of physical vapor deposition (PVD) processing (2nd ed.).* William Andrew.

McLachlan, J. (2010). hotocatalytic disinfection using TiO_2: spectrum and mechanism. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1581–1593.

Moezzi, A. M. (2012). Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*, 185–186.

Nakata, K. &. (2012). TiO_2 photocatalysis: Design and applications. Journal of Photochemistry and Photobiology.

Navrotsky, A. (2009). Energetics of oxide nanoparticles. *International Journal of Quantum Chemistry*.

O'Neill, S. e. (2023). Comparison of TiO_2 and ZnO photocatalysts for inactivation of Escherichia coli in water. Industrial & Engineering Chemistry Research.

Ohring, M. (2002). *Materials science of thin films: Deposition and structure (2nd ed.* San Diego: Academic Pres.

Özgür, Ü. A.-J. (2005). *A comprehensive review of ZnO materials and devices. .* Journal of Applied Physics.

Patterson, A. (1939). The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review*, 978–982.

Références

Peiteado, M. I. (2007). Microstructural development of tin-doped ZnO bulk ceramics. *Materials chemistry and physics*, 1-6.

Pierson, H. O. (1999). Handbook of chemical vapor deposition: Principles, technology and applications (2nd ed.). *William Andrew*.

Prasad, R. &. (2020). Materials for Renewable and Sustainable Energy.

Qiu, H. L.-S.-7. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A*.

Reeber, R. R. (1970). Lattice parameters of ZnO from 4.2° to 296°K. Journal of Applied Physics.

Sahu, D. e. (2022). Study on Crystallographic and Electronic Band Structure of Wurtzite ZnO. *ResearchGate*.

Seshan, K. &. (2018). *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (4e éd.).* William Andrew.

Settara, K. (2024). Elaboration and characterization of Transparent Conductive Oxide (TCO) based on ZnO:Mn/Ag/ZnO:Mn Multilayers.

Settara, K. Ț. (2026). Tailoring ZnO thin films via ALD: Impact of cycle number on structural, optical, wettability, photocatalytic and morphological properties. *Results in Chemistry*.

Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Foundations of Crystallography*, 751-767.

Singh.S, K. (2024). *Conductive Polymer Thin Films for Energy Storage and Conversion: Supercapacitors, Batteries, and Solar Cells.* Energy & Fuels.

Sirelkhatim, A. M. (2015). Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. *Nano-Micro Letters*, 219–242.

Smith, D. L. (1995). *Thin-film deposition: Principles and practice.* McGraw-Hill.

Références

Soussi, A. e. (2021). Electronic and optical properties of rutile, anatase and brookite TiO_2. journal of Electronic Materials.

Subramanyam, T. K. (2000). Physical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures. *Crystal Research and Technology*.

Tagreed, M. (2014). ZnO nanoparticles: Synthesis and crystal structure study. *Journal of Wasit for Science and Medicine*.

Tang, H. e. (1994). Optical properties of anatase (TiO2). *Solid State Commun*.

Tauc, J. G. (1966). Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germaniu. *Physica Status Solidi*, 627–637.

Thornton, J. A. (1986). The microstructure of sputter-deposited coatings. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum. *Surfaces, and Films*.

Todorova, N. G. (2015). Photocatalytic NOx oxidation over modified ZnO/TiO_2 thin films. *Catalysis Today*, 41–46.

Vallejo, W. C.-U. (2019). Surface chemistry of TiO_2-ZnO thin films doped with Ag. Its role on the photocatalytic degradation of methylene blue. *Catalysis Today*, 17–24.

Vallejo, W. C.-U. (2023). Improvement of the photocatalytic activity of ZnO thin films doped with manganese. *Heliyon*.

Vallejo, W. D.-U. (2020). Methylene Blue Photodegradation under Visible Irradiation on Ag-Doped ZnO Thin Films. *International Journal of Photoenergy*.

Venables, J. S. (1984). Nucleation and growth of thin films. *Reports on Progress in Physics*, 399–459.

Vossen, J. L. (1978). *Thin film processes.* New York: Academic Press.

Wang, F. e. (2014). Thermodynamic and elastic properties of hexagonal ZnO under high temperature. *Journal of Alloys and Compounds*.

Références

Wasa, K. &. (1992). *Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Thin Films, Micromachining, and Nanotechnolog.* William Andrew Publishing.

Widyastuti, E. C.-T.-L.-C. (2023). Photocatalytic antimicrobial and photostability studies of TiO_2/ZnO thin films. *Arabian Journal of Chemistry*.

Yang, S. G. (2013). Structural, optical and magnetic properties of Mn-doped ZnO thin films prepared by sol–gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.

Zhang, Y. N. (2013). Biomedical applications of zinc oxide nanomaterials. *Current Molecular Medicine*.

Résumé

Ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces TiO_2:Mn/ZnO déposées sur substrats en verre par évaporation thermique sous vide, avec un recuit à 450°C, pour trois teneurs en manganèse : 0 %, 5 % et 10 %. L'analyse structurale par DRX révèle un système multiphasique coexistant (ZnO wurtzite, brookite TiO_2, $ZnTiO_3$, Zn_2TiO_4), et démontre que le dopage en Mn provoque la conversion de la phase brookite en spinelle cubique Zn_2TiO_4 sans formation d'oxydes parasites. La caractérisation morphologique par MEB et AFM montre que le film à 10 % Mn présente la surface la plus homogène et la moins rugueuse (R_q = 8,03 nm). La spectrophotométrie UV-Visible indique une transmittance supérieure à 67 % dans le visible et met en évidence une réduction progressive du gap optique de 3,42 eV à 3,04 eV avec l'augmentation du dopage, accompagnée d'une hausse de l'indice de réfraction statique jusqu'à 2,40. La modélisation cinétique de la photodégradation du bleu de méthylène selon le modèle PSO (Option 1) confirme que la couche dopée à 10 % Mn offre l'activité photocatalytique optimale (efficacité de 66,77 % sous UV, k_2 = 0,05305 $UA^{-1}\cdot min^{-1}$). Les tests antibactériens par diffusion sur gélose démontrent une inhibition croissante des souches E. coli et S. aureus avec le taux de dopage, avec une efficacité maximale à 10 % Mn.

Mots-clés : Couche mince, ZnO, TiO_2, Dopage Manganèse, Hétérojonction, Évaporation thermique sous vide, Photocatalyse, Activité antibactérienne, Gap optique, MEB, AFM, DRX.

Abstract

This work focuses on the elaboration and characterization of TiO_2:Mn/ZnO thin films deposited on glass substrates by vacuum thermal evaporation, followed by annealing at 450°C, for three manganese concentrations: 0%, 5%, and 10%. X-ray diffraction structural analysis reveals a multiphase coexisting system (wurtzite ZnO, brookite TiO_2, $ZnTiO_3$, Zn_2TiO_4), demonstrating that Mn doping drives the conversion of the brookite phase into the cubic spinel Zn_2TiO_4 without forming secondary oxide phases. Morphological characterization by SEM and AFM shows that the 10% Mn film exhibits the most homogeneous and smoothest surface (R_q = 8.03 nm). UV-Visible spectrophotometry indicates transmittance above 67% in the visible range and reveals a progressive reduction in the optical bandgap from 3.42 eV to 3.04 eV with increasing doping, accompanied by a rise in the static refractive index up to 2.40. Kinetic modelling of methylene blue photodegradation

using the PSO model (Option 1) confirms that the 10% Mn-doped film provides the optimal photocatalytic activity (degradation efficiency of 66.77% under UV, k_2 = 0.05305 $AU^{-1} \cdot min^{-1}$). Antibacterial disk diffusion tests demonstrate increasing inhibition of E. coli and S. aureus strains with doping level, with maximum efficiency at 10% Mn.

Keywords: Thin film, ZnO, TiO_2, Manganese doping, Heterojunction, Vacuum thermal evaporation, Photocatalysis, Antibacterial activity, Optical bandgap, SEM, AFM, XRD.

ملخص

، مُرَسَّبة على ركائز زجاجية TiO_2:Mn/ZnO يركز هذا العمل على تحضير وتوصيف أغشية رقيقة ثنائية الطبقة من بواسطة التبخير الحراري الفراغي، متبوعًا بالتلدين عند 450 درجة مئوية، لثلاثة تراكيز منجنيز: 0%، 5%، و10%. ، بروكيتZnO وورتزيت) يكشف تحليل التركيب البلوري باستخدام حيود الأشعة السينية عن نظام متعدد الأطوار متعايش ، مما يدل على أن تطعيم المنجنيز يحفز تحويل طور البروكيت إلى طور الإسبينيل المكعب(Zn_2TiO_4، $ZnTiO_3$، TiO_2 (SEM) دون تكوين أطوار أكسيد ثانوية. يُظهر التوصيف المورفولوجي باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح Zn_2TiO_4 تشير .(نانومتر Rq = 8.03) أن غشاء 10% منجنيز يتميز بسطح أكثر تجانسًا ونعومة (AFM) والمجهر الذري الماسح قياسات الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية إلى نفاذية تزيد عن 67% في نطاق الضوء المرئي، وتكشف عن انخفاض تدريجي في فجوة النطاق البصري من 3.42 إلكترون فولت إلى 3.04 إلكترون فولت مع زيادة نسبة التشويب، مصحوبًا بارتفاع في معامل الانكسار الساكن إلى 2.40. يؤكد النمذجة الحركية لتحلل الميثيلين الأزرق ضوئيًا باستخدام كفاءة تحلل) (الخيار 1) أن الغشاء المشوب بنسبة 10% من المنغنيز يوفر النشاط التحفيزي الضوئي الأمثل PSO نموذج تُظهر اختبارات انتشار .(وحدة امتصاص ضوئي/دقيقة k_2 = 0.05305تبلغ 66.77% تحت الأشعة فوق البنفسجية، القرص المضاد للبكتيريا زيادة في تثبيط سلالات الإشريكية القولونية والمكورات العنقودية الذهبية مع مستوى التشويب، مع أعلى كفاءة عند 10% من المنغنيز.

أظهرت اختبارات انتشار القرص المضاد للبكتيريا زيادة في تثبيط سلالات الإشريكية القولونية والمكورات العنقودية ، TiO_2، ZnOالذهبية مع مستوى التشويب، مع أعلى كفاءة عند 10% من المنغنيز. الكلمات المفتاحية: غشاء رقيق، تطعيم المنغنيز، وصلة غير متجانسة، تبخير حراري فراغي، التحفيز الضوئي، النشاط المضاد للبكتيريا، فجوة النطاق .XRD، AFM، SEMالبصري،