

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE «Abbes LAGHROUR» DE KHENCHELA

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

Département Sciences de la matière



N° de série :.....

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Étude des oxydes métalliques fonctionnels SnO_2 et ZnSnO_3 en couches minces

Réalisé par :

➤ *Rachid RIM*

Dirigé par :

Dr. Sabrina IAICHE

Membres de jury :

Président Dr. Farid LEKMINE

Examineur Dr. Zoubir HEMAME

Année universitaire : 2020/2021

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

Premièrement nous remercions ALLAH le tout puissant de nous avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser notre mémoire.

*Un grand merci à notre Encadreur de mémoire **Madame Sabrina IAICHE** Enseignante à l'Université Abbes LAGHROUR de Khenchela, pour nous avoir accueillies, puis pour nous avoir guidées et bénéficier de ses compétences scientifiques.*

*On tient à remercier **Monsieur Farid LEKMINE** Enseignant à l'Université Abbes LAGHROUR de Khenchela pour présider ce travaille de juger ce travail.*

*On tient à remercier **Monsieur Zoubir HEMAME** Enseignante à l'Université Abbes LAGHROUR de Khenchela, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner travail.*

Enfin, nous remercions chaleureusement tous ceux qui nous ont soutenus et étaient patients avec nous.

Dédicace

Pour les parents...

Rachid ...

Liste des figures

Liste des figures de chapitre I

Figure I.1. Illustration d'une couche mince déposée sur un substrat.	4
Figure I.2. Schéma illustrant les processus majeurs se produisant lors de l'excitation d'un semi-conducteur par une énergie $h\nu > E_{BG}$. La paire e^-/h^+ créée peut : (a) se recombiner au coeur de la particule ou (b) à la surface, (c) réduire les molécules 'A' adsorbées à la surface ou (d) les oxyder	7
Figure I.3. Schéma montrant la génération d'espèces oxydantes en photo catalyse	8
Figure I.4. Evolution du nombre de publication traitant : ZnO, In ₂ O ₃ , SnO ₂ depuis 1970 jusqu'à 2008 (Recherche effectuée sur la base de données Scopus)... ..	10
Figure I.5. Flacon de bleu de méthylène	11
Figure I.6. Mécanisme de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène dans l'eau	12
Figure I.7. Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile)	13
Figure III.8. Représentation de la maille élémentaire d'un pérovskite ZnSnO ₃	14
Figure I.9. Principe de la photocatalyse hétérogène à oxyde métallique.....	16

Liste des figures de chapitre II

Figure II.1. Techniques de dépôt des couches minces	21
Figure II.2. Représentation schématique du procédé de déposition de Figure II.3. Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température de substrat ..	24
Figure II. 3. Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat.....	29
Figure II.5. Substrats en verre	30
Figure II.5. Bain ultrasonique	28
Figure II.6. Agitateur magnétique et la balance analytique	31
Figure II.7. Dispositif de dépôt de couches minces par spray pyrolyse ultrasonique	32
Figure II.8 le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaire d'indice...	34

Figure II.9. Schéma d'un tube à rayons X : haute tension d'accélération des rayons X émis par l'anode.....	35
Figure II.10 Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano	35
Figure II.12 Illustration montrant β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....	38
Figure II.11 Chambre de Debye-Scherrer - Cliché de Debye-Scherrer-rapport avec une courbe $I = f(2\theta)$	36
Figure II.12 Illustration montrant β à partir de la courbe de diffraction des rayons .	37
Figure II.13. Représentation schématique d'un spectrophotomètre	38
Figure II.14. Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman.....	40
Figure II.15. Correspondance entre fréquence et nombre d'onde.....	41
Figure II.16. Exemple d'un spectre Raman (polypropylène).....	41
Figure II.17. Photographie du spectromètre SANTERIA.....	42

Liste des figures de chapitre III

Figure III.1. Spectre DRX de la couche mince déposée par R = 1.375 non recuite : Phases présentes ZnO et SnO ₂	46
Figure III.2. Spectre DRX de la couche mince déposée par R = 1.375 recuite à 550°C pendant 1heure : Phase pure présente relative au stannate de zinc ZnSnO ₃	47
Figure III.3. Superposition des spectres DRX des films synthétisés av Zn/Sn = 0, 0.8125 et 1.5 : Phase présentes SnO ₂ , ZnSnO ₃ /SnO ₂ et ZnSnO ₃ /ZnO/SnO ₂	48
Figure III.4. Spectres Raman à l'air des films Zn-Sn-O recuits à 550°C – 1h	50
Figure III.5. Spectre Raman du film ZnSnO ₃ recuit à 550°C – 1h par Zn/Sn = 1.375	50
Figure III.7. Spectres de transmittance du film ZnSnO ₃ _ R 1.375 sans et avec recuit51	
Figure III.8. Spectres de transmittance du film SnO ₂ /ZnSnO ₃ _ R 0.1255 sans et avec recuit.	52
Figure III.9. Spectres de transmittance du film ZnO/SnO ₂ /ZnSnO ₃ _ R 1.5 sans et avec recuit.....	52

Figure III.10. Spectres de transmittance des films du système Zn-SnO-O recuits ...	53
Figure III.11. Spectres de transmittance (expérimentale et théorique) du film ZnSnO ₃ _Zn/Sn = 1.375	54
Figure III.12. Spectres de transmittance (expérimentale et théorique) du film ZnSnO ₃ _Zn/Sn = 0.8125.....	54
Figure III.13. Tracé d'Eg du film ZnSnO ₃ recuit à 550°C – 1h par Zn/Sn = 1.375....	55
Figure III.14. Tracé d'Eg du film ZnSnO ₃ recuit à 550°C – 1h par Zn/Sn = 0.8125 temps d'irradiation par les différents oxydes.....	55
Figure III.15. Evolution des spectres d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène (BM) en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en présence des couches de rapport molaire: (a) 0.8125 soit de l'oxyde SnO ₂ , (b) : 1.0625 soit du système d'oxydes SnO ₂ /ZnSnO ₃ , (c) : 1.3125 soit de l'oxyde ZnSnO ₃ et (d) : 1.5 soit du mélange d'oxydes ZnSnO ₃ /ZnO/SnO ₂	57
Figure III.16. Tracés de ln (C ₀ /C) en fonction du temps d'irradiation en présence des couches de rapport molaire différents 0, 0.8125, 1.375 et 1.5. C ₀ est la concentration initiale du BM et C est la concentration après irradiation en minute	59

Liste des tableaux

Liste des tableaux de chapitre I

Tableau I.1. Positions des bandes de différents semi-conducteurs	10
Tableau I.2. Caractéristiques du bleu de méthylène	11

Liste des tableaux de chapitre III

Tableau III.1. Données de la diffraction des rayons X pour le film ZnSnO ₃ déposé par R = 1.375.....	48
Tableau III.2. Constantes de vitesse dégradation obtenues à partir du modèle de premier ordre	58
Tableaux III.3. Valeurs des taux de dégradation du BM sous UV.....	60

Table de matières

Introduction générale Erreur ! Signet non défini.

Index des références bibliographiques : 3

Chapitre I: Etude bibliographique

I.1. Notions sur les couches minces 4

I.2. Oxydes transparents et conducteurs..... 4

I.3. Photocatalyse 5

I.3.1. Avantages de la photo catalyse 6

I.3.2. Facteurs influençant la photo catalyse hétérogène 6

I.3.3. Mécanisme de la catalyse des semi-conducteurs 6

I.3.4. Principe de la photocatalyse 7

I.3.5. Choix des matériaux semi-conducteurs 9

I.3.6. Colorant du bleu de méthylène 15

I.4. Oxyde d'étain SnO₂..... 15

I.4.1. Propriétés structurales 12

I.4.2. Propriétés catalytiques 13

I.5. Stannate de zinc ZnSnO₃ 13

I.5.1. Propriétés structurales 14

I.5.2. Propriétés catalytiques 14

IV. Photocatalyse 15

IV.1. Généralités 15

IV.2. Définitions 16

IV.3 Mécanisme 16

Index des références bibliographiques : 20

Chapitre II: Elaboration et techniques de caractérisation

II.1 Méthodes de dépôt des couches minces.....	21
II.2. Choix d'une technique de dépôt	22
II.3. Spray pyrolyse	22
II.3.1. Pulvérisation	23
II.3.2. Pyrolyse	23
II.4. Principe de spray pyrolyse	24
II.5. Mécanismes de la formation de la couche	25
II.5.1. Nucléation	25
II.5.2. Croissance	25
II.6.1. Choix du substrat de dépôt	26
II.6.1.1. Substrats en verre (solide glass)	26
II.6.2. Choix de la température du substrat	27
II.6.3. Nettoyage des substrats.....	27
II.6.4. Préparation d'une solution	28
II.4.2. Nettoyage des substrats.....	34
II.4.3 Préparation des solutions	30
II.4.4 Recuit des échantillons déposés	36
II.4.5. Dispositif expérimental	36
II.5. Techniques de caractérisation	37
II.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)	37
II.5.1.2 La loi de Bragg	39
II.5.1.3 Production des rayons X.....	34
II.5.1.4 Diffractomètre Bragg-Brentano	35
II.5.1.5 Chambre Debye-Scherrer	36

II.6 Spectroscopie ultraviolet/visible	37
II.6.1 Principe	37
II.6.2 Domaine spectral	38
II.7 Spectroscopie RAMAN	39
II.7.1. Principe de la spectrométrie Raman	39
<i>Index des références bibliographiques deuxième Chapitre:</i>	43

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)	45
III.1.1. Effet du recuit thermique	45
III.1.2. Effet du rapport molaire	47
III.1.3. Taille des cristallites	48
III.2. Analyse par spectroscopie Raman	49
III.3. Analyse par spectrométrie UV-Visible et gap optique	51
III.4. Dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène	56
III.4.1. Evolution du spectre UV-Visible en fonction du temps d'irradiation	56
III.4.2. Cinétique de la dégradation photo-catalytique	58
III.4.3. Taux de dégradation et efficacité des photo-catalyseurs	60
<i>Index des références bibliographique troisième Chapitre :</i>	62
Conclusion générale	64

Introduction générale

Introduction générale

L'eau couvre les deux tiers de la terre dont elle a façonné la surface, détermine le climat et conditionne son évolution. Elle représente une masse colossale de $1,5 \cdot 10^{15}$ Kt dont 97.4% se trouvent mobilisées dans les océans [1].

D'un autre côté, la pollution de nature biologique ou chimique croît avec l'intensification et la diversification des industries auxquelles on assiste depuis ces 50 dernières années. Les effluents industriels se déversant dans les cours d'eaux, les lacs, ou encore les nappes phréatiques, l'eau se retrouve ainsi polluée. Les ressources en eau sur Terre étant limitées, la problématique de la dépollution de l'eau gagne en importance, d'autant plus que les normes et la réglementation concernant l'eau potable sont de plus en plus strictes. [2]

Le traitement des eaux usées a recours à plusieurs méthodes pour éliminer les colorants présents dans la phase liquide. Parmi celles-ci, figurent l'oxydation thermique et catalytique avec récupération possible de chaleur, l'adsorption sur charbon actif, la séparation par membrane, les technologies à plasma ainsi que le traitement biologique par boues activées. Toutefois, certains composés récalcitrants ou faiblement biodégradables, résistent à ces techniques classiques d'élimination. Ceci a conduit la communauté de recherche à l'échelle internationale à développer d'autres procédés de substitution plus efficaces, peu énergivores et économiquement abordables. Les techniques photochimiques, en particulier la photocatalyse, représentent une alternative d'oxydation de polluants organiques contenus en faibles quantités dans l'eau [3].

En 1835, Berzelius inventa le terme catalyse pour désigner un processus visant à modifier la cinétique chimique en abaissant la barrière énergétique à franchir. L'objectif de la catalyse est d'augmenter la vitesse à laquelle se produit une réaction chimique. Les réactions catalytiques jouent un rôle important dans notre vie c'est-à-dire notre corps et notre quotidien. Le transport et l'assimilation des aliments ainsi que la photosynthèse des plantes en sont les exemples. Dans les processus industriels tels que la synthèse d'ammoniac et le méthanol.

Introduction générale

La catalyse joue également un rôle important dans la science de l'environnement. C'est ainsi que plusieurs procédés de dépollution, appelés procédés avancés d'oxydation, font appel à la catalyse [4].

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur la synthèse et l'étude des propriétés physico-chimiques de films d'oxydes métalliques notamment l'oxyde d'étain (SnO_2) et le stannate de zinc ZTO (ZnSnO_3).

Les composites d'oxydes métalliques et les oxydes ternaires possèdent des propriétés souvent plus intéressantes que leurs oxydes binaires [5]. Zinc stannate ou les oxydes de zinc et d'étain, les matériaux (ZnSnO_3) de type pérovskite et spinelle cubique (Zn_2SnO_4), font partie d'une classe d'oxydes ternaires connus pour leurs stables propriétés sous des conditions extrêmes, une mobilité des électrons élevée comparée à leurs oxydes binaires, sensibilité chimique et transparence à la lumière visible élevée [6, 7]. ZTO est un semi-conducteur potentiel pour les cellules solaires, détecteurs de gaz, matériau électrode pour les batteries d'ion de Li, comme photocatalyseur pour la dégradation de polluants organiques et comme substrats transparents conducteurs (TCO) [7, 8].

Notre travail de recherche est présenté dans un manuscrit structuré en trois chapitres.

Dans le premier chapitre, on cite les propriétés essentielles de SnO_2 et du ZnSnO_3 , le domaine de leurs applications. Un rappel sur le principe de la photo-catalyse des polluants organiques est présenté.

Le deuxième chapitre aborde les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation. Principalement, le procédé de dépôt employé dans notre travail qui est le spray pyrolyse. La diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-vis et la spectroscopie Raman sont dévoilées dans le second chapitre.

Quant au dernier chapitre, il regroupera l'ensemble des résultats de caractérisation des films minces de SnO_2 et du ZnSnO_3 . Nous discuterons leur évolution en fonction du rapport molaire entre le zinc et l'étain Zn/Sn; l'un des paramètres adoptés durant la préparation de ces films. L'application des couches du mélange d'oxydes $\text{SnO}_2/\text{ZnSnO}_3$, SnO_2 et du ZnSnO_3 en tant que photo-catalyseurs du bleu de méthylène (BM) a été proposée.

Enfin, Nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale.

Index des références bibliographiques :

Introduction générale

[1] A. Aloui, « Étude de la photo-composition de colorant industriels par TiO₂ solution aqueuse ». Thèse de Magister, Université Mentouri de Constantine 2010.

[2] M. Haddou, « dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancés en phase homogène et hétérogène : procédé fenton, photo-fenton et photocatalyse », thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2010.

[3] S. Boukary, « Traitement des eaux usées industrielles par des procédés membranaires sous climat sahélien », thèse de docteur, l'Université de Montpellier 2018.

[4] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-catalyse-1992>.

[5] Sawanta S. Mali, Chang Su Shim & Chang Kook Hong, Scie Rep.- Nature, 5:11424 (2015), DOI: 10.1038/srep11424.

[6] S. Baruah and J. Dutta, Scie. and Tech. of Adv. Mater., 12 (2011) 18 p., doi:10.1088/1468-6996/12/1/013004.

[7] H-L Yuan, J-C Li, Jour. of All. and Comp., 714 (2017) p. 114-119, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.230>.

[8] L.A. Patil, I.G. Pathan, D.N. Suryawanshi, A.R. Bari, and D.S. Rane, Proc. Mat. Scie., 6 (2014) p. 1557 – 1565, doi: 10.1016/j.mspro.2014.07.137.

[6] S. Mihaiu, A.Toader, I. Atkinson, O. Cătălina Mocioiu, C. Hornoiu, V. S. Teodorescu, M. Zaharescu, Ceram. Intern., 41 (2015) p. 4936 – 4945.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.056>

Chapitre I

Etude Bibliographique

I.1. Notions sur les couches minces

Avant de citer quelques généralités sur les oxydes fonctionnels sous forme des couches minces, particulièrement l'oxyde de zinc et ses applications. Nous rappelons d'abord en premier lieu, qu'une couche mince est une matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques "mm" (typiquement ce sont des couches de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur) [1]. Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes de l'état massif. Par exemple la réflexion optique ou l'adsorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique [2].

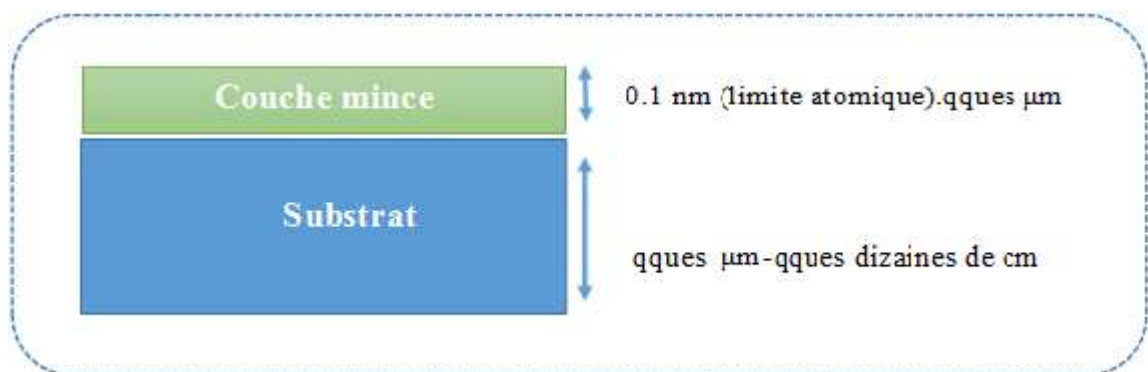


Figure I.1. Illustration d'une couche mince déposée sur un substrat.

I.2. Oxydes transparents et conducteurs

Les oxydes transparents et conducteurs (Transparent Conductive Oxide : TCO) sont des matériaux prometteurs dans de nombreux domaines. Depuis la découverte de la double propriété de conductivité électrique et transparence dans le domaine du visible [3], Les TCO sont des matériaux présentant des applications multiples. Citons les principales ; à savoir les cellules photovoltaïques, les écrans plats, les écrans tactiles, ou l'électronique transparente. Le matériau est sous forme de couche mince. Différentes propriétés pourront être privilégiées selon le choix du matériau en fonction des applications visées et des techniques d'élaboration [4].

Le besoin de dispositifs optoélectroniques à bas coût et à haute performance à pousser au développement des canapés minces d'oxydes conducteurs transparents avec des propriétés optiques et électriques améliorées. Jusqu'à nos jours, un grand nombre d'oxydes conducteurs transparents tels que l'ITO, SnO₂, In₂O₃ et ZnO ont été déjà étudié. Récemment, l'oxyde de zinc pur ou dopé a fait l'objet d'énormes travaux grâce à ses multiples propriétés et surtout grâce à l'abondance et la non toxicité de l'ensemble Zn [5].

Le choix de ce matériau a été conduit par les propriétés intéressantes telles que la conductivité électrique et l'énergie optique qui peuvent être modifiées respectivement par un alliage ou un dopage avec des matériaux appropriés. Il peut être utilisé dans plusieurs applications entrant dans différents domaines tel que les cellules solaires à couche mince, les guides d'ondes optiques, diodes électroluminescentes, etc. D'ailleurs, les oxydes zinc et d'étain sont des matériaux importants pour les capteurs de gaz à semi-conducteur et photo catalyseurs. Ce modeste travail, est en partie une contribution à la simple synthèse et étude des couches minces du système Zn-Sn-O [6].

I.3. Photocatalyse

La photocatalyse est une caractéristique commune à tous les procédés d'oxydation avancée est la production de radicaux hydroxyles très réactifs (OH) qui représentent les précurseurs de la dégradation de tout composé chimique. Ces radicaux possèdent un fort potentiel d'oxydation (2.80 V) comparé aux autres oxydants comme O₂(2.42 V), O₃(2.07 V) et H₂O₂(1.78V) [7].

Différents photocatalyseurs ont été étudiés tels que : TiO₂, ZnO, ZnS et des semi-conducteurs nano composites comme TiO₂/ZnS. Les photo catalyseurs à base d'un semi-conducteur comme le dioxyde de l'étain (SnO₂) et l'oxyde de zinc ont été largement employés pour décomposer des polluants hautement toxiques et non biodégradables présents dans l'air et l'eau [8].

La photocatalyse est un procédé d'oxydation ou de réduction avancé qui permet de catalyser une réaction chimique grâce à des espèces électroniquement excitées produites par l'absorption de photon. Dans le cas de la photo catalyse hétérogène [9].

Un catalyseur, est une substance généralement un semi-conducteur qui augmente la vitesse d'une réaction chimique [8].

I.3.1. Avantages de la photo catalyse [10]

La photo catalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- ✓ C'est une technologie non destructive et non sélective
- ✓ Minéralisation totale possible : formation de H₂O et CO₂ et autres espèces
- ✓ Elle fonctionne à température et pression ambiante
- ✓ Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché
- ✓ Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants
- ✓ Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

I.3.2. Facteurs influençant la photo catalyse hétérogène [11]

Les principaux facteurs influençant la photo catalyse hétérogène sont :

- ✓ La concentration en catalyseur
- ✓ La concentration initiale du polluant
- ✓ Le pH
- ✓ Le flux lumineux
- ✓ La structure cristalline
- ✓ La taille des particules
- ✓ La composition aqueuse
- ✓ L'oxygène dissous
- ✓ La température
- ✓ Le débit

I.3.3. Mécanisme de la catalyse des semi-conducteurs

Un photo catalyseur exploite le rayonnement UV de la lumière du soleil ou de la lumière artificielle et utilise l'énergie pour décomposer différentes substances, y compris les matières organiques, les acides organiques, les œstrogènes, les pesticides, les colorants, le pétrole brut, les microbes (y compris les virus) et les organismes résistants au chlore, les molécules inorganiques telles que le nitreux oxydes (NO_x) et en combinaison avec la précipitation ou la filtration, peuvent également éliminer des métaux tels que le mercure [12, 13].

En raison de cette applicabilité universelle, la photo catalyse avec des nanoparticules comme catalyseurs est utilisée pour réduire la pollution de l'air, dans les matériaux de construction, pour les surfaces autonettoyantes en plus de la purification de l'eau [13].

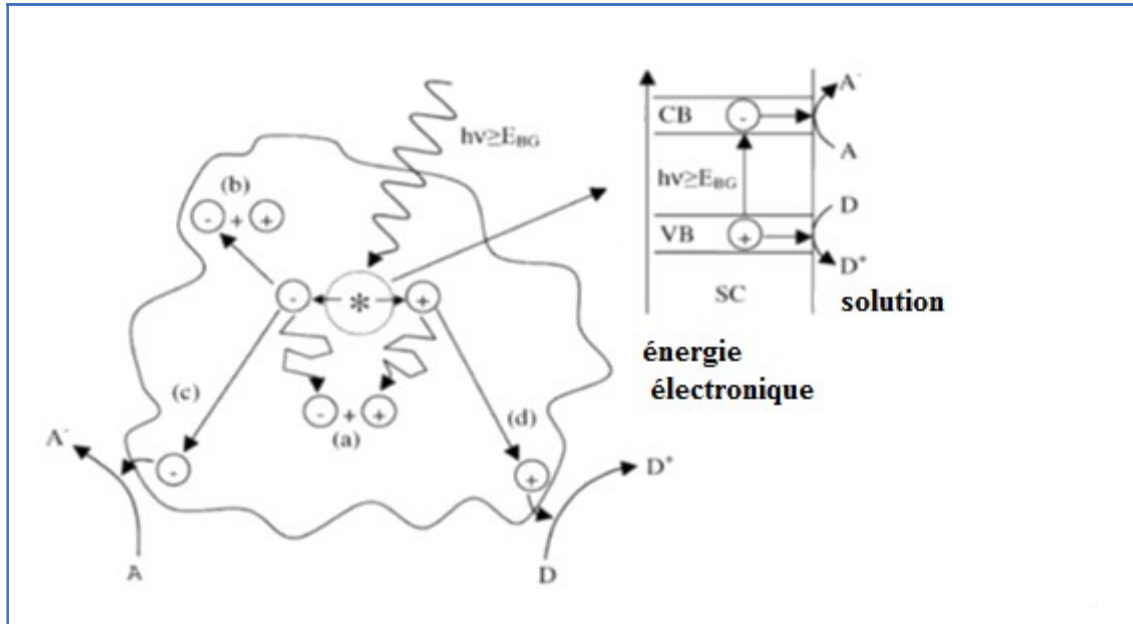


Figure I.2. Schéma illustrant les processus majeurs se produisant lors de l'excitation d'un semi-conducteur par une énergie $h\nu > E_{BG}$. La paire e^-/h^+ créée peut : (a) se recombiner au cœur de la particule ou (b) à la surface, (c) réduire les molécules 'A' adsorbées à la surface ou (d) les oxyder [13].

L'activation du catalyseur n'est possible que pour des photons de fortes énergies, supérieures au gap du semi-conducteur, c'est-à-dire pour une longueur d'onde correspondant à l'ultraviolet pour le dioxyde de zinc [14]. Le photocatalyseur ne présente donc pas une grande activité sous irradiation solaire (pour l'oxyde de zinc, le rayonnement solaire utile n'est que de 4 %). Des recherches visent donc à élargir la longueur spectrale de réponse du catalyseur, par exemple par dopage du semi-conducteur par des métaux de transition, la sensibilisation de la surface ou encore par empilements de semi-conducteurs [12].

I.3.4. Principe de la photocatalyse

Le principe de la photo catalyse repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière. Le semi-conducteur est considéré comme un catalyseur. Son principe est proche de

la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur [15].

Le procédé photo catalytique peut être divisé en cinq étapes :

1. Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
2. Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
3. Réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
4. Désorption des produits de la réaction ;
5. Eloignement des produits de l'interface catalyseur/fluide [16].

Différents mécanismes réactionnels sont proposés mais il a été montré que la présence d'eau était nécessaire pour effectuer la réaction photo catalytique. En général, le but de cette réaction est d'oxyder des composés pour obtenir du dioxyde de carbone et de l'eau [15]. On peut aussi avoir des intermédiaires d'oxydations des produits de départ si la réaction n'est pas complète. Pour favoriser une réaction complète, des expériences sont menées pour ralentir la recombinaison entre la paire électron-trou [17], (Figure I.15).

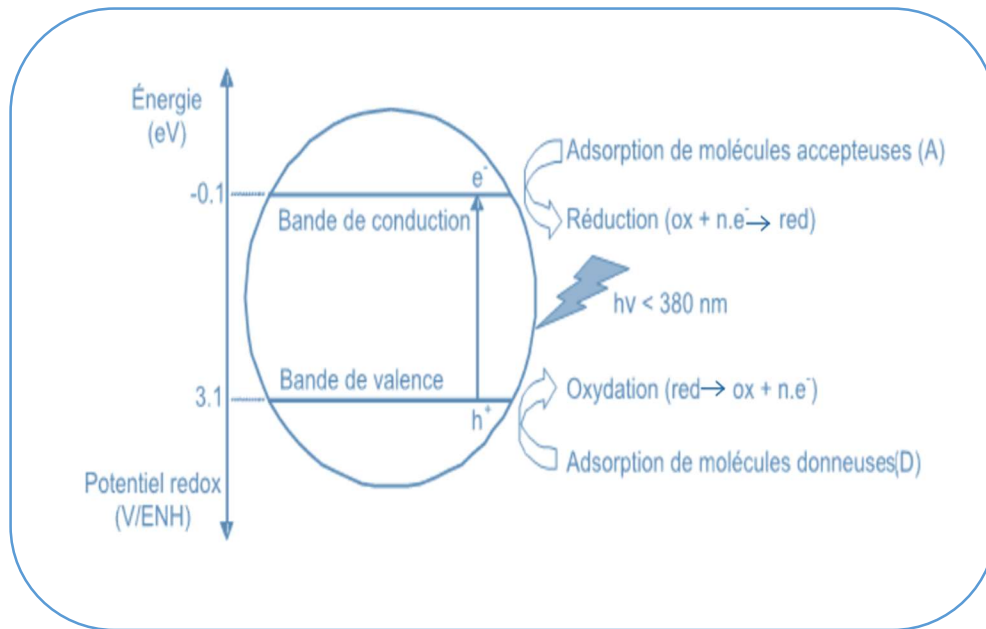
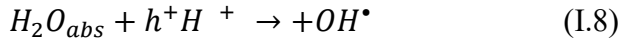


Figure I.3. Schéma montrant la génération d'espèces oxydantes en photocatalyse [7].

Lorsqu'un semi-conducteur (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ($h\nu > E_g$), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (trou h^+) et un site de réduction (électron e^-) [10], suivant l'équation suivante :

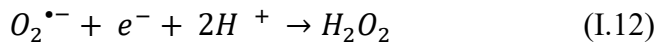


Les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H_2O , les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant OH , selon l'équation suivante :



Les e^- réagissent avec des accepteurs d' e^- tels que l' O_2 pour former des radicaux super oxydes $O_2^{\bullet-}$ et par la suite H_2O_2

Suivant de l'équation :



L'oxydation photo catalytique dépend d'une synergie entre plusieurs paramètres : temps de vie des porteurs de charges, vitesse d'adsorption/désorption des composés à la surface du semi-conducteur [15].

I.3.5. Choix des matériaux semi-conducteurs

En catalyse hétérogène, un catalyseur est une substance solide, qui accélère la vitesse d'une réaction chimique, le catalyseur est au cœur du processus photo catalytique puisque la photo catalyse repose sur l'excitation d'un photo catalyseur par un rayonnement lumineux [18].

Les photos catalyseurs les plus couramment employés sont des semi-conducteurs ayant une large bande interdite ou gap. Souvent, ce sont des oxydes ou des sulfures (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS , ZnS , etc.). Les potentiels électrochimiques des semi-conducteurs et des couples redox O_2/H_2O et H_2/H_2O montre qu'une interaction entre ceux-ci est possible. En effet, les espèces radicalaires sont formées à partir d' O_2 (oxydation) et d' H_2O (réduction) [19, 17].

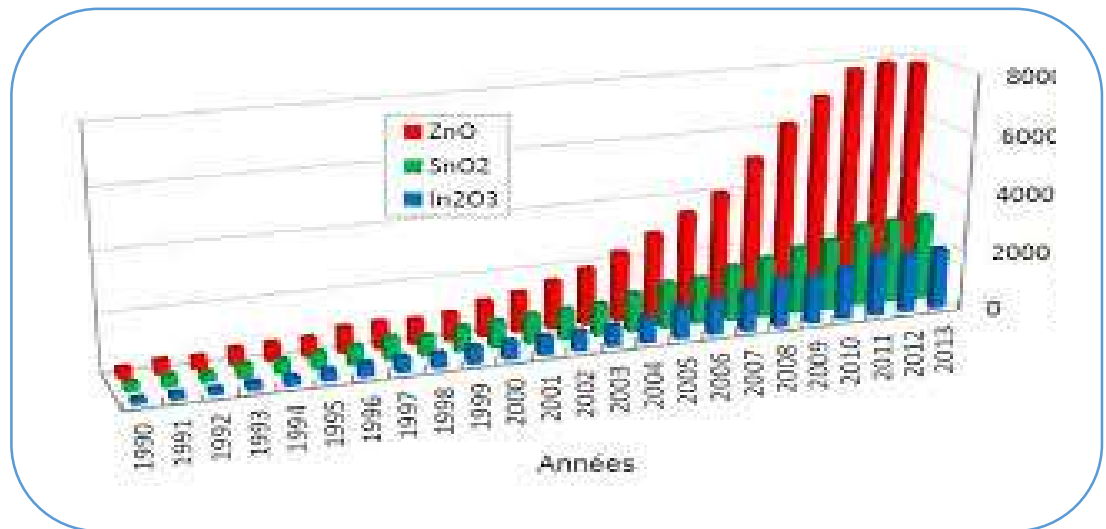


Figure I.4. Evolution du nombre de publication traitant : ZnO, In₂O₃, SnO₂ depuis 1970 jusqu'à 2008 (Recherche effectuée sur la base de données Scopus) [20].

La liste des principaux solides étudiés est représentée dans le tableau I.6.

Semi –conducteur	B.V (V)	B.C (V)	Gap (eV)	λ (nm)
TiO ₂ anatase	+3,1	-0,1	3,2	387
SnO ₂	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	335
CdS	+2,1	-0,4	2,5	496
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	729
GaAs	+1	-0,4	1,4	886
GaP	+1,3	-1,0	2,3	539

Tableau I.1. Positions des bandes de différents semi-conducteurs [16].

ZnO et SnO₂ sont des semi-conducteurs parmi les plus utilisés dans la plupart des applications environnementales courantes. D'autres semi-conducteurs absorbent durant leur utilisation au cours des cycles photo catalytiques [21].

SnO₂ et ZnO sont chimiquement stables avec une bande interdite (gap) E_g supérieure à 3 eV, ces catalyseurs (oxydes) permettent d'éliminer les rejets organiques. Ces catalyseurs sont

techniquement peu intéressants pour l'exploitation du spectre solaire qui contient seulement ~5% de la lumière UV [22, 20].

I.3.6. Colorant du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène, ou chlorure de méthylthioninium, est un dérivé de la phénothiazine à la fois médicament et colorant dont l'action repose sur les propriétés redox. Il a été préparé pour la première fois par Heinrich Caro en 18765. C'est un solide cristallisé inodore soluble dans l'eau et, dans une moindre mesure, dans l'éthanol. À l'état pur, il se présente sous la forme d'une poudre vert foncé ; on le trouve commercialement également sous forme d'un sel double avec le chlorure de zinc, de couleur brune [23].



Figure I.5. Flacon de bleu de méthylène [24].

Le bleu de méthylène a ici un rôle de [catalyseur](#) redox, car il est l'intermédiaire de l'oxydation et de la réduction se déroulant entre le dioxygène et le glucose [24].

✓ Les propriétés du bleu de méthylène

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est $C_{16}H_{18}N_3SCl$ et sa masse molaire est de $319,85 \text{ mol.g}^{-1}$ [25].

Nom	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Structure chimique	
Masse molaire (g/mol)	319.85
λ (nm)	664
Famille	Colorant cationique

PH	5.9
Point de fusion (°C)	180

Tableau I.2. Caractéristiques du bleu de méthylène [13].

Le mécanisme de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par un semi-conducteur dans l'eau sous l'irradiation UV est donné par la figure I.18 [24] :

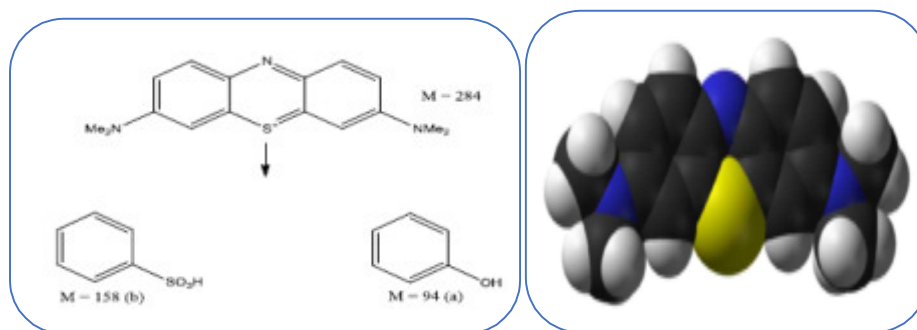


Figure I.6. Mécanisme de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène dans l'eau [24].

✓ Préparation d'une solution de bleu de méthylène

Se conserve bien à température ambiante. Dissoudre 1 g de carmin 40 pour histologie et 4 g d'alun de potassium dans 100 ml d'eau distillée. Faire bouillir très doucement pendant 1/4 d'heure, laisser refroidir et filtrer. La solution peut être contaminée par des moisissures [23]. Cela est un exemple de solution à réaliser.

I.4. Oxyde d'étain SnO₂

I.4.1. Propriétés structurales

L'oxyde d'étain ou « oxyde stannique » SnO₂ se trouve à l'état naturel sous forme de Cassitérite minérale, un matériau très stable, La structure du dioxyde d'étain est de type rutile. La maille élémentaire est généralement (tétragone) quadratique ($a = b = 0,475 \text{ nm}$ et $c = 0,318 \text{ nm}$) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain, Les rayons ioniques du cation Sn^{4+} et de l'anion O^{2-} ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14nm [26, 27].

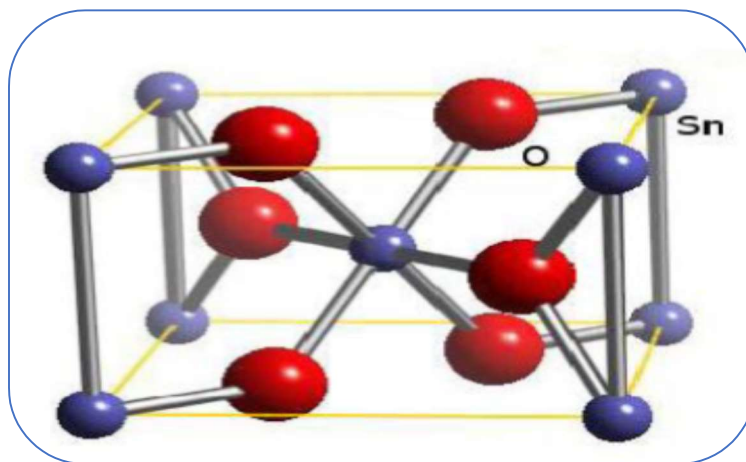


Figure I.7. Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile) [28].

I.4.2. Propriétés catalytiques

Différents matériaux semi-conducteurs peuvent être utilisés comme catalyseurs [29]. La qualité d'un catalyseur est définie par son activité, sa sélectivité et sa stabilité. Le SnO_2 connaît une attention croissante dans le domaine de la catalyse à cause de sa stabilité chimique, son activité catalytique est moins intéressante par rapport à d'autres catalyseurs tels que le TiO_2 et le ZnO parce qu'il possède une très large bande interdite qui impose une irradiation dans l'UV où l'on trouve que 10% de la puissance rayonnante solaire et une grande consommation d'énergie par une irradiation artificielle [30]. Combinée à l'utilisation d'énergie solaire ce procédé de traitement de l'eau est en parfait accord avec le principe de développement durable. Les systèmes à base de SnO_2 peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Les plus anciens et les plus brevetés sont les catalyseurs à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composés aromatiques dans la synthèse d'acides organiques et anhydrides d'acides, Il est également actif dans la réaction d'oxydation de CO à des températures inférieures à 150°C [31].

I.5. Stannate de zinc ZnSnO_3

Il y a plusieurs auteurs qui ont élaboré et caractérisé des couches minces de ZnO pur [32, 33], ZnO dopé étain ($\text{ZnO} : \text{Sn}$) [34], par plusieurs techniques telles que l'ablation laser, la pulvérisation cathodique, l'évaporation par faisceau d'électrons, le dépôt chimique en phase vapeur le sol-gel et le spray pyrolyse. Ils ont étudié la variation de leurs propriétés en fonction des conditions de dépôt. Ces films ont été utilisés dans plusieurs domaines électroniques et

optoélectroniques tels que : capteurs a gaz, diodes électroluminescentes, fenêtres optiques dans les cellules solaires .etc. [35, 36, 14].

L'objectif de ce travail est la réalisation par la technique de spray ultrasonique et la caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques (ZnO : Sn) et l'étude de la variation de leurs propriétés structurales et catalytiques. La différence de structures le ZnO et SnO_2 peut faire varier certains paramètres tels que l'augmentation de la porosité, par exemple [34].

I.5.1. Propriétés structurales

Le stannate de zinc ZnSnO_3 est une phase métastable, il existe soit sous forme pérovskite (orthorhombique ou face centrée ou rhomboédrique) [37].

La structure pérovskite ZnSnO_3 est susceptible d'accueillir un grand nombre d'éléments de la classification de Mendeleïev sur les sites Zn et Sn, le cation de plus petite taille (Sn^{4+}) est placé au sommet d'un cube dont les anions O^{2-} occupent le centre des arêtes le cation Zn^{2+} le centre du cube (figure I.23).

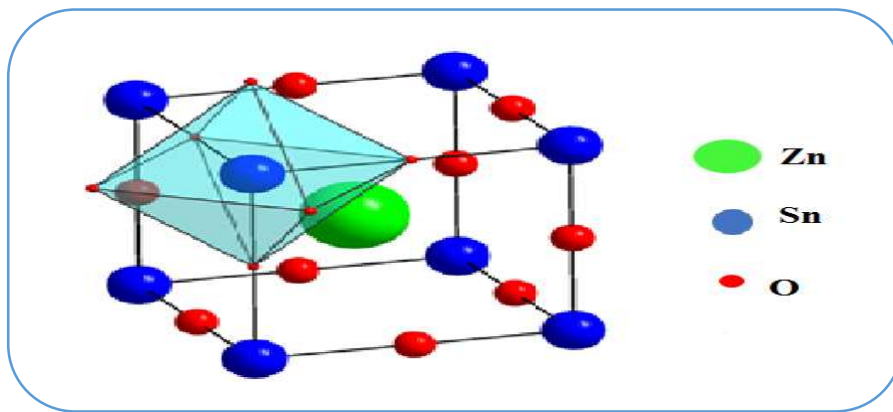


Figure III.8. Représentation de la maille élémentaire d'un pérovskite ZnSnO_3 [78].

Les coordinences des ions O^{2-} et Sn^{4+} sont de 6 alors que le cation Zn^{2+} de coordinence 12 [38].

I.5.2. Propriétés catalytiques

Le système ZnO/SnO_2 apparait donc comme prometteur pour la dégradation photo catalytique de polluants organiques dissous dans l'eau [39]. L'activité photocatalytique du photocatalyseur ZnSnO_3 synthétisé a été évaluée en étudiant la dégradation du

méthylecolorants bleu, carmin d'indigo et violet acide. Un photo catalyseur peut être utilisé pour étudier l'effet de la quantité de concentration de colorant et quantité de concentration de catalyseur lors de la dégradation. En photo catalyse, la lumière est utilisée pour activer une substance qui altère la vitesse d'une réaction chimique sans implication d'elle-même. La grande importance du processus de photo catalyse est qu'il peut dégrader et / ou détoxifier divers produits chimiques organiques complexes [40].

IV. Photocatalyse

IV.1. Généralités

La recherche actuelle tend à s'orienter vers l'utilisation de nouvelles énergies alternatives dites «vertes» afin de contrer l'amenuisement des ressources énergétiques. Parmi ces énergies dites «vertes», nous pouvons citer notamment les énergies géothermale, hydraulique mais également solaire. Un des divers moyens d'utiliser l'énergie solaire de manière efficace et «propre» est la photocatalyse [41].

IV.2. Définitions

Le terme de photocatalyse a été introduit dans les années 1930. La photocatalyse hétérogène implique des photo réactions qui se produisent à la surface du catalyseur solide. Si le processus de photo excitation initial se produit sur une molécule adsorbée, celle-ci va alors interagir avec le catalyseur, ce processus est appelé photo réaction catalysée. Si la photo excitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ainsi il est photoexcité, il réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle alors de photo réaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalysera à un semi-conducteur photosensibilisateur [42].

IV.3 Mécanisme

La photocatalyse est l'activation d'un semi-conducteur par irradiation lumineuse afin de permettre la production d'espèces réactives de l'oxygène (EROs) responsables de la dégradation des polluants. De manière plus détaillée, la photocatalyse repose sur le principe suivant : un semi-conducteur est activé par une irradiation lumineuse possédant une énergie supérieure ou égale à l'énergie de gap (E_g). L'excitation due à cette irradiation va permettre à un électron (e^-) originaire de la bande de valence (BV) de se déplacer vers la bande de conduction (BC), générant un trou (h^+) dans la BV. Les électrons et les trous photo générés vont entrer en réaction avec O_2 et H_2O pour former respectivement les radicaux superoxyde $O_2^{\cdot-}$ et hydroxyle $\cdot OH$ (Figure 1). Ces radicaux vont alors réagir avec le polluant pour reminéraliser. Ce procédé permet la dégradation de nombreuses molécules.

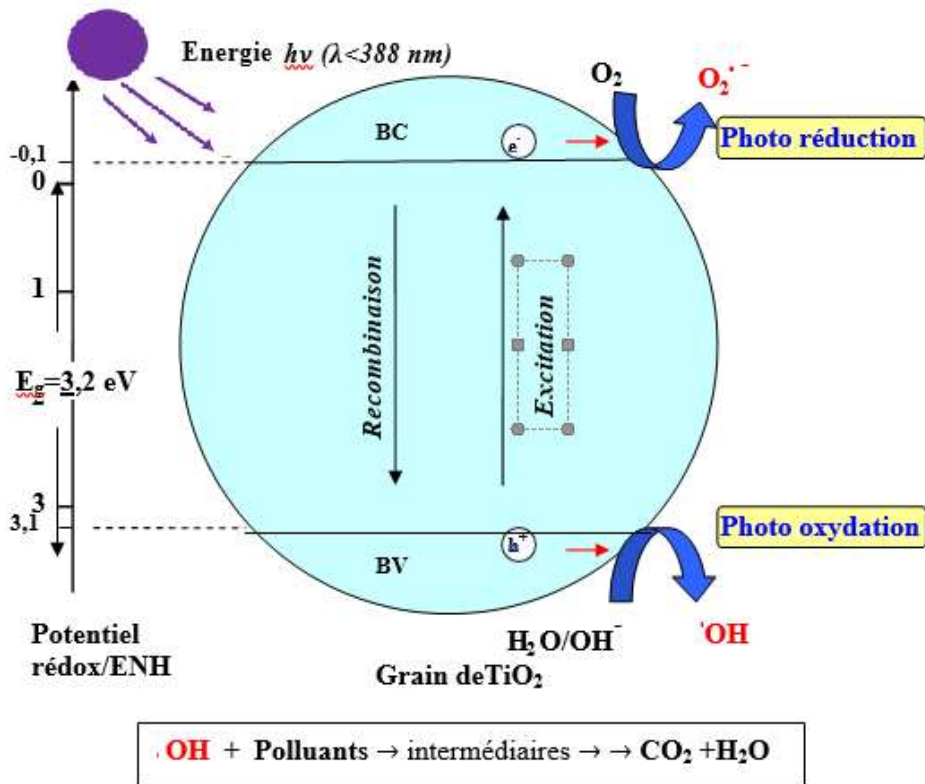
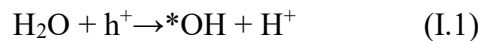
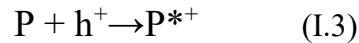


Figure I.5. Principe de la photocatalyse hétérogène à oxyde métallique.

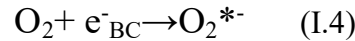
La formation du radical hydroxyle $\cdot OH$ peut se faire selon les réactions d'oxydation suivantes:



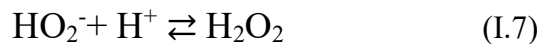
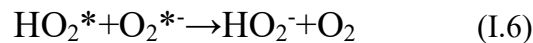
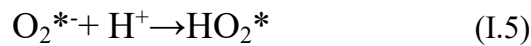
Le polluant P peut également réagir pour former un radical cation si son potentiel d'oxydoréduction le permet :



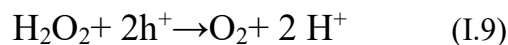
Sur l'autre site, les électrons produits agissent sur les espèces adsorbées réductibles. Ainsi, le dioxygène dissous jouera le rôle d'accepteur d'électron pour générer le radical anion super oxyde :



Cependant, la présence des protons favorisent la formation de peroxyde d'hydrogène qui à son tour produit rapidement les radicaux*OH selon les équations :



Le peroxyde d'hydrogène formé étant une espèce amphotère, il peut réagir avec les électrons ou les trous positifs, en diminuant la recombinaison des charges pour favoriser la formation des radicaux



Les espèces radicalaires formées peuvent ensuite oxyder les produits organiques en solution ou à la surface. Différentes réactions peuvent se produire en photocatalyse entre :

- deux substances adsorbées : le radical et le polluant.
- un radical en solution et le polluant adsorbé
- un radical à la surface et le polluant en solution.
- un radical et le polluant en solution.

Notons enfin qu'une partie des paires (e^-/h^+) formées se combine en libérant de la chaleur.



Cette recombinaison se traduit évidemment par une perte d'efficacité et par une diminution de l'activité photo catalytique, puisque l'excitation ne produit pas de transformation photochimique, et il convient donc de les minimiser. En absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, comme l'eau et l'oxygène, cette réaction de recombinaison est très rapide. Le temps de réaction est de l'ordre de la picoseconde [43].

Index des références bibliographiques :***Premier Chapitre***

- [1] H. J. Mathieu, E. Bergman et R. Gras «Analyse et technologie des surfaces : couches minces et tribologie ». ISBN 2-88074-454-7, édition 2003, page 31 et 34.
- [2] A. Va paille et R. Castagné «Dispositifs et circuits intégrés semi-conducteurs, physique et technologie ». ISBN 2-04-019714-1, édition 1990, page 47.
- [3] M. A. Bouteville «Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques». Thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers le 2 décembre 2009. Page9.
- [4] L. Bergerot «Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque ». Thèse de Doctorat, Université Grenoble ,7 août 2006, page19.
- [5] K. Diakhsi et al «Étude des propriétés structurales, optiques et électriques des canapés minces de ZnO dopées Al déposées par Spray Pyrolyse» .Afrique SCIENCE 22 - 27octobre 2014, page (Introduction).
- [6] O. Bouchoul « Capteur de gaz à nanostructure ». Mémoire de Magister, Université d'Oran ,2012. Page 31 et 36.
- [7] F.B.Bouaifel « détection d'interactions moléculaires par LSPR et utilisation de surfaces semi-conductrices pour la dégradation photo catalytique de polluants organiques sous irradiation visible ». Thèse doctorat, entre l'université Lille 1(école Doctoral Sciences pour l'Ingénieur), France Et l'Université Bejaia, Algérie, 2012, page22, 24.
- [8] F.B.Bouaifel « détection d'interaction moléculaires par LSPR et utilisation de surfaces semi-conductrices pour la dégradation photo catalytique de polluant organique sous irradiation visible ».Thèse doctorat, université de Bejaia ,2012 page 21.
- [9] S. Helali « Application de la photo catalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B) » thèse doctorat, université de Lyon, 2012 page 21 ,32.

- [10] G.M.Nawfal « Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytique de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO₂ ». Thèse doctorat, l'Université Paul Verlaine de Metz, 2008, page 8 ,10et 23.
- [11] L. Chaima « La dégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse hétérogène (TiO₂/Ultraviolet) ». Mémoire master , Université EL Bouaghi, 2017, page 7.
- [12] M. Hosseini, A Sarsari , P. Kameli, and H. Salamati « Effect of Ag doping on structural, optical, and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles » Doi: 10.1103 /PhysRevB. 81.085324,2010 page01.
- [13] F.B.Bouaifel « Détection d'interactions moléculaires par LSPR et utilisation de surfaces semi-conductrices pour la dégradation photocatalytique de polluants organiques sous irradiation visible » .Thèse doctorat, entre l'université Lille 1 (école doctorale sciences pour l'ingénieur),France et l'université de Bejaia, Algérie 2012,page 23.
- [14] H. moulina , n. Attac, l. hadjis , l.Herissi et N .abdemalek « preparation and characterization of CdS thin films » first int .conf. Renew. Energ. Vehicular Technol.66-73, 2012, page 68.
- [15] Ghardaïa « La purification des eaux usées par l'UV solaire : processus Photo-catalytique associé à la plante aquatique »Le 5ème Séminaire International sur les Energies Nouvelles et Renouvelables, Alegria 24 - 25 Octobre 2018, page 2,3.
- [15] G .Vincent « Procédé d'élimination de la pollution de l'air par traitement photocatalytique : application aux COVs ». Thèse de doctorat, Ecole Doctorale RP2E : Ressources, Procédés, Produits, Environnement, 2008, page 7à28.
- [16] R. Zouaghi «étude de la transformation de deux herbicides de la famille des phényles (linuron et monolinuron) en solution aqueuse couplage du procédé avec les ultrasons ».Thèse de doctorat ,université Constantine,2006 ,page 12 ,13.
- [17] Ashok V. Borhade , Yogeshwar R. Baste « Study of photocatalytic asset of the ZnSnO₃ synthesized by green chemistry » .Journal arabe de chimie, 11 Octobre 2012.
- [18] T. Bora, J . Dutta « Applications of Nanotechnology in Wastewater Treatment » Vol 14, N°1,2014, page 616.
- [19] Mr. M. Mostefa « Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel» .Thèse doctorat, université de Biskra, 2014, page 24,39.
- [20] S. Hocine « Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain » .Thèse doctorat, université de 20 aout 1955- Skikda, 2015, page 18,25.

- [21] A. Ibadon, P. Fitzpatrick « Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications », doi:10.3390, 2013, page 191.
- [22] F. Maamar « La photo catalyse des eaux usées par électrochimie » .Maitre de recherche B, Division Bioénergie et Environnement – CDER, 2010, page3.
- [23] H. Belkhalifa « Etude de l'effet du recuit à haute température sur les propriétés des couches minces de ZnO déposées par spray pyrolyse pour application photovoltaïque ».Thèse de Doctorat, université M'Hamed Bougera, Boumerdas, 2010, page 44.
- [24] C. Tisseraud « Origine et impact de la synergie Cu-ZnO sur l'hydrogénation catalytique du CO₂ en méthanol ». Thèse de doctorat, École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac (La Rochelle) ,2016, page 32et 43 .
- [25] A. MOSBAH « élaboration et caractérisation de couche minces d'oxyde de zinc » .Thèse de Doctorat, université M'entourai Constantine, 2009 page 55. [26] Y. Wu, J. Du, K.-L. Choy, L. L. Hench, J. Guo, « Formation of interconnected micro structural ZnAl₂O₄ films prepared by sol-gel method ». Thin solid films, (2005).
- [26] T. KACEL « Couches minces de SnO₂nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations ».Thèse de magister, université Sétif, 2007, page05.
- [27] A. gaddari « nouvelle méthode d'élaboration par vois sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain : application à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac ». Thèse de doctorat, université France, 2013, page 12.
- [28] A. Ben Haouha « Caractérisation des couches minces de SnO₂élabore par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires» .Thèse de doctorat, Université Ouargla, 2016, page 10. [30] F. Donat, « Microréacteurs photocatalytiques utilisant des oxydes métalliques semi-conducteurs sensibilisés par des Quantum Dots CuInS₂/ZnS ». Thèse Doctorat de l'Universié de Lorraine 2017.
- [29] L. Yahia-cherif, « Conception d'un réacteur photo catalytique en vue de la dégradation de polluants organiques en phase aqueuse ». Mémoire de magister, Université Bejaia 2010, page 10.
- [30] H. Soumia « Elaboration des nanostructures de semi-conducteur SnO₂ dopé au Strontium et étude de leurs propriétés structurales, optiques et photo catalytiques ».Thèse de doctorat, Université Constantine,2018, page17.

- [31] N .Boufaa« Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain ».Mémoire de magister, Université Constantine, 2012, page18.
- [32] N.Chahmat « traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles ».Thèse de doctorat, université annaba, 2014, page15.
- [33] C. Matei Ghimbeu « préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde métalliques semi-conducteurs pour la détection de gaz polluants atmosphériques » .Thèse de doctorat, Ecole Doctorale IAEM – Lorraine ,2007, page 46.
- [34] H.Abdullah,. Selmani, M.N.Norazia, P.S.Menon, S.Shaari et C. SF. Dee « ZnO : Sn déposition by SOL-gel méthode : effet of annealing on the structural, morphology and optical properties » .Sains Malaysia na 40(3), 2011, page27.
- [35] F.Hadjersi « Investigation des propriétés structurales optiques et electriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF ; effet du recuit ».Mémoire de magister, université Sétif, 2011, page 48.
- [36] h. moualkia, n. attaf, l. hadjeris, l.Herissi et N .abdemalek « Investigation on chemical bath deposited CdS thin films »J.New Technol.Mater.1(1) 47-50, 2011, page 49.
- [37] R .Branquinho, J. Martins, E. Fortunato, R.Martins, P. Barquinha « Growth mechanism of seed-layer freeZnSnO₃nanowires :Effect of physicalparameters ».N°9,Dio :10.3390 ,Portugal,2019 ,page 1.
- [38] M.S.Mahboub « Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5-δ} (δ = 0, 0,5) ».Thèse de doctorat, Université Constantine, 2012, page25.
- [39] V. Roge « Etude, fabrication et caractérisation de nanostructures catalytiques de type ZnO/SnO₂ intégrées à des membranes modèles pour la dépollution de l'eau ».Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2015, page 37.
- [40] A. V. Borhade, Y. R. Baste « Study of photocatalytic asset of the ZnSnO₃ synthesized by green chemistry » .Doi.org/10.1016,india, 2012, page405, 406.
- [41] C. Ghimbeu« Elaboration et caractérisation de couches mince d'oxydes métalliques pour la détection de gaz polluants atmosphériques ». Sciences de la Terre. Université Paul Verlaine - Metz, 2007. Français, page 49.
- [42] A. Sendi «Caractérisation d'un multi-capteur de gaz innovant à base des oxydes métalliques pour le contrôle de la qualité de l'air intérieur ». Mémoire de master, l'Université Fédérale, 2017, page 5et6.

[43] C. Ibrahim «Etude et caractérisation un capteur de gaz à la température ambiant»
Mémoire de master, Université d'Oran, 2017, page 8.

Chapitre II

Elaboration et techniques de caractérisation

Dans ce chapitre on donne un aperçu sur la préparation du dépôt des films minces du système Zn-Sn-O par spray pyrolyse, puis on rappelle les différentes méthodes de caractérisation employées dans l'étude des caractéristiques des couches minces.

II.1. Méthodes de dépôt des couches minces

Les principales méthodes utilisées pour déposer des couches minces font appel aux deux techniques de dépôt chimique et physique. Les différentes méthodes d'élaboration sont présentées sur le schéma de la figure II.1.

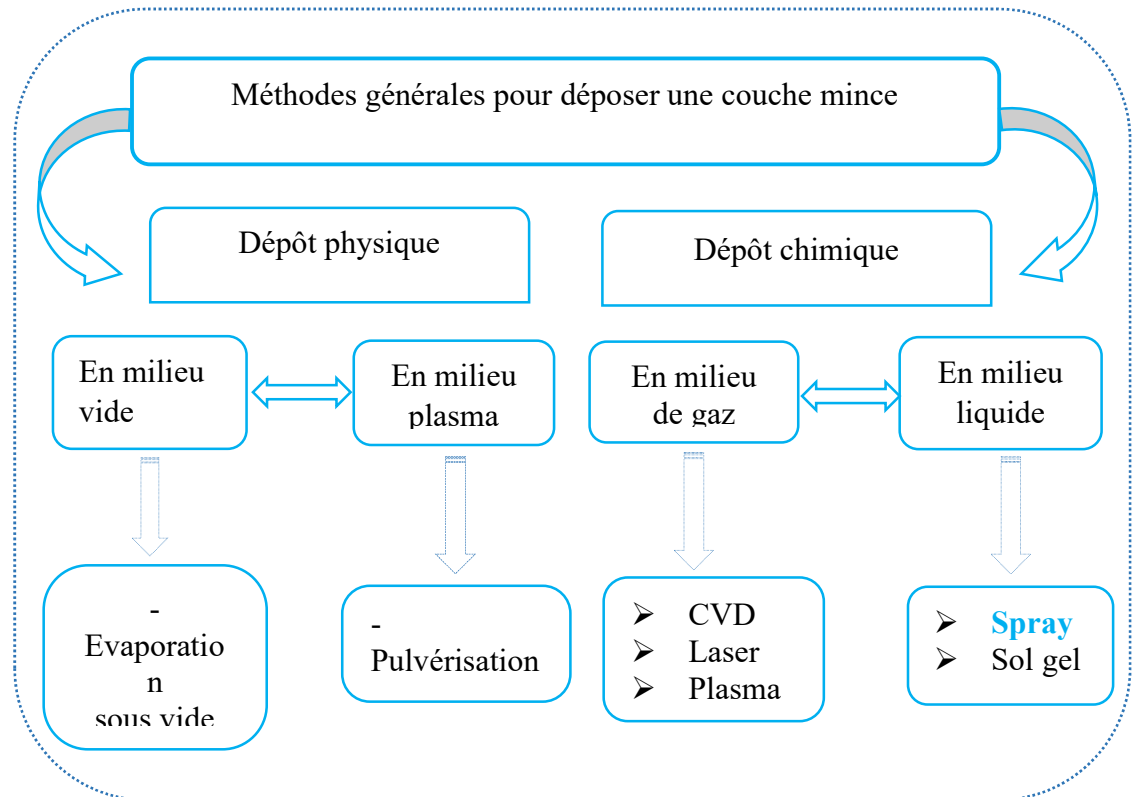


Figure II.1. Techniques de dépôt des couches minces [1].

Dans notre travail de recherche, nous avons utilisé la méthode de spray pyrolyse pour la synthèse des couches minces étudiées. Ce procédé présente aussi plusieurs avantages par rapport à l'autre.

II.2. Choix d'une technique de dépôt

Le choix de la méthode de dépôt est essentiellement conditionné par la qualité recherchée et l'usage des films minces réalisés. Dans un premier temps, il faut vérifier avec quelle technique on pourra synthétiser le matériau à déposer. Les facteurs qui conditionnent le choix de la technique, et dont la méthode (Spray pyrolyse ultrasonique) de nos dépôts est adéquate, sont :

- La nature du matériau à déposer.
- L'adhérence du dépôt sur le substrat.
- La reproductibilité et le faible coût économique .
- La forme (complexe ou non) du substrat.
- La vitesse (et l'épaisseur) de dépôt souhaitée.
- Elle est industrialisable [2, 3, 4].

II.3. Spray pyrolyse

Spray pyrolyse est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de spray et pyrolyse.

- **Spray** est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.
- La **pyrolyse** est la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des plus petites molécules volatiles [5].

Cette technique est basée sur la vaporisation et la projection d'une solution de différents composés réactifs, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [6].

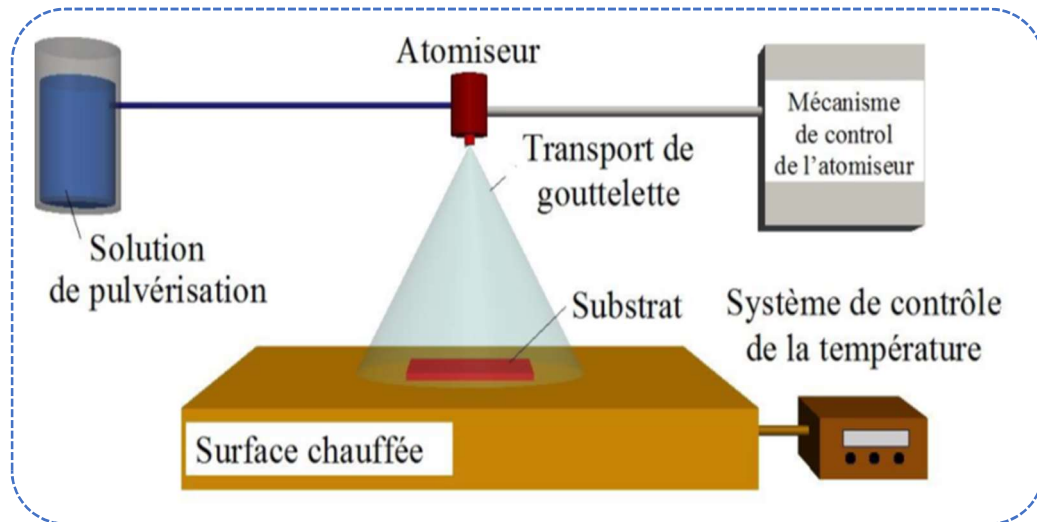


Figure II.2. Représentation schématique du procédé de dépôt de spray pyrolyse [7].

II.3.1. Pulvérisation

Deux méthodes sont généralement utilisées pour pulvériser la solution contenant le matériau source :

- ✓ La pulvérisation pneumatique : la production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé qui aspire et fait éclater le liquide.
- ✓ La pulvérisation ultrasonore : l'aérosol est généré à partir des vibrations haute fréquence produites au sein de la solution et localisées vers la surface libre du liquide. Lorsqu'un faisceau d'ultrasons est dirigé vers une interface gaz liquide, il se forme un geyser dont la hauteur est fonction de l'intensité acoustique. Ce geyser s'accompagne de la production d'un aérosol, résultant des vibrations engendrées à la surface du liquide et de la cavitation à l'interface gaz liquide [5].

II.3.2. Pyrolyse

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé, à des hautes températures, différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol ont proposé :

- Schéma A : la gouttelette atteint le substrat ; le solvant s'évapore en laissant un précipité qui se décompose alors à l'état solide, ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.
- Schéma B : le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir et le précipité frappe le substrat en se décomposant en phase solide.
- Schéma C : le solvant s'évapore, le précipité fond et se vaporise (ou se sublime). Il y a alors diffusion des vapeurs vers le substrat et production d'une réaction en phase hétérogène lors du contact.
- Schéma D : à plus haute température, la réaction chimique n'a plus lieu en phase hétérogène, mais en phase homogène (gazeuse) avec production de fines particules de poudre qui peuvent se déposer sur le substrat [3, 5].

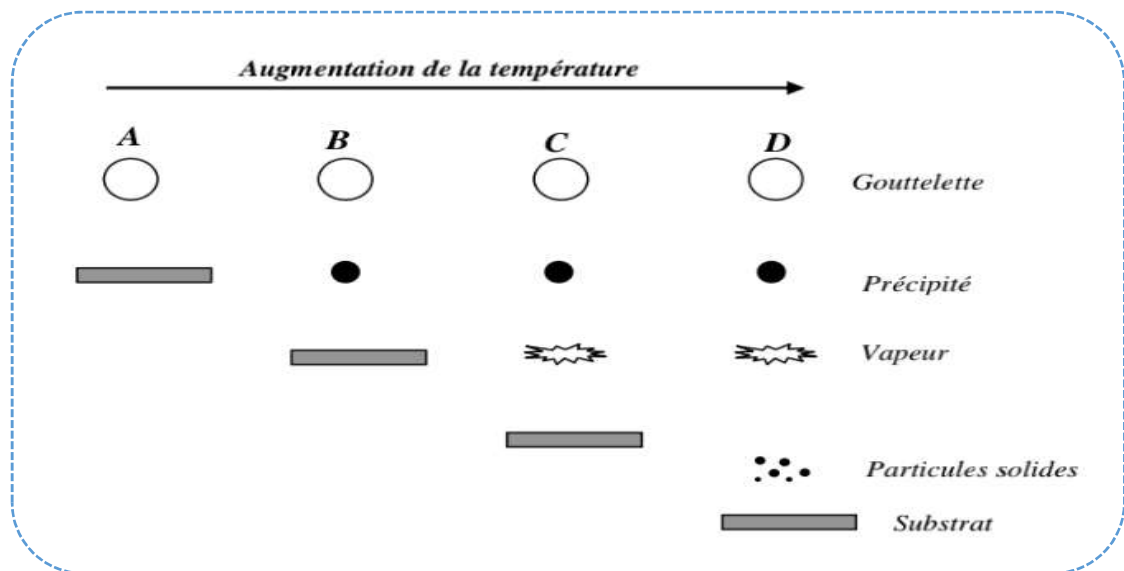


Figure II.3. Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température de substrat [3].

II.4. Principe de spray pyrolyse

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de μm de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles pour former

l'oxyde. Les autres composants présents dans la solution se volatilisent ou sont entraînés par le flux gazeux, Les parties les plus importantes d'un tel système sont l'orifice du jet et le chauffe substrat. Le porte substrat peut être statique ou animé d'un mouvement permettant d'améliorer l'uniformité des couches déposées. Certains de ces systèmes utilisent un préchauffage de la solution afin de favoriser ou d'accélérer la réaction de formation du matériau à déposer [6, 7, 8].

II.5. Mécanismes de la formation de la couche

Indépendamment de la technique et les conditions de dépôt, la formation d'une couche mince, sur la surface du substrat, s'effectue en deux phases : phase de nucléation (germination) poursuivie d'une phase de croissance [2, 9].

II.5.1. Nucléation

- L'arrivée ou l'adsorption des atomes (ou molécules) sur la surface du substrat.
- La diffusion en surface des atomes.
- L'interaction entre les atomes déposés et/ou ceux du substrat pour la formation de liaisons stables.

II.5.2. Croissance

Selon les conditions thermodynamiques du dépôt et l'état de la surface du substrat, la croissance de la couche peut être décrite comme étant :

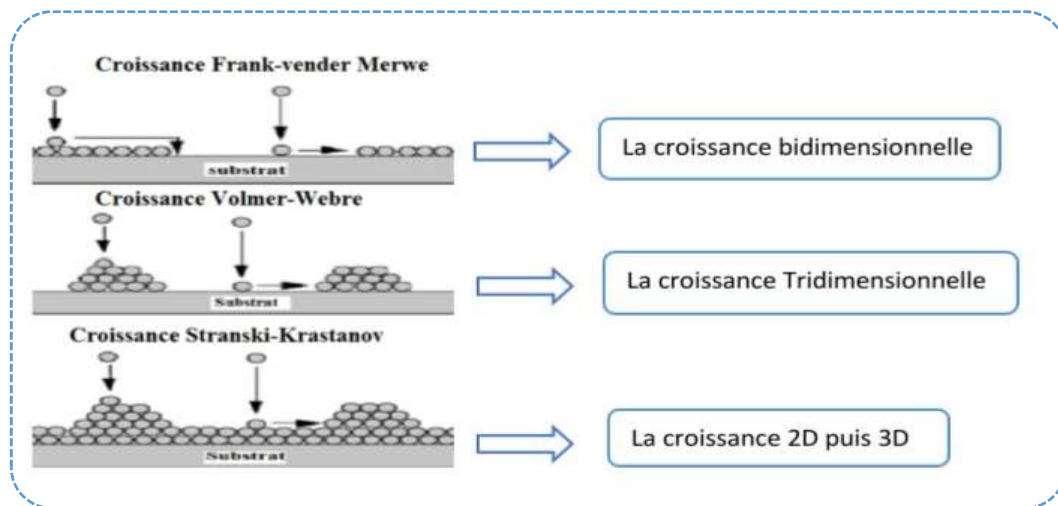


Figure II. 4. Mécanismes de la croissance de la couche [9].

II.6. Procédure expérimentale

Pour réaliser le dépôt des films minces SnO_2 , ZnSnO_3 on a passé par des procédures très nécessaires.

II.6.1. Choix du substrat de dépôt

Les films minces synthétisés SnO_2 , ZnSnO_3 , ZnO et leurs composites sont déposées sur les substrats de verre.

II.6.1.1. Substrats en verre (solide glass)

Les propriétés des films dépendent beaucoup de l'état, de la nature du substrat et de la préparation de sa surface. En effet le processus de dépôt est directement influencé par la rugosité, les propriétés chimiques et l'énergie de surface [9, 10]. Le choix du verre comme substrat de dépôt est dû aux raisons suivantes :

- bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO , ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{k}^{-1}$ et $\alpha_{\text{zno}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{k}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat.
- pour des raisons économiques moins couteux et disponible.
- leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.
- pour procéder à l'application de la photocatalyse de colorants.

Pour effectuer une bonne caractérisation optique des films, on utilise des substrats sous forme de lames de verre de surface environ 2cm x 5cm, Ils sont de faible coût et caractérisés par un indice de réfraction, leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 500 °C.



Figure II.5. Substrats en verre.

II.6.2. Choix de la température du substrat

La température de dépôt est impliquée dans tous les processus décrits précédemment, à l'exception de la génération de l'aérosol. En conséquence, la température de la surface du substrat est le paramètre déterminant de la morphologie et des propriétés du film déposé. En augmentant cette température, la morphologie par exemple, peut changer d'une structure fissurée à une structure poreuse. En effet, dans beaucoup d'études, la température de dépôt a été rapportée comme le paramètre le plus important du spray pyrolyse [11]. La température de chauffage du substrat utilisée est de 450°C.

II.6.3. Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépendent de la propreté et de l'état de substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier à l'œil que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Nous avons utilisé des substrats en verre dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces propres [12].

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats a été réalisé au laboratoire de structures, propriétés et Interaction inter-Atomiques (LASPI²A) de l'Université Abbes Laghrour de Khenchela par un bain ultrasonique de type « Bandelin Sonorex », figure II.5.



Figure II.5. Bain ultrasonique.

- ✓ Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- ✓ Utiliser le papier optique.
- ✓ Bain ultrasonique à l'eau distillée 15 minutes (15 min).
- ✓ Rinçage à l'eau distillée.
- ✓ Bain ultrasonique à l'éthanol 15 min.
- ✓ Rinçage à l'eau distillée.
- ✓ Bain ultrasonique à l'acétone 15 min.
- ✓ Rinçage à l'eau distillée.
- ✓ Séchage.

II.6.4. Préparation d'une solution

La solution que nous avons utilisée pour le dépôt de nos couches est composée d'acétate de zinc [$Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$] comme précurseur ou source des ions de zinc et comme solvant on a utilisé :

Le méthanol (CH_3OH) mais à partir d'une certaine température il s'enflamme donc aux températures de substrats élevées on a utilisé l'eau distillée également comme solvant.

Propriétés physiques de l'acétate de zinc :



Figure II.6. Sel de l'acétate de zinc [13].

- ✓ La formule moléculaire : $[Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O]$.
- ✓ La masse molaire : 219,50 g/mol.
- ✓ État physique : Solide.
- ✓ Densité : 1,735 g/ml à 20°C.
- ✓ Point de fusion : 237°C [14].

Calcul de la masse en fonction de la concentration

Pour une concentration C on a :

$$C = \frac{n}{V_{\text{méthanol}}} \quad (\text{II. 1})$$

Avec :

- ✓ C : la concentration de la solution (mol/l).
- ✓ n : Le nombre de mole (mole).
- ✓ $V_{\text{méthanol}}$: le volume du solvant (ml).

$$n = \frac{m_{Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O}}{M_{Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O}} \quad (\text{II. 2})$$

- ✓ $m_{Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O}$: la masse de l'acétate de zinc.
- ✓ $M_{Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O}$: la masse molaire de l'acétate de zinc (g/mol).

On combine entre les deux équations en trouve que :

$$C = \frac{m_{Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O}}{V_{\text{méthano}} \cdot M_{Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O}} \quad (\text{II. 3})$$

$$m_{Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O} = C \cdot V_{\text{méthanol}} \cdot M_{Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O} \quad (\text{II.4})$$

Les films Zn-Sn-O (ZTO) ont été déposés à partir d'une solution contenant les précurseurs en poudre choisis pour leurs abondances. Dans la préparation de nos solutions, les

précurseurs sont l'acétate de zinc et le chlorure d'étain d'aluminium hydratés soit $[Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O]$ et $[SnCl_2 \cdot 2H_2O]$. On fait dissoudre ses sels de métaux dans les solvants qui sont l'eau distillée et le méthanol avec des concentrations relatives à un rapport molaire entre le précurseur de zinc et d'étain soit Zn/Sn de 0.8125, 1.3125 et 1.5. La fréquence des vibrations ultrasonores était de 20 kHz et la puissance de 130 W. Le flux des solutions pulvérisées est maintenu constant égal à 10 ml/min. Les couches ont été ensuite recuite à la température de 550°C pendant 1h.

II.4.2. Nettoyage des substrats

Le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour permettre l'élaboration de couches minces de bonne qualité. Leur nettoyage est donc une étape très importante car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées: il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. Il faut aussi vérifier l'état de la surface du substrat, qui ne doit comporter aucune rayure, ni défaut de planéité.

- ✓ Immersion dans un bain sous ultrasons pendant 10 minutes ;
- ✓ Rinçage à l'eau distillée ;
- ✓ Immersion dans l'acétone pendant 15 minutes;
- ✓ Rinçage à l'eau distillée;
- ✓ Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à ultrason pour éliminer les traces de graisse et d'impuretés collées à la surface du substrat ;
- ✓ Immersion dans un bain d'eau distillée à l'ultrason pendant 15 minutes [10].

II.4.3 Préparation des solutions

Dans le dépôt du mélange d'oxydes, on va préparer deux solutions à partir des sels de l'acétate de zinc $[Zn(CH_3COO_2) \cdot 2H_2O]$ et d'acétate d'aluminium hydraté $(C_2H_2AlO_4)$. On a utilisé la balance analytique (Figure II. 6.) Pour peser les poudres, puis on a dissous $[Zn(CH_3COO_2) \cdot 2H_2O]$ dans l'eau distillée et $(C_2H_2AlO_4)$ dans les solvants suivants : l'eau distillée, l'éthanol et le méthanol. La masse du sel utilisée est calculée par l'expression

suivante :

$$M_{\text{précurseur}} = \frac{[M] \cdot Mr \cdot V_0}{1000}$$

$M_{\text{précurseur}}$: Masse nécessaire pour V_0 de précurseur

$[M]$: Molarité de la solution

V_0 : Volume utilisé.

M_r : Masse molaire de précurseur.

Une agitation magnétique est nécessaire pendant quelques minutes à la température ambiante, pour bien dissoudre la masse et obtenir une solution homogène



Figure II. 6. Agitateur magnétique et la balance analytique.

II.4.4 Recuit des échantillons déposés

Les dépôts ont subi un traitement thermique pour améliorer leurs cristallinité et homogénéité.

Le recuit thermique peut être défini comme une combinaison d'opérations de chauffage et de refroidissement appliquées à un métal ou un alliage à l'état solide, afin d'obtenir les conditions ou propriétés souhaitées. Les traitements thermiques peuvent être utilisés pour homogénéiser les alliages afin d'améliorer leur maniabilité à chaud, ramollir les métaux avant et pendant des opérations de traitement à chaud et à froid ou modifier leur microstructure de façon à obtenir les propriétés mécaniques voulues. Les traitements thermiques des alliages métalliques sont également utilisés pour modifier la composition chimique superficielle d'un matériau [11].

Les traitements thermiques dans la masse sont :

- ❖ Trempe (gaz ou huile),
- ❖ Revenu,

❖ Recuits [12].

Deux paramètres ont été étudiés pour caractériser le meilleur recuit : la température et le temps [13]. Le recuit passe par un cycle ; d'une montée en température de 5 °C/min à la température de recuit (on va la désignée par T_{rec} dans notre rédaction) pendant un temps t (paliers) est enfin un refroidissement à la température ambiante (le refroidissement peut être contrôlé et lent ou bien rapide par une trempe). Les recuits de nos films à T_{rec} pendant 02 heures ont été effectués dans un four classique de type Protherm. Le cycle de chauffage, pour tous les essais est comme suit :

- Montée en température à vitesse de 5 °C / min jusqu'à T_{rec} ,
- Maintient à la température de recuit pendant 02 heures,
- Refroidissement lent.

II.4.5. Dispositif expérimental

Le dépôt des couches minces par spray pyrolyse ultrasonique été réalisé au Laboratoire de Structures, Propriétés et Interaction Inter-Atomiques (LASPI²A) de l'Université Abbes Laghrour de Khenchela, figure II.7.



Figure II. 7. Dispositif de dépôt de couches minces par spray pyrolyse ultrasonique.

Le dispositif est composé des éléments suivants :

1. Générateur des ultrasons.
2. Atomiseur.
3. Substrat.
4. Plaque chauffante.
5. Le bec.
6. Seringue porte solution.
7. Contrôleur de débit.

II.5. Techniques de caractérisation

Après la réalisation des couche minces du composite d'oxydes, nous dévoilerons les différentes techniques de caractérisation structurale et optique. Par les appareils suivants :

- ✓ la diffraction des rayons X (DRX)
- ✓ la microscopie électronique en transmission (MET)
- ✓ la spectroscopie Raman
- ✓ la spectrophotométrie UV-Vis

Mais dans ce travail, les films seront analysés par : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman et la spectrophotométrie UV-Vis.

II.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation puissante utilisée dans l'analyse des solides cristallins qui présentent un ordre à longue portée, c'est-à-dire lorsque les positions atomiques sont répétées de façon régulière. Lorsqu'elle est affectée par la lumière ou le rayonnement, un éventail tridimensionnel d'atomes, de molécules ou d'ions provoque la diffraction de la lumière, comme l'ont décrit W. H. Bragg et W. L. Bragg en 1913. par la loi de Bragg [14].

II.5.1.2 La loi de Bragg

William Henry Bragg inventait le diffractomètre constitué d'un tube à rayons X et d'un goniomètre. Son fils William Lawrence Bragg démontra qu'un cristal est le produit de convolution de la fonction réseau, responsable de la position des pics de diffraction et de la fonction motif de laquelle dépend l'intensité des pics ; il montra aussi que la différence de marche des rayonnements issus de deux plans d'atomes, distants de d_{hkl} est égale à un

nombre entier de longueur d'onde $n\lambda$ (Bragg, 1912,). Connaissant l'angle de diffraction θ , la loi de Bragg permet de connaître cette distance d_{hkl} [15].

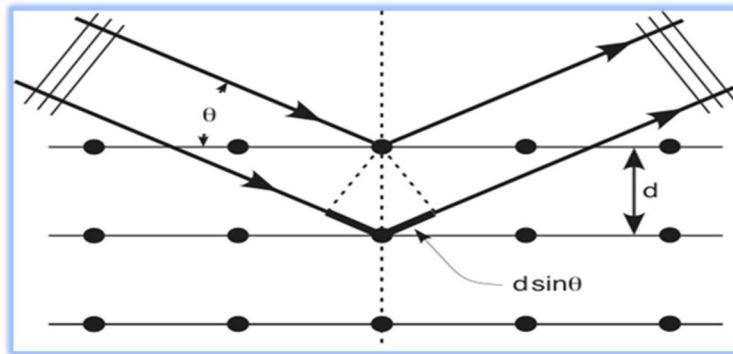


Figure II.8 le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaire d'indice.

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

- λ = longueur d'onde de la source
- d = espacement entre 2 plans parallèles du cristal
- θ = angle de Bragg entre le faisceau incident et le réseau de plan
- n = ordre de réflexion (nombre entier) [16]

II.5.1.3 Production des rayons X

On peut produire les rayons à l'aide de tube à rayons X (Figure II.9). Le principe de fonctionnement d'un tube à rayons X est le suivant :

- On applique une haute tension, entre deux électrodes (anode et cathode) le tout dans une enceinte sous vide.
- se produit un courant électrique entre les deux électrodes qui va de la cathode (filament) vers l'anode.
- Les électrons sont freinés par les atomes de l'anode, ce qui provoque un rayonnement continu de freinage. dont une partie du spectre est dans le domaine des rayons X

- Ces rayons X excitent les atomes de la cible, et ceux-ci ré-emettent un rayonnement X par le phénomène de fluorescence X
- Le spectre sortant est donc la superposition du rayonnement de freinage et de la fluorescence X de la cible (anode) [17].

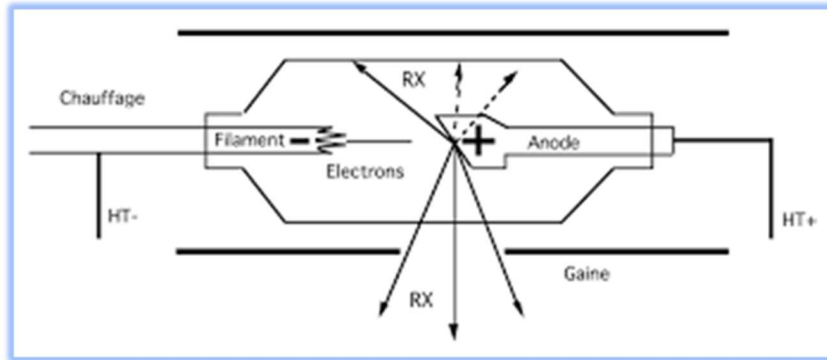


Figure II.9. Schéma d'un tube à rayons X : haute tension d'accélération : rayons X émis par l'anode

II.5.1.4 Diffractomètre Bragg-Brentano

le Montage le plus courant, l'échantillon se présente comme une plaquette, l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et détecteur de rayons X bougent symétriquement. $2\theta_{hkl}$ est la déviation du faisceau l'angle entre l'horizontale et le tube. θ_{hkl} l'angle entre l'horizontale et le détecteur(Figure II.10) .

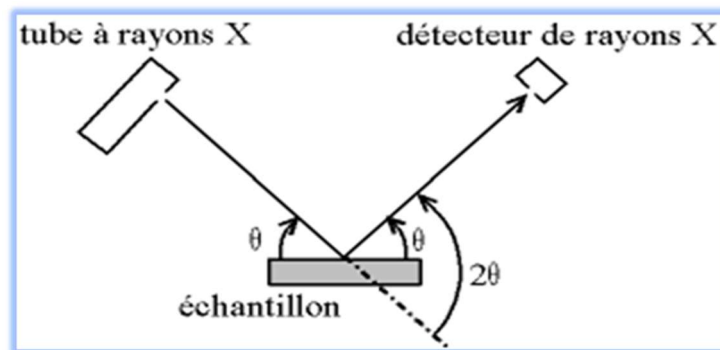


Figure II.10 Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano

Comme le tube à rayons X est la partie la plus lourde, on préfère souvent garder le tube fixe et faire bouger l'échantillon et le détecteur. On a alors le montage dit « θ - 2θ » ("thêta-deux-

thêta"), puisque le plan de l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle 2θ avec le même faisceau [17].

II.5.1.5 Chambre Debye-Scherrer

Cette chambre, est la plus simple dans le principe. L'échantillon se présente sous forme d'un tube de verre, ou «capillaire», rempli de poudre. Il est éclairé par une source fixe de rayons X. Il est au centre d'un cercle qui est un support pour un film photographique. Les rayons X diffractés forment des cônes, donc en impressionnant le film, cela donne des cercles, ou «anneaux de Debye». On peut ensuite obtenir un tracé comme celui de la figure II.11 en traçant le niveau de noir en fonction de l'angle de déviation [17].

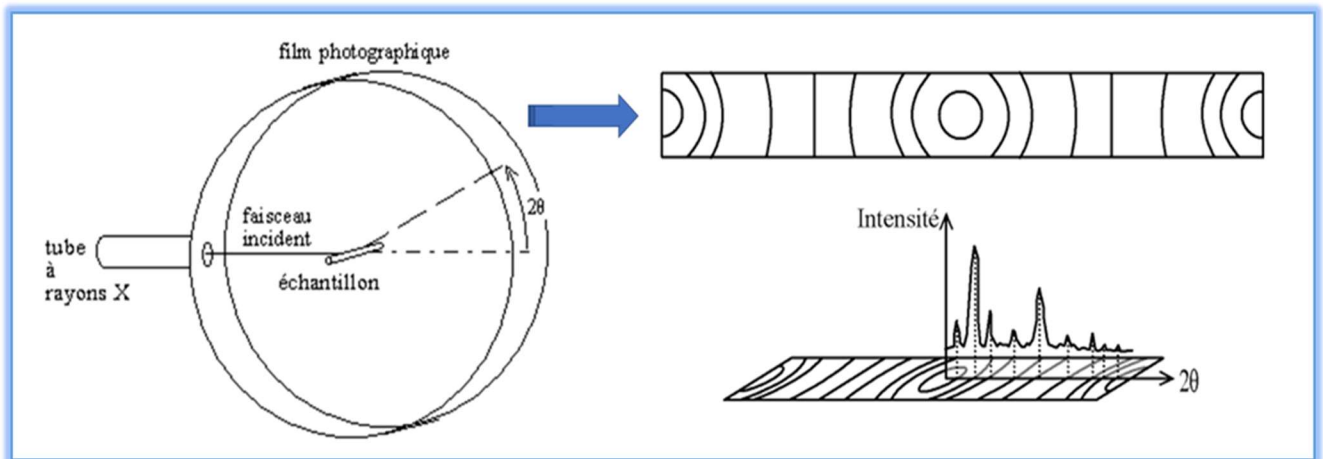


Figure II.11 Chambre de Debye-Scherrer - Cliché de Debye-Scherrer-rapport avec une courbe $I = f(2\theta)$.

II.5.1.6 Détermination de la taille des cristallites

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée, à partir de la relation de Scherrer [18] :

$$D = \frac{(0,9\lambda)}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{II.2})$$

Où:

D: la taille des grains dans l'échantillon (nm).

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X (\AA).

θ : l'angle de diffraction.

β : la largeur à mi-hauteur de pic de diffraction exprimée en radian.

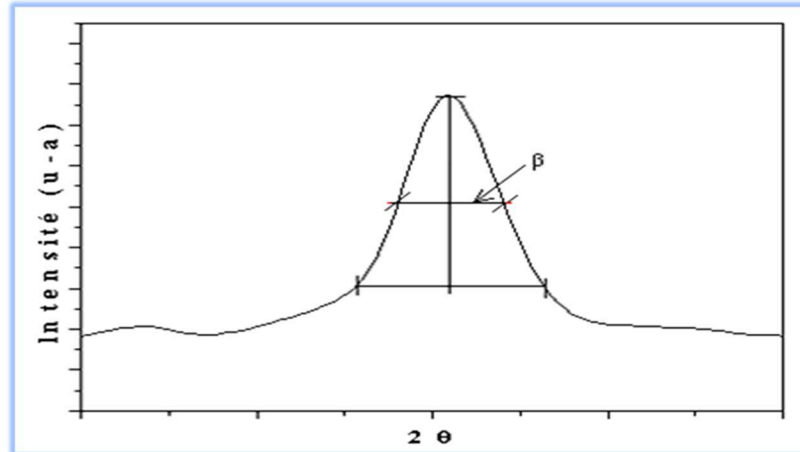


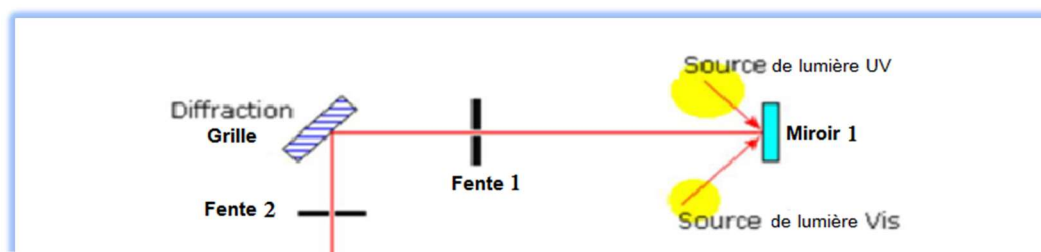
Figure II.12 Illustration montrant β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

II.6 Spectroscopie ultraviolet/visible

La spectrophotométrie UV visible est une méthode quantitative, qualitative, sensible et permet d'analyser les échantillons à faible concentration. Les spectres sont caractéristiques aux molécules, et procurent des informations sur le squelette moléculaire et les différentes substitutions [19]. Les spectres de transmission UV/visible des dépôts ont été réalisés au sein du **Laboratoire (LASPI²A) de l'université de Khenchela**.

II.6.1 Principe

Le principe Figure II.13 du spectrophotomètre UV-Visible consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continu d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission. [19].



**

Figure II.13. Représentation schématique d'un spectrophotomètre.

II.6.2 Domaine spectral

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (400-10 nm environ) et du visible (800-400 nm).

- ✓ visible : 800 nm - 400 nm.
- ✓ proche-UV : 400 nm - 200 nm
- ✓ UV-lointain : 200 nm - 10 nm

Domaine UV utilisable en analyse: 190 –400 nm. Donc le lointain UV n'est pas accessibles aux mesures de ces conditions. Domaine visible utilisable en analyse : 400 – 800 nm

Le spectre d'absorption de la matière est caractérisé par le coefficient d'extinction moléculaire ϵ à chaque longueur d'onde. Cette loi stipule que l'absorbance est directement proportionnelle à la longueur ℓ (épaisseur de l'échantillon traversée par le faisceau) et la concentration C , et est décrite par l'équation suivante

$$A_{\lambda} = -\log(I/I_0) = \epsilon_{\lambda} \cdot \ell \cdot c \quad (\text{II.3})$$

- I/I_0 : la transmittance de la solution
- A : l'absorbance à une longueur d'onde λ en unité arbitraire.

- $\varepsilon\lambda$: le coefficient d'extinction molaire. Exprimé en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Il dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et la température.
- ℓ : la longueur du trajet optique en cm.

II.7 Spectroscopie RAMAN

La technique de caractérisation Spectroscopie RAMAN a été découverte par Chandra Shekhara Venkata Raman et Leonid Mandelstam en 1928. C'est une méthode d'analyse des matériaux non destructive, rapide et très sensible à courte distance. La diffusion Raman est utilisée pour déterminer les niveaux vibrationnels des cristaux qui sont directement liés à l'état de leurs structures cristallographiques [20]. Elle permet également de détecter les très faibles variations structurales en fonction de paramètres externes (température, pression, contrainte, et), ce qui fait d'elle un outil idéal pour étudier des transitions de phases structurales. De plus, elle offre la possibilité de détecter la présence d'impuretés en faible quantité (0.5%), ainsi que la caractérisation des matériaux cristallisés ou amorphes (verres, catalyseurs, semi-conducteurs, matériaux carbonés, composés inorganiques et organométalliques, minéraux, polymères...). Les raies d'un spectre Raman sont aussi bien caractéristiques de la composition chimique du matériau et de sa structure cristalline que de ses propriétés électroniques.

II.7.1. Principe de la spectrométrie Raman

L'effet Raman est le phénomène physique par lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière incidente par diffusion inélastique des photons. Cette modification de la fréquence lumineuse correspond à un échange d'énergie entre les photons incidents et le matériau. Cet échange d'énergie peut avoir plusieurs origines : vibrations du cristal, excitation magnétique... L'étude de ces variations d'énergie permet alors de remonter à certaines propriétés structurales du matériau étudié [21].

Le rayonnement provoque l'éjection d'un électron faiblement lié, Il s'ensuit donc une « relaxation »: un électron d'une couche supérieure vient combler la case quantique laissée vacante par l'électron éjecté. Plusieurs phénomènes peuvent alors être observés au cours de cette relaxation (Figure II.14) :

- La diffusion Rayleigh : ce phénomène correspond à la diffusion élastique d'un photon, il n'y a pas d'échange d'énergie. Le photon garde la même énergie $h\nu$.

- La diffusion Stokes Raman : dans ce cas il y a diffusion inélastique d'un photon, il y a transfert d'énergie au matériau (création d'un phonon). Le photon diffusé est alors d'énergie $h(\nu - \nu_1)$.

- La diffusion anti-Stokes Raman : dans ce cas, il y a diffusion inélastique d'un photon, et transfert d'énergie du matériau au photon (absorption d'un phonon). Le photon diffusé est alors d'énergie $h(\nu + \nu_2)$.

La spectroscopie Raman permet donc de déterminer les différents niveaux d'énergie vibrationnels et de les relier aux structures des cristaux. En effet, la position des niveaux d'énergie est directement liée à la structure du matériau et à la nature des liaisons interatomiques dans le cristal. Il existe deux types de diffusion:

- La diffusion à angle droit à 90° , où l'onde incidente est perpendiculaire à l'onde diffusée.
- La diffusion en retour à 180° (retro-Raman), l'onde incidente est parallèle à l'onde diffusée.

De plus, il existe trois polarisations possibles pour une direction de propagation donnée : une polarisation parallèle au vecteur d'onde (modes longitudinaux) et deux polarisations perpendiculaires (modes transverses). Les phonons optiques de type longitudinaux et transverses sont souvent nommés de manière abrégée LO et TO respectivement [21].

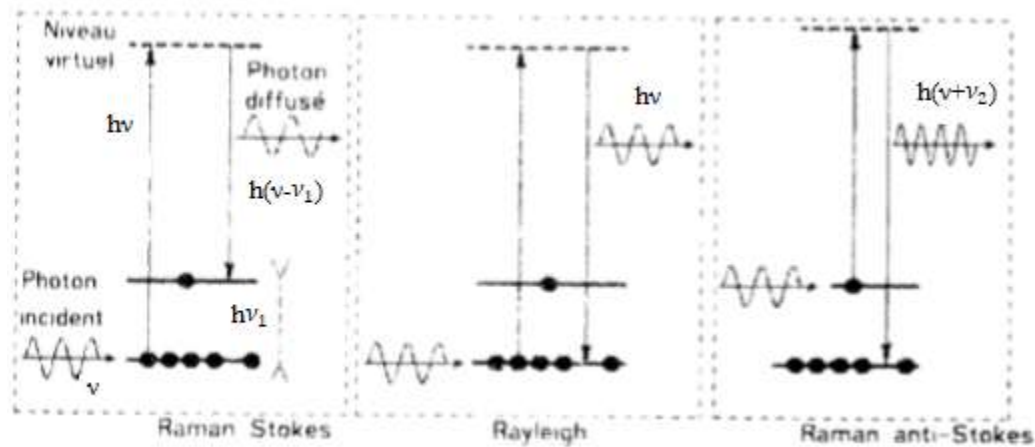


Figure II.14. Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman.

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé : si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, et nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage

de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'onde (voir Figures II.15 et II.16).

Le nombre d'onde ν est défini par la relation suivante :

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (\text{II.4})$$

Avec ν : nombre d'onde (cm^{-1}), λ : longueur d'onde de la radiation (cm),

ν : fréquence de la radiation (Hz) et c : vitesse de la lumière dans le vide ($3.10E10 \text{ cm.s}^{-1}$).

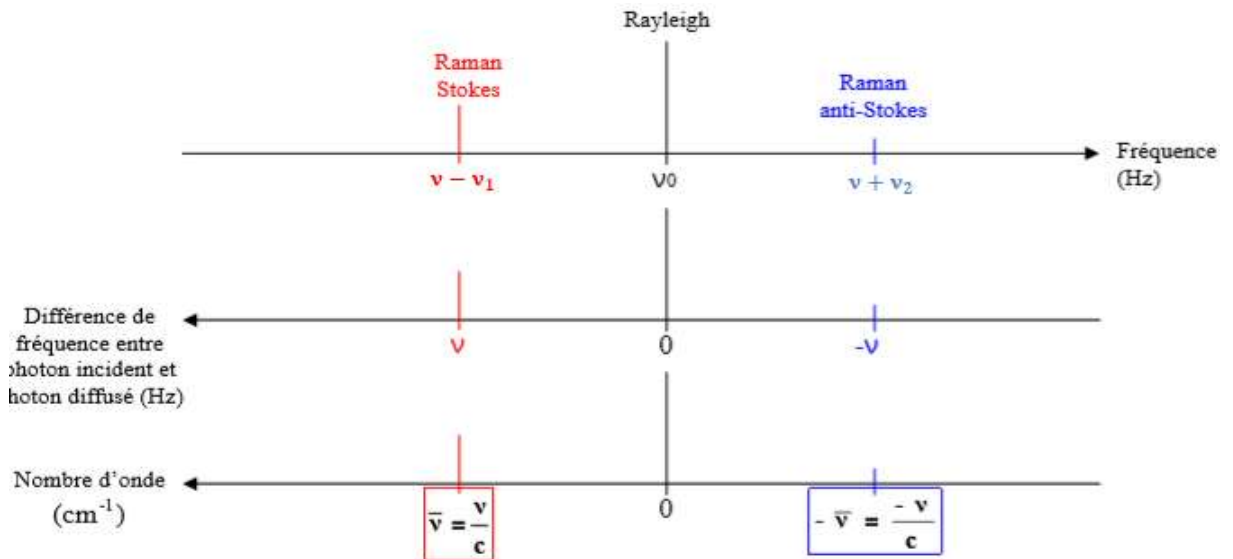


Figure II.15. Correspondance entre fréquence et nombre d'onde.

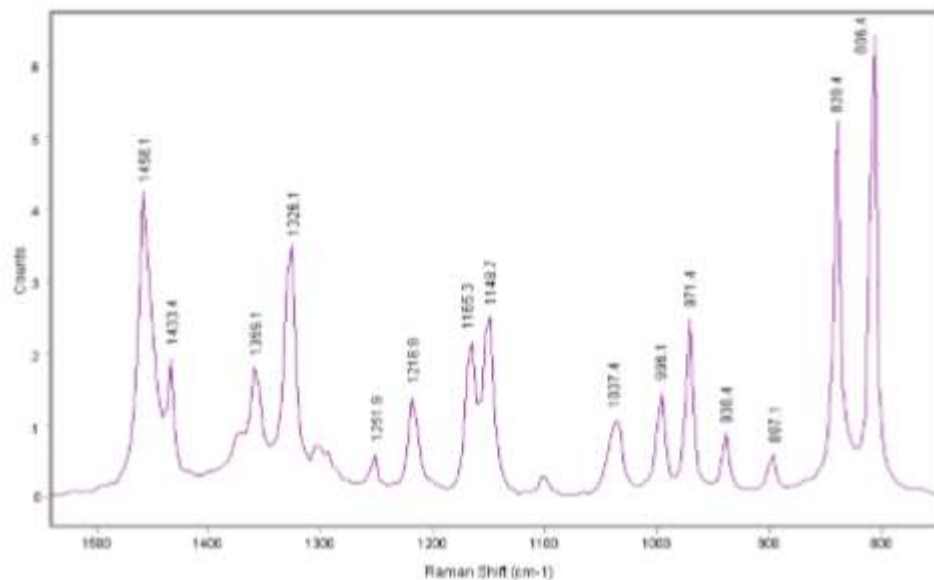


Figure II.16. Exemple d'un spectre Raman (polypropylène).

Dans le cadre de notre étude, les couches minces de ZnO/ZnAl₂O₄ ont été caractérisées par la spectroscopie micro Raman à l'aide d'un spectrophotomètre Bruker de type « SENTERIA », piloté par un logiciel « Opus », figure II.17. Afin d'observer l'influence des conditions de dépôt de nos films sur leur structure cristalline. Après plusieurs essais nous avons procédé à une série d'expériences de spectrométrie Raman, qui ont été effectuées avec une raie d'un faisceau laser à argon ionisé de longueur d'onde 532 nm dont la puissance est de 10mW durant 10s.

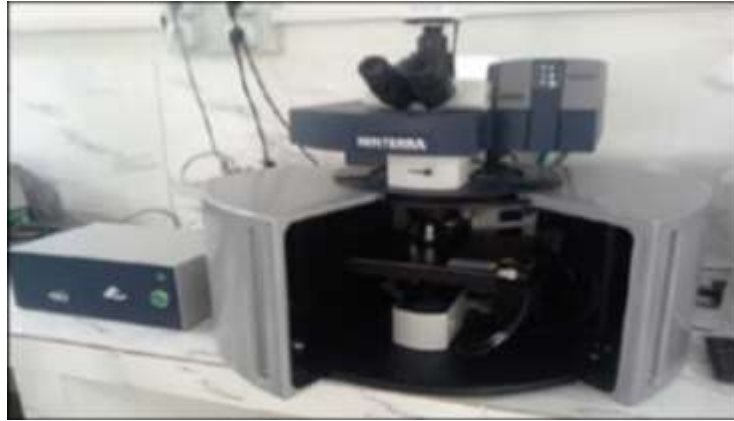


Figure II.17. Photographie du spectromètre « SENTERIA ».

Index des références bibliographiques :**Deuxième Chapitre**

- [1] S.Sun and S.Liang, «Morphological zinc stannate: synthesis, fundamental properties and applications», Issue 39, 2017.
- [2] B,Uzma, A.Naeema, P.Kasia, M. Khan M,Sajid U.Khanc, J.Akhtard, M.Aamird, « Synthesis of zinc stannate nanoparticles by sol-gel method for photocatalysis of commercial dyes », 2211-7156/© 2020 Published by Elsevier.
- [3] K. Bhabu,. T.heerthagiri,. M.adhavan,.. R.Rajasekaran «Synthesis and characterization of zinc stannate nanomaterials by sol-gel method », SSN: 1662-9752, Vol. 832, pp 144-157, 2015.
- [4] N. Nikolic Z. Marinkovic, T. Sreckovic, « The influence of grinding conditions on the mechanochemical synthesis of zinc stannate » 0022–2461C©2004 Kluwer Academic Publisher.
- [5] M. Ben, A.Fatiha, B.Bouaifelc , H. Elhouicheta , B.Sieberd , A.Addadd , B.Mokhtar, F.Boukherroub « Hydrothermal synthesis, phase structure, optical and photocatalytic properties of Zn₂SnO₄ nanoparticles » 0021-9797/Ó2015 Elsevier Inc.
- [6] G. Shanmugavel, A.R. Balu1, S. Nagarethinam, S. Ravishankar, M. Suganya, S. Balamurugan, · K. Usharani, C. Kayathiri, M. Karthika, «CdO:Ag thin films with enhanced visible light photocatalytic activity against metanil yellow», Research Article. SN Applied Sciences (2019) 1:1203.
- [7] M.Abdullah, A.Suhail, « Fabrication and Testing of SnO₂ Thin Films as a Gas Sensor», Archives of Applied Science Research, 2012, 4 (3):1279-1288.
- [8] G. Alexander, F.Natalia , A. Lashkova, B. Matyushkin, « ZnO and aluminium doped ZnO thin films synthesis by ultrasonic spray pyrolysis technique», 978-1-5090-4865-6/17/\$31.00 ©2017 IEE[9] Ali Nickheslat, Mohammad Mehdi ,Amin Hassan,zanloo« Phenol Photocatalytic Degradation by Advanced Oxidation Process under Ultraviolet Radiation Using Titanium Dioxide», Volume 2013, Article ID 815310.
- [10] K.Chang , Z. Weiguang, Z.Zhang, E.Tok, B. Ling & J.Pan, « Thickness-Induced Metal-Insulator Transition in Sb-doped SnO₂ Ultrathin Films: The Role of Quantum Confinement», | 5:17424 | DOI: 10.1038/srep17424,2015.
- [11] [https : //www.eurotherm.tm.fr/metallic-alloys](https://www.eurotherm.tm.fr/metallic-alloys), 2018.

- [12] <https://www.aubertduval.com/fr/services-brochures-support-technique-commercialtraitement-thermique/traitements-thermiques-dans-la-masse>, 2018.
- [13] J. Garnier, « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques ». Docteur de l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers 2009.
- [14] S.Marouf, A.Beniaiche, H. Guessas, A.Azizi, « Morphological, Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by Dip Coating Method », Mat. Res. vol.20 no.1 São Carlos Jan./Feb. 2017 Epub Nov 28, 2016.
- [15] M.Hwangab B. yong J.Moonb S.KiChunc, « Inkjet-printing of indium tin oxide (ITO) films for transparent conducting electrodes», Volume 176, Issue 14, 25 August 2011.
- [16] F.Ynineb, «Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)», magister en physique, universite mentouri constantine, 2010.
- [17] F. Mahcène «Contribution à l'étude des effets de certains paramètres expérimentaux sur les propriétés physiques de films minces d'oxyde de Zinc ZnO», magister en physique, universite mentouri constantine, 2012
- [18] Z. AZZOUZ «Méthodes d'Analyses Spectroscopiques», Université Frère Mentouri - Constantine 1. 2019.
- [19] F. Mahcène, «Etude des propriétés optiques, morphologiques, et photocatalytiques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé au Fer», Doctorat LMD en Physique, Univ-OEB, 2018.
- [20] J. Wiley, and S. L. Chichester, «The Raman Effect: a unified treatment of the theory of scattering by molecules», Journal of Raman Spectroscopy, pp. 597, 2002.
- [21] S. Benkara, «Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nanostructures», Thèse de doctorat, Université Août 1955 Skikda, 2014.

Chapitre **III**

Résultats et discussion

L'objet de ce chapitre est de présenter et discuter les résultats expérimentaux de la caractérisation par la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et UV-Visible des films des oxydes d'étain et stannate de zinc métastable obtenus par spray pyrolyse ainsi que leur application en tant que photo-catalyseurs du bleu de méthylène (BM).

III.1. Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)

III.1.1. Effet du recuit thermique

La figure (III.1) représente le spectre de diffraction des rayons X du film élaboré par le rapport molaire entre le zinc et l'étain Zn/Sn ou $R = 1.375$ sur substrat de verre non recuit. Le diffractogramme comprend pratiquement deux pics correspondants aux plans (002) de la structure hexagonale wurtzite de ZnO selon la carte JCPDS 00-036-1451 et (211) de la structure tétragonale du SnO₂ selon la carte JCPDS 01-088-0287, respectivement. Les deux phases se forment sans recuit thermique, ce qui est en accord avec l'enregistrement DRX obtenu. On remarque que ZnO croît selon le plan (002) suggérant que la croissance de la phase se fait suivant l'orientation c perpendiculaire au substrat.

Le recuit est un traitement crucial pour la cristallisation de certains composés métalliques de structures complexes ou pour l'homogénéité de la structure cristalline et l'annulation des défauts ou du stress qui peut s'engendrer du dépôt. La figure III.2. est la courbe DRX du film déposé sur verre avec $R = 1.375$ et une température de chauffage du substrat de 450°C, recuit à la température de 550°C à l'air pendant une heure. Les trois pics de diffraction observés positionnés à 27,19°, 33,82° et 52,05° match parfaitement avec les plans (012), (110) et (116) de la structure pérovskite rhomboédrique de la symétrie d'espace de groupe $R3C$ de ZnSnO₃ de la carte JCPDS 00-028-1486. Sans recuit thermique, la température de substrat assez élevée (450°C) ne suffit pas à cristalliser le composé de stannate de zinc de structure pérovskite. Le résultat obtenu est conforme à la bibliographie [1-3].

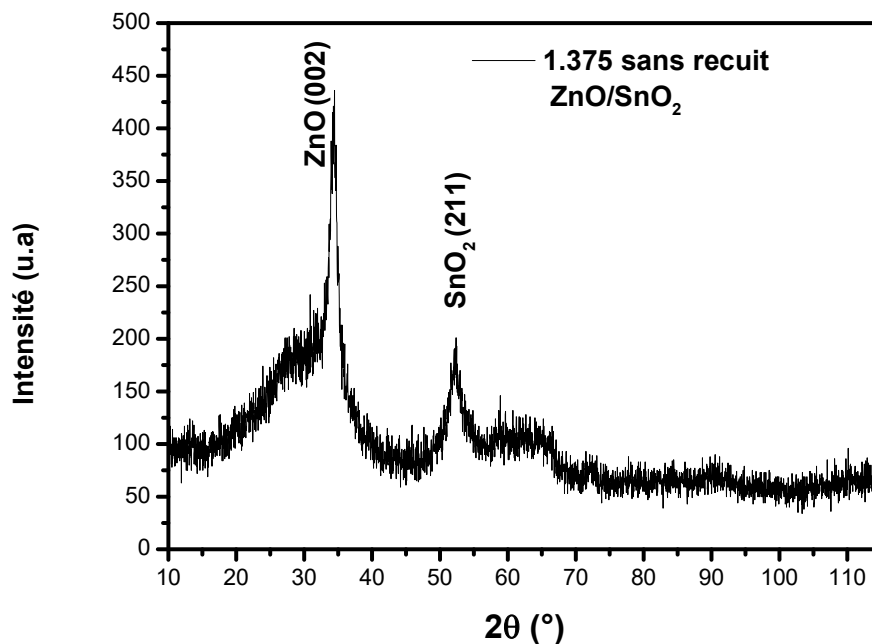


Figure III.1. Spectre DRX de la couche mince déposée par R = 1.375 non recuite : Phases présentes ZnO et SnO₂.

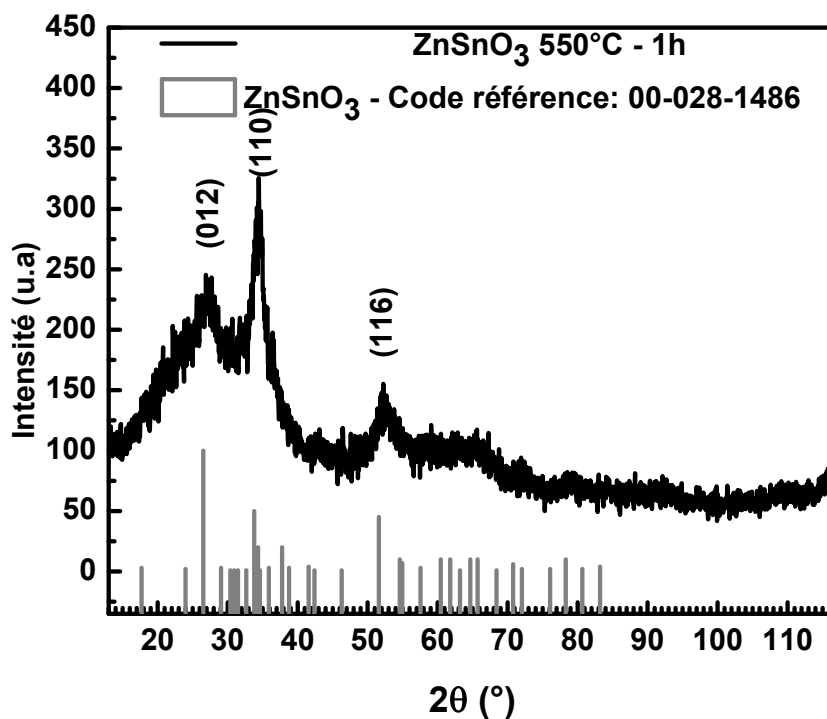


Figure III.2. Spectre DRX de la couche mince déposée par R = 1.375 recuite à 550°C pendant 1 heure : Phase pure présente relative au stannate de zinc ZnSnO₃.

III.1.2. Effet du rapport molaire

Pour cerner la formation du stannate de zinc à partir des oxydes purs SnO_2 et ZnO , la variation de la quantité de zinc par rapport à celle de l'étain s'est entreprise. Le rapport molaire Zn/Sn entre les sels de métaux de départ entre 0 – 1.5 en passant par les valeurs 0.8125 et 1.375 est varié. La figure III.3 est une superposition des spectres de diffraction des rayons X des films minces déposés sur verre avec $T_s \sim 450^\circ\text{C}$ recuites à l'atmosphère ambiante à 550°C pendant 1 heure. On remarque que la formation de phases en fonction de la variation allant de 0, 0.8125, 1.375 et 1.5 suit la succession : SnO_2 , $\text{SnO}_2/\text{ZnSnO}_3$, ZnSnO_3 et $\text{ZnSnO}_3/\text{SnO}_2/\text{ZnO}$. Le dépouillement des diffractogrammes enregistrés et des pics présents sur chaque spectre s'est fait avec les cartes JCPDS 01-088-0287, JCPDS 00-028-1486 et JCPDS 00-036-1451 des phases SnO_2 , ZnSnO_3 et ZnO . Au-delà d'un certain taux de Zn, le ZnO réapparaît par excès de Zn, nécessaire à la formation de ZnSnO_3 selon la réaction :

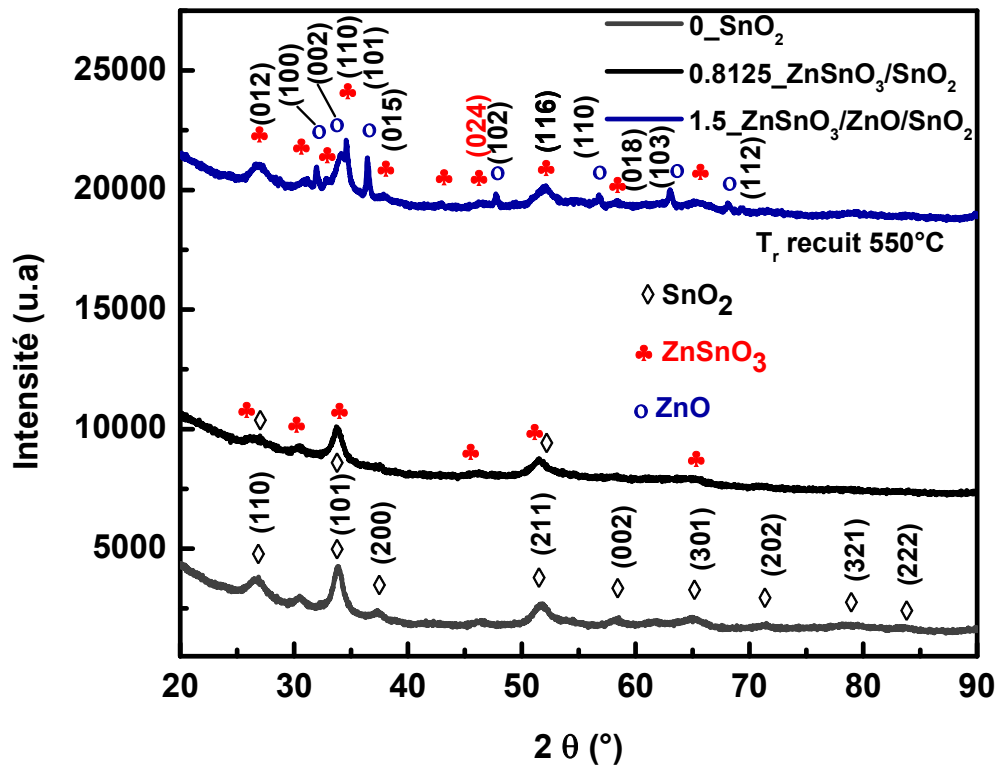
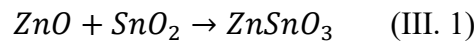


Figure III.3. Superposition des spectres DRX des films synthétisés av $\text{Zn}/\text{Sn} = 0$, 0.8125 et 1.5 : Phase présentes SnO_2 , $\text{ZnSnO}_3/\text{SnO}_2$ et $\text{ZnSnO}_3/\text{ZnO}/\text{SnO}_2$.

III.1.3. Taille des cristallites

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des cristallites D dans les couches minces du composite Zn_2SnO_4/SnO_2 .

L'information sur la taille des cristallites (D) des films a été obtenue à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à l'aide de la formule Scherrer [4, 5] précédemment donné, (voir chapitre II) selon l'équation (III. 2) :

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta_{(hkl)} \cos \theta_{(hkl)}}, \quad (\text{III. 2})$$

où λ , $\theta_{(hkl)}$ et $\beta_{(hkl)}$ sont, respectivement, la longueur d'onde des rayons X (0,15060 nm), l'angle de diffraction de Bragg en degrés et la largeur de ligne à mi-hauteur en radians. Cette formule n'est pas limitée par l'orientation préférentielle et est valide pour un profil de DRX ordinaire. Pour améliorer les statistiques, le pic le plus intense dans le profil a été choisit pour déterminer la taille des cristallites.

Le tableau III.1 expose quelques paramètres structuraux et la taille des cristallites estimée pour le film du stannate de zinc $ZnSnO_3$.

Tableau III.1. Données de la diffraction des rayons X pour le film $ZnSnO_3$ déposé par R ~ 1.375.

Film $ZnSnO_3$	Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	Plans Identifiés (h k l)	Taille des cristallites D [nm]
R = 1.375	33,82	6,344	110 $ZnSnO_3$	8.93

La première remarque qu'on aperçoit est que la taille des cristallites est nanométrique, approximativement de 9 nm pour le film $ZnSnO_3$ ce qui le rend vraiment promoteur pour la photo-catalyse de polluants organiques ou la détection de gaz.

III.2. Analyse par spectroscopie Raman

La figure III.4 regroupe les spectres Raman de films du système Zn-Sn-O déposés avec des rapports molaires Zn/Sn variant de 0.8125 à 1.5 en comparaison avec de l'oxyde d'étain SnO₂. La structure locale des couches minces de ZTO étudiée par micro-spectroscopie Raman à température ambiante a confirmé la formation d'oxydes composites, à l'exception de l'échantillon relatif au rapport molaire du zinc par rapport à l'étain de 1.375 correspondant à la phase pure de ZnSnO₃, et la formation de séquences de phases SnO₂, ZnSnO₃ et ZnO comme observé avec XRD. Sur la base de la théorie des groupes, les modes actifs Raman de SnO₂ sont trois modes non dégénérés B_{1g}, B_{2g}, A_{1g}, et le mode doublement dégénéré E_g, les atomes d'oxygène vibrent tandis que les atomes de Sn sont au repos [6]. On remarque clairement que le pic Raman dominant enregistré pour le mode vibrationnel A_{1g} du cristal de SnO₂ a diminué en intensité et devient moins intense à mesure que la concentration de Zn est plus élevée et varie de 0, 0.8125, 1.375 à 1.5 dans la solution, montrant que la phase SnO₂ diminue dans les films composites ZnSnO₃/SnO₂. Autours du rapport molaire Zn/Sn de 1.375, (figure III.5), les pics de SnO₂ sont complètement disparus. Les pics positionnés à 99 et 439 cm⁻¹ de la phase ZnO ont commencé à apparaître pour le film avec un rapport molaire Zn/Sn de 1.5, leur intensité et allure est assez importante. Le pic à 671 cm⁻¹ correspond au décalage Raman distinctif du ZnSnO₃ et est imputé aux vibrations d'étirement des liaisons M–O courtes dans l'octaèdre MO₆ qui se sont produites dans les espaces de la structure [7]. Le pic à 558 cm⁻¹ est associé aux vibrations internes du tétraèdre d'oxygène. Les pics à 582 cm⁻¹ sont attribués aux vibrations des groupes M–O ou M–O–M pour le ZnSnO₃.

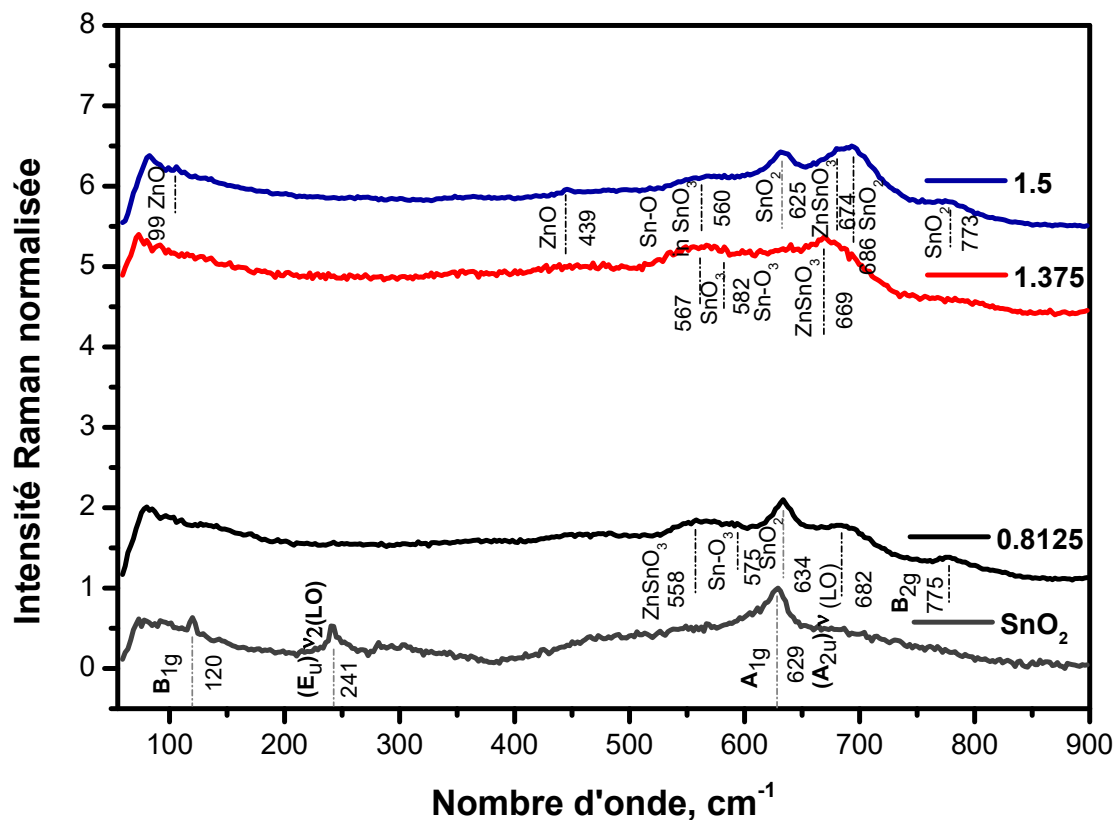


Figure III.4. Spectres Raman à l'air des films Zn-Sn-O recuits à 550°C – 1h.

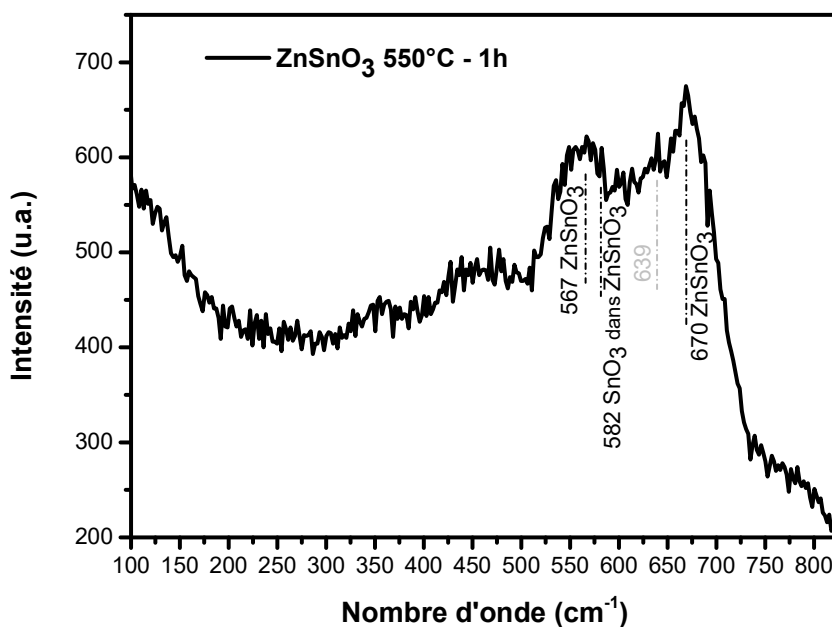


Figure III.5. Spectre Raman du film ZnSnO₃ recuit à 550°C – 1h par Zn/Sn = 1.375.

III.3. Analyse par spectrométrie UV-Visible et gap optique

Les courbes de transmittance optique des couches minces de Zn-Sn-O avec des rapports de concentrations molaires zinc/étain sont présentées dans les figures III.6, III.7 ainsi

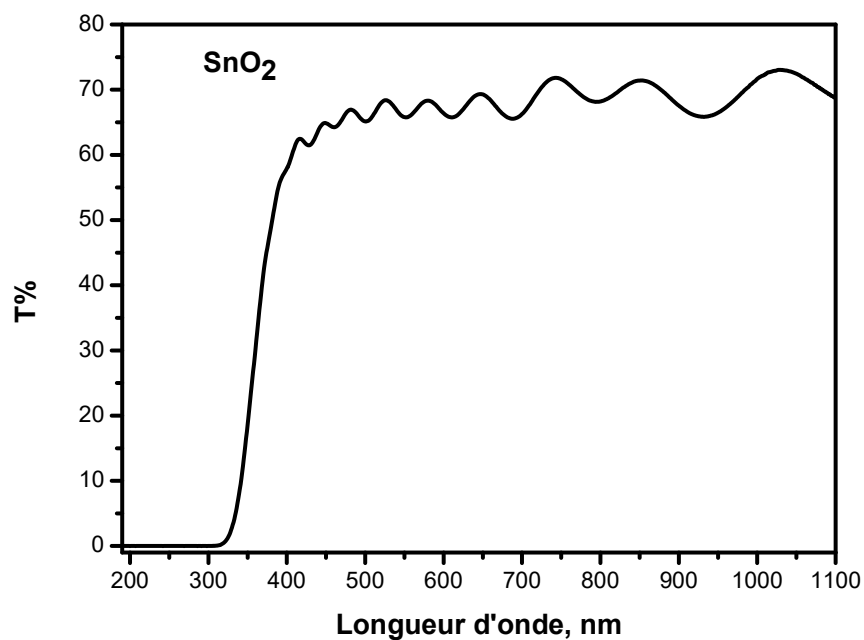


Figure III.6. Spectre de transmittance du film ZnSnO₃ recuit par Zn/Sn = 0.

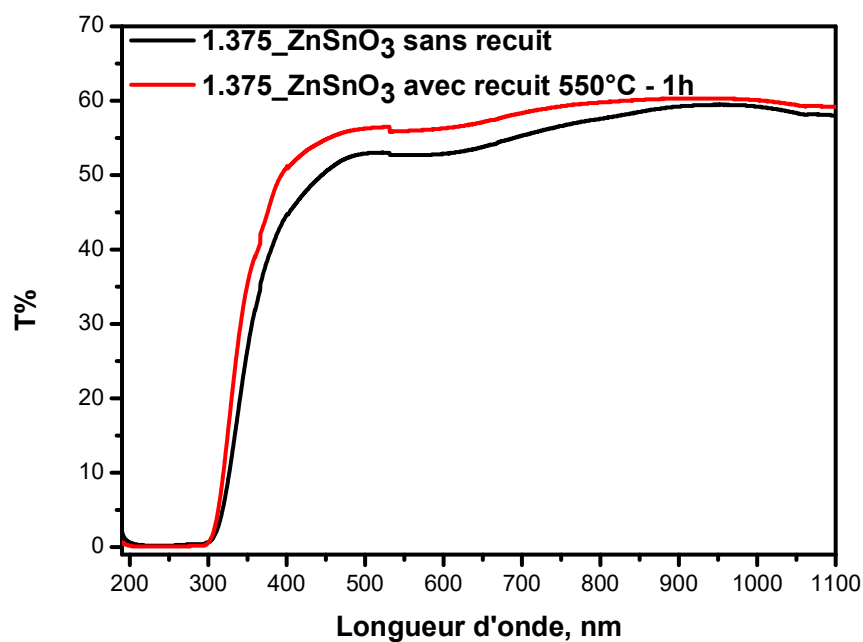


Figure III.7. Spectres de transmittance du film ZnSnO₃_R 1.375 sans et avec recuit.

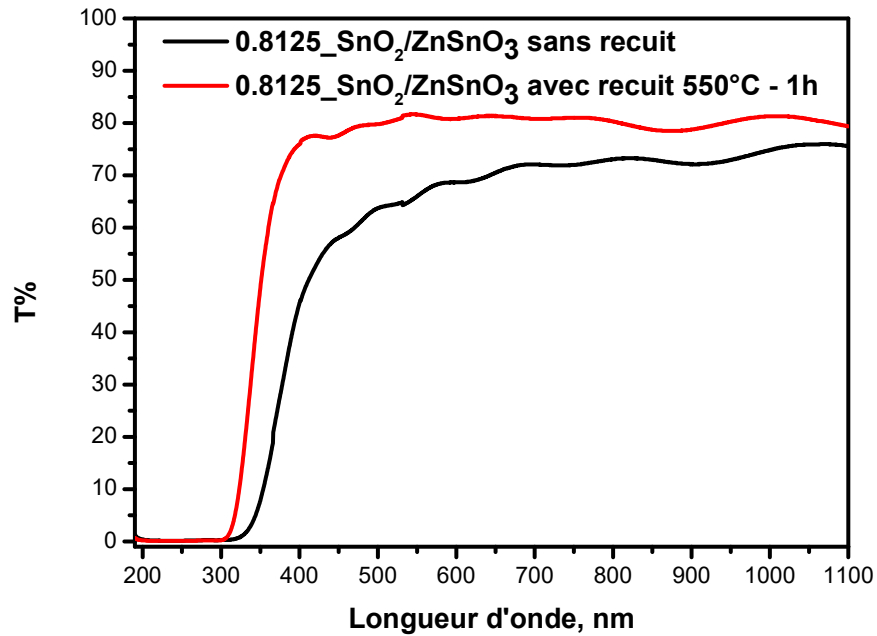


Figure III.8. Spectres de transmittance du film $\text{SnO}_2/\text{ZnSnO}_3$ _R 0.1255 sans et avec recuit.

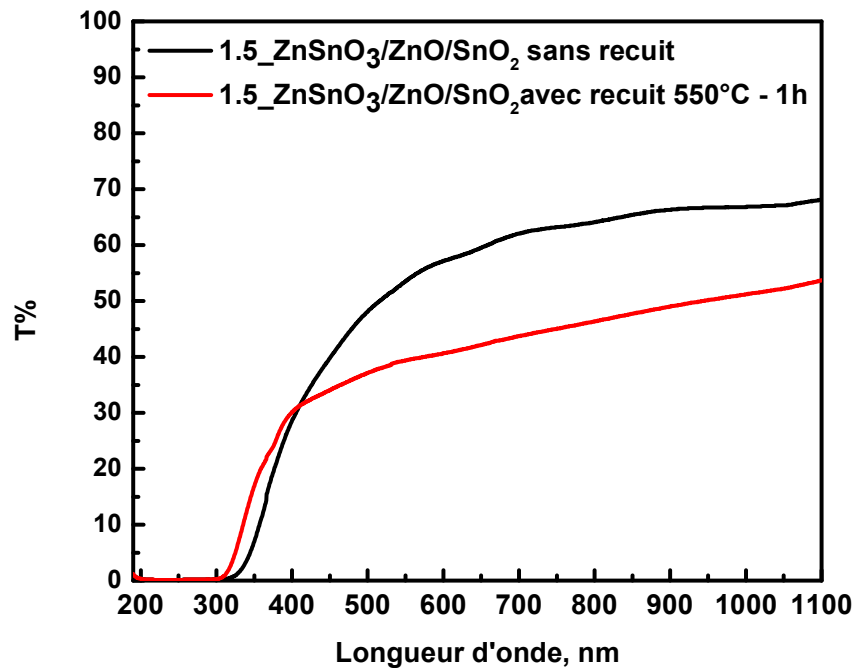


Figure III.9. Spectres de transmittance du film $\text{ZnO}/\text{SnO}_2/\text{ZnSnO}_3$ _R 1.5 sans et avec recuit.

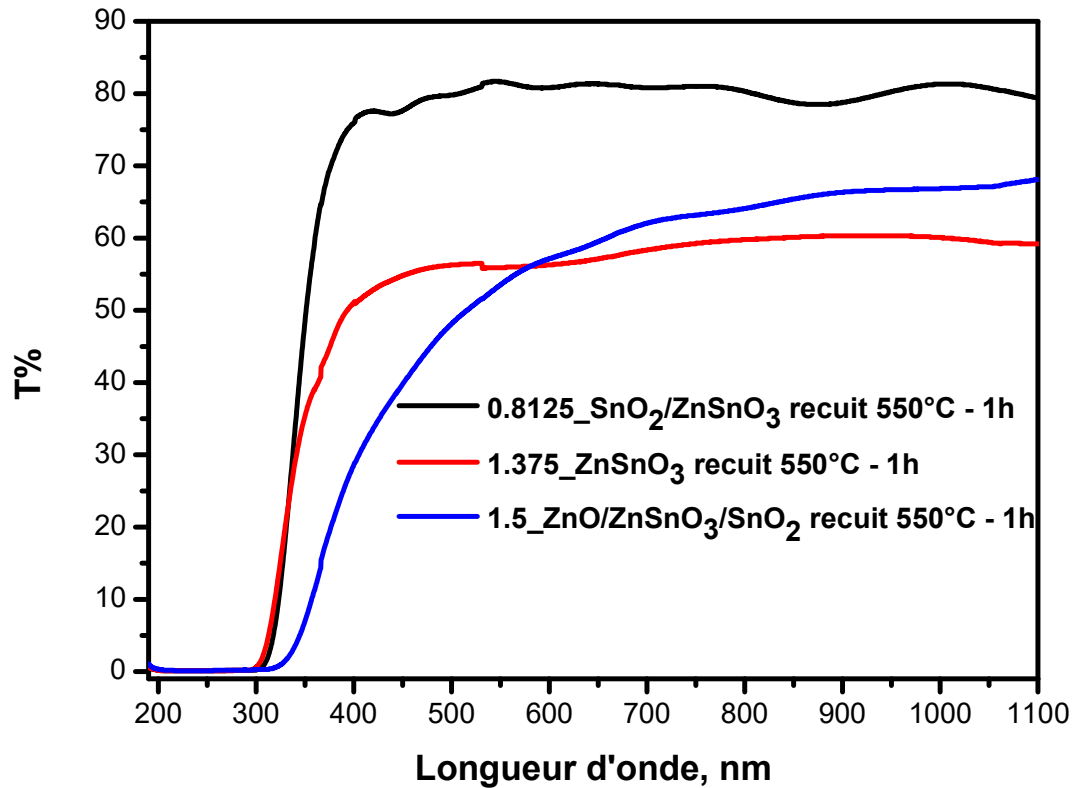


Figure III.10. Spectres de transmittance des films du système Zn-SnO-O recuits.

que les figures III.8 et III.9 Les spectres de transmission optique des films minces déposés sur des substrats de verre par R 0.8125, 1.375 et 1.5 sont présentés sur la figure III.10.

La transmittance des films est entre 60 et 80% dans le visible et le proche infrarouge. Le recuit engendre un décalage vers les faibles longueurs d'onde soit vers les grandes énergies due peut être à la formation de ZnSnO₃ de plus grand gap optique comparativement à SnO₂ et ZnO. Ce shift peut être dû aussi à des changements dans leurs morphologies, la taille (réduction qui engendre une diminution d' E_g) des particules et les microstructures de surface [8]. La courbe solide dans la figure III.11 et figure III.12 correspond à la courbe ajustée en utilisant le logiciel HebalOptics et le cercle fermé représente les données expérimentales [9]. La simulation des spectres de transmittance des couches synthétisées donne une estimation des épaisseurs de ces couches. En s'appuyant sur l'épaisseur, les valeurs de l'énergie des gaps optiques des deux oxydes présents dans les couches ZnSnO₃ et ZnSnO₃/SnO₂ déposées

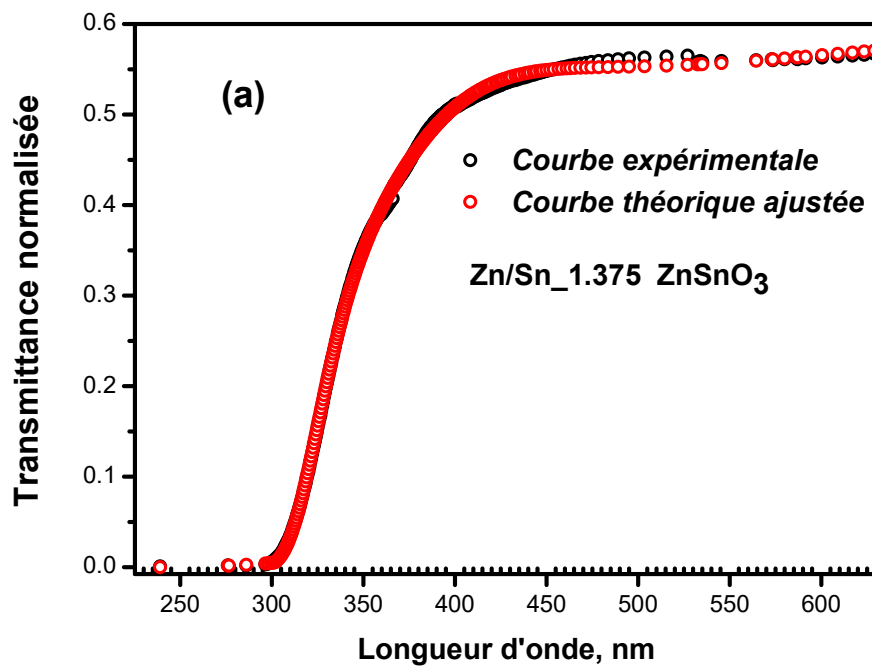


Figure III.11. Spectres de transmittance (expérimentale et théorique) du film ZnSnO₃_Zn/Sn = 1.375.

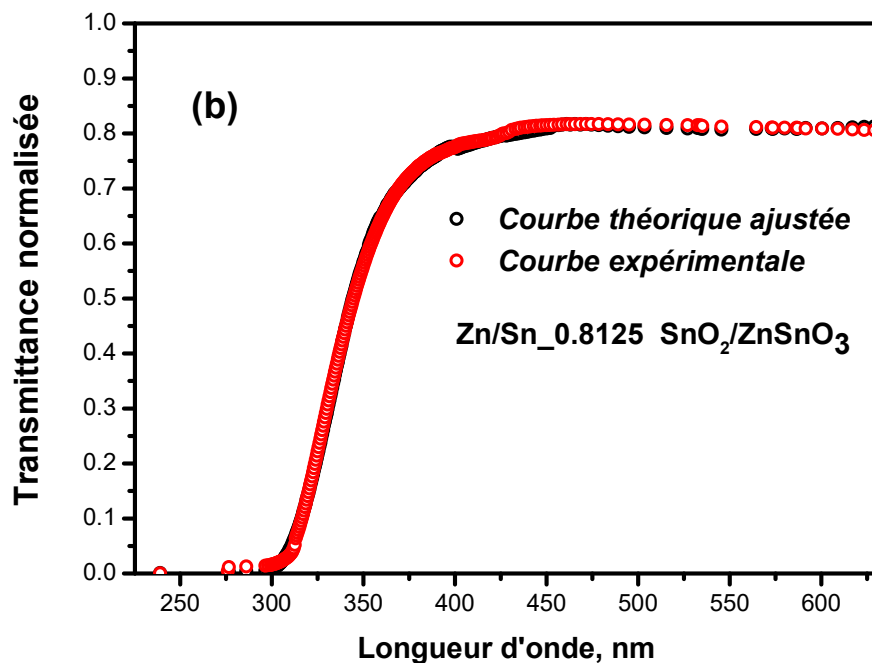


Figure III.12. Spectres de transmittance (expérimentale et théorique) du film ZnSnO₃_Zn/Sn = 0.8125.

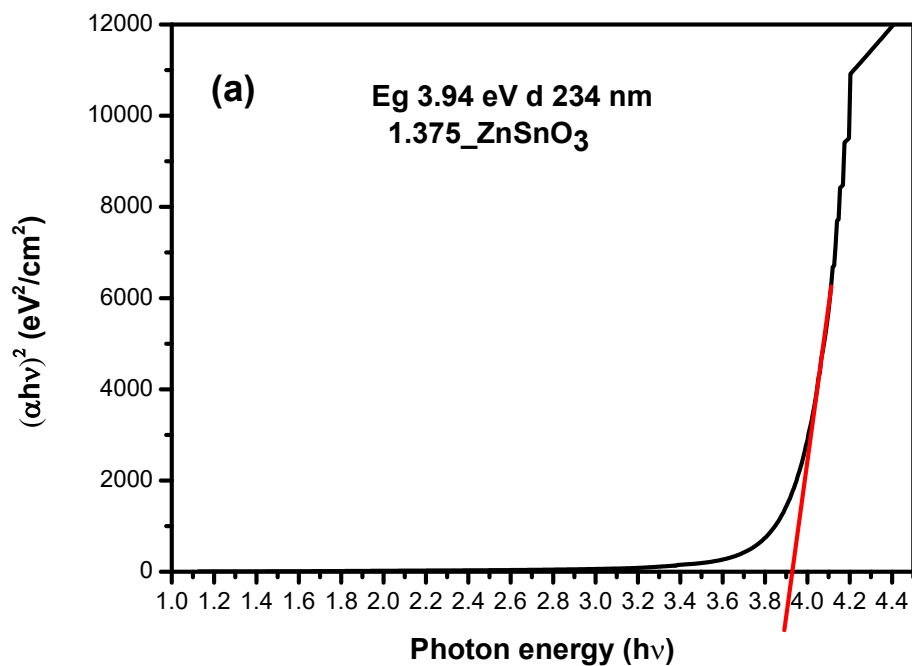


Figure III.13. Tracé d'Eg du film ZnSnO₃ recuit à 550°C – 1h par Zn/Sn = 1.375.

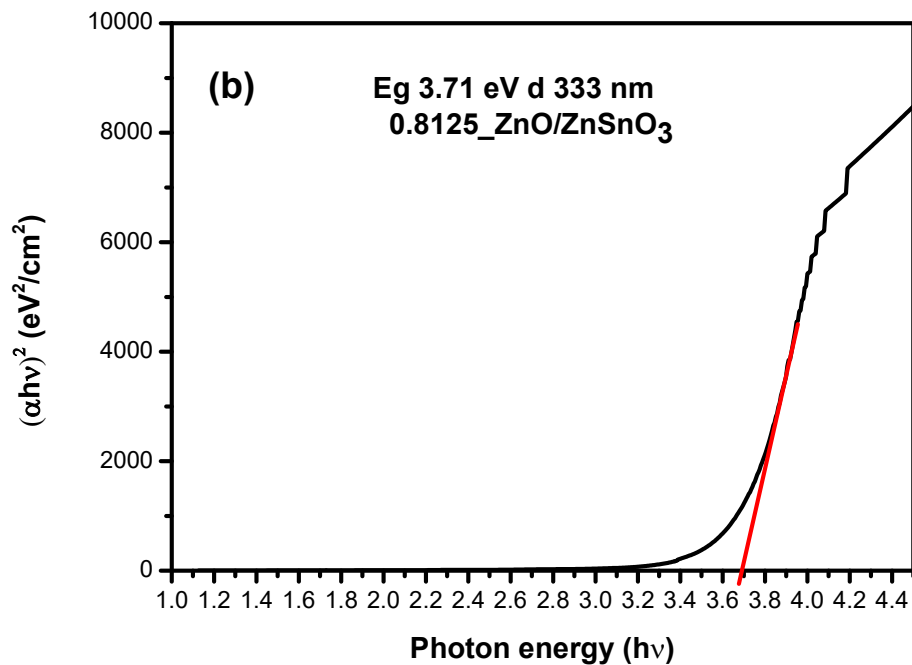


Figure III.14. Tracé d'Eg du film ZnSnO₃ recuit à 550°C – 1h par Zn/Sn = 0.8125.

par R 1.375 et 0.8125, respectivement sont calculées en utilisant la méthode de Tauc [10]. Les valeurs d'Eg du ZnSnO₃ et du composite ZnSnO₃/SnO₂ sont illustrées sur les figures III.13 et III.14. La largeur de la bande interdite optique du stannate de zinc polycristallin est estimée à 3.94 eV, proche de celle de ZnSnO₃ massif 3,3 - 4.1 eV et l'épaisseur du film à 234nm. La largeur de la bande interdite optique du mélange ZnSnO₃/SnO₂ est estimée à 3.71 eV et une épaisseur de 333nm. Les valeurs reportées par la bibliographie du gap optique de SnO₂ et de 3.6 eV [11, 12].

III.4. Dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène

III.4.1. Evolution du spectre UV-Visible en fonction du temps d'irradiation

Une solution de bleu de méthylène (BM), d'un volume adéquat, de concentration de 2.10^{-5} mol/L a été soumise à l'irradiation par les rayons UV. Le temps de traitement étant d'une heure jusqu'à la fin de la décoloristaion, différents oxydes ont été considérés. L'évolution des spectres d'absorption UV-Visible du BM en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en présence des catalyseurs du système Zn-Sn-O pour chaque rapport molaire est représentée sur la figure (III. 15).

On remarque que l'intensité du pic autours de (664) nm, d'un taux d'absorption de 1.6 %, caractérisant l'absorption du bleu de méthylène diminus (en le mettant dans l'obscurité, spectres non reporté) et sous UV avec une augmentation du temps d'irradiation. Elle s'annule après pratiquement ~ 6 heures. L'efficacité du processus photocatalytique de la dégradation est due à la fois à la nature des charges de surface portées par ZnSnO₃, à l'état ionique des molécules de colorants et à l'adsorption du colorant qui est le bleu de méthylène.

La photocatalyse du BM a été réalisée entre l'intervalle 500 nm-750 nm : nous observons une diminution de la concentration du bleu méthylène à pratiquement zéro en 6 h par le SnO₂/ZnSnO₃ suivie par ZnSnO₃, ZnSnO₃/ZnO/SnO₂ et enfin le SnO₂. A partir de cette observation nous concluons que le bleu de méthylène se décompose efficacement par photocatalyse sous rayons UV après un faible temps et correspond à la dégradation la plus rapide le film photocatalyseur composite SnO₂/ZnSnO₃.

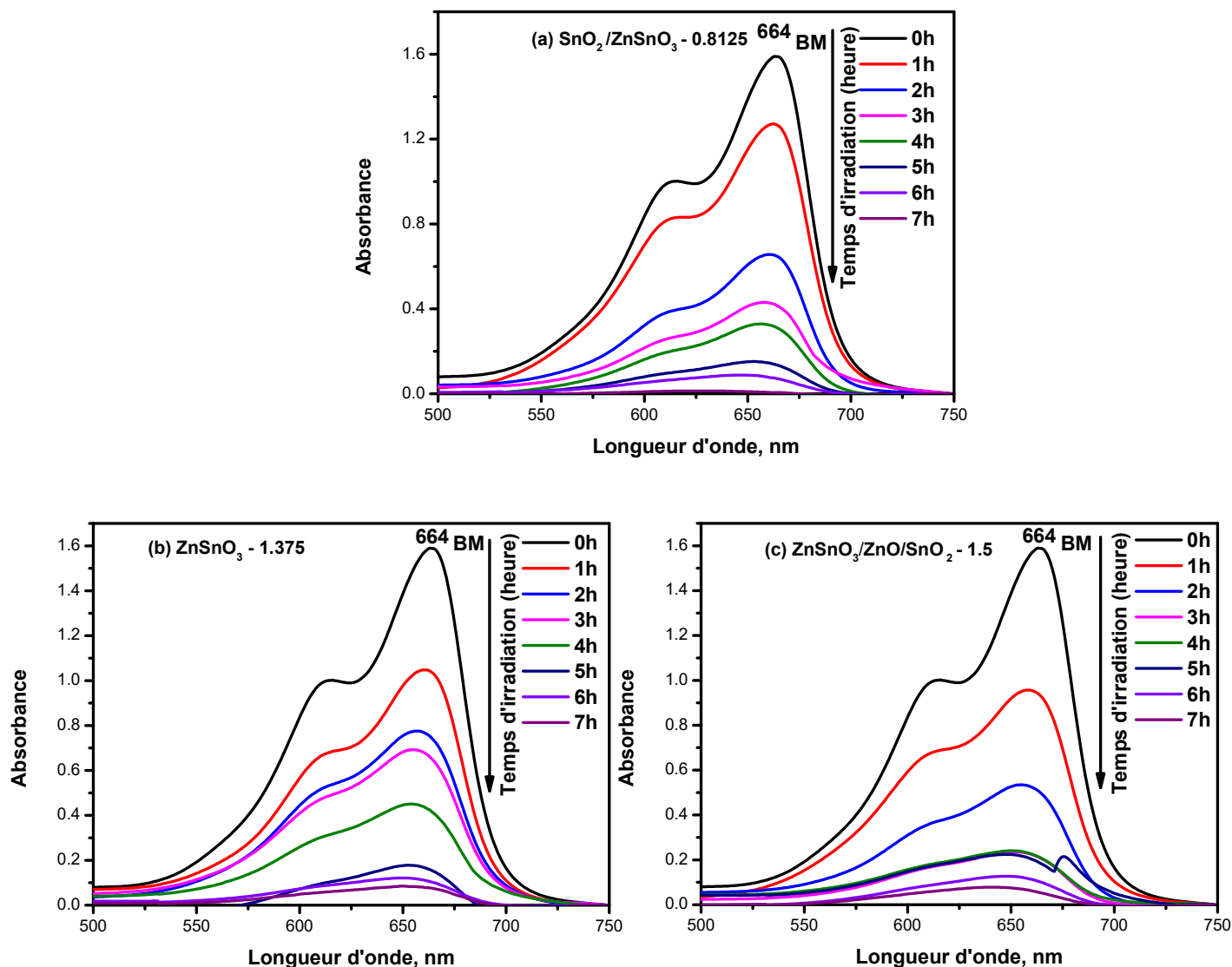


Figure III.15. Evolution des spectres d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène (BM) en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en présence des couches de rapport molaire: (a) 0.8125 soit de l'oxyde SnO_2 , (b) : 1.0625 soit du système d'oxydes $\text{SnO}_2/\text{ZnSnO}_3$, (c) : 1.3125 soit de l'oxyde ZnSnO_3 et (d) : 1.5 soit du mélange d'oxydes $\text{ZnSnO}_3/\text{ZnO}/\text{SnO}_2$

III.4.2. Cinétique de la dégradation photo-catalytique

Le modèle cinétique de Langmuir Hinshelwood est le plus souvent approprié à la photo catalyse [13, 14]. Pour l'interprétation des données expérimentales permettant la conception et l'optimisation des photos réacteurs. La photo catalyse hétérogène suit généralement l'expression cinétique de Langmuir Hinshelwood donnée par l'équation (III.3) et (III.4) :

$$V = -\frac{dc}{dt} = k_r \theta_x = k_r k c \quad (\text{III.3})$$

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) = k_r k t = k_{app} t \quad (\text{III.4})$$

K : la constante de vitesse de la réaction sur le site actif.

La variation de $\ln\left(\frac{c_0}{c}\right)$ en fonction du temps est une droite. La pente de cette régression linéaire donne la constante de vitesse premier ordre k_{app} .

Pour comprendre la cinétique de la réaction de la dégradation du colorant choisi, le modèle de premier ordre (équation III.3) est généralement retrouvé pour de faibles concentrations initiales en polluant. La figure (III.16) montre la cinétique de la réaction de dégradation du colorant bleu de méthylène avec plusieurs type d'oxydes (SnO_2 , ZnSnO_3 , ZnO) et leurs composites.

Comme on peut le voir, la dégradation de notre colorant suit parfaitement une cinétique de premier ordre. Les constantes de vitesse obtenues à partir des lignes de régression de la figure (III.16) sont résumées dans le tableau (III.2) suivant :

Kapp x 10⁻³ (min⁻¹)	Rapport molaire Zn/Sn
4.13 ± 0.39	0
11.67 ± 1.74	0.8125
7.63 ± 0.58	1.375
7.58 ± 0.68	1.5

Tableau III.2. Constantes de vitesse dégradation obtenues à partir du modèle de premier ordre.

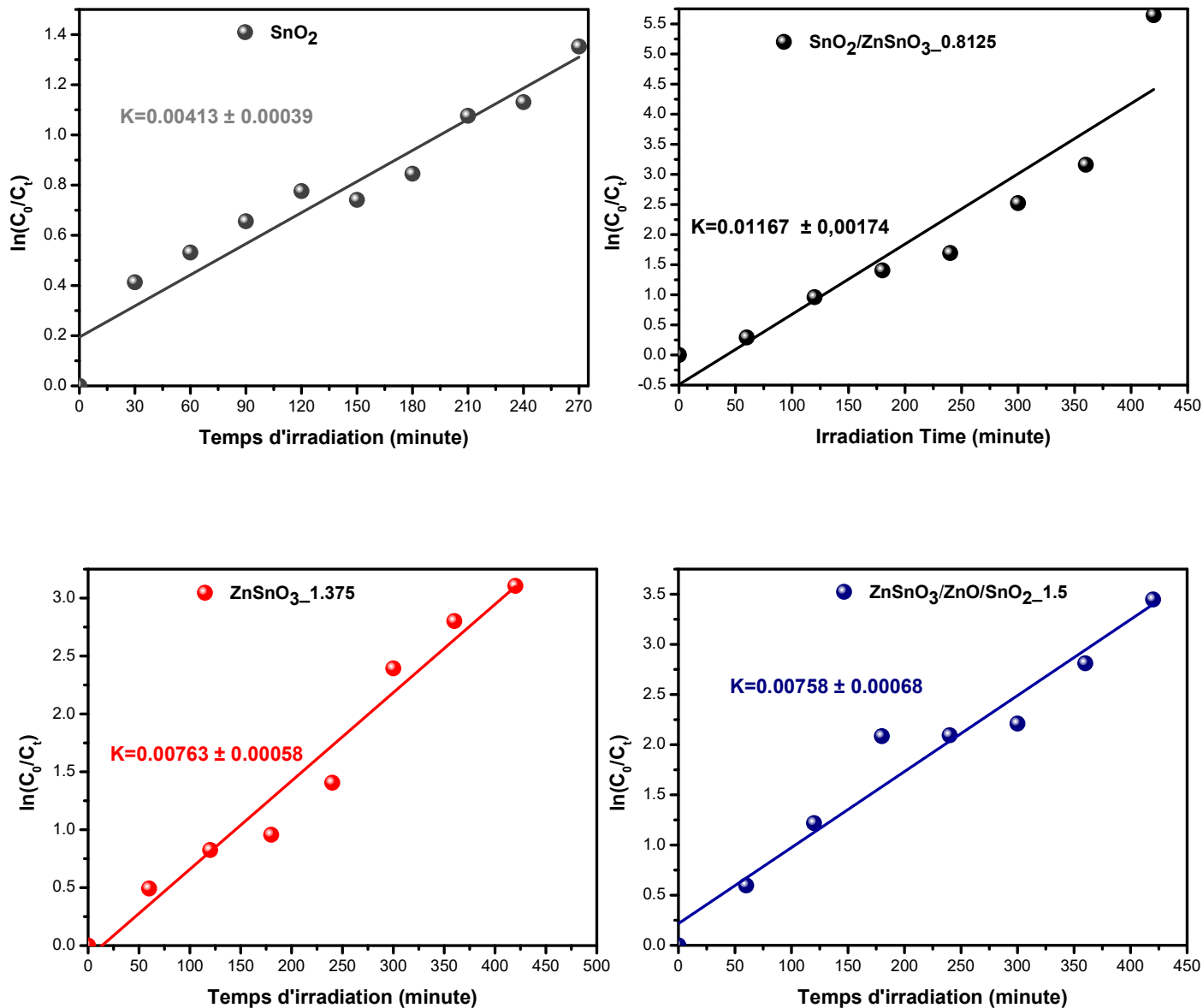


Figure III.16. Tracés de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation en présence des couches de rapport molaire différents 0, 0.8125, 1.375 et 1.5. C_0 est la concentration initiale du BM et C_t est la concentration après irradiation en minute.

III.4.3. Taux de dégradation et efficacité des photo-catalyseurs

La variation du taux de dégradation en fonction de la concentration des différents oxydes est illustrée sur la figure (III.17). Le taux de dégradation après un temps t , (tableau III.3) est calculé d'après la formule (III.5) suivante [14] :

$$\% = \frac{c_0 - c_t}{c_0} * 100 \quad (\text{III.5})$$

Avec :

C_0 : absorption initiale du bleu de méthylène.

: absorption à l'instant t ($t=1$ h à 7 h).

Minutes	T (%) R = 0 C_0 1.344	T (%) R = 0.8125	T(%) R = 1.375	T (%) R = 1.5
30	45.54	/	/	/
60	51.64	20.20	38.89	41.22
90	57.29	/	/	/
120	62.13	59.16	56.16	68.41
150	60.79	/	/	/
180	64.66	73.38	61.58	86.67
210	71.95	/	/	/
240	73.44	80.37	75.49	86.85
270	78.72	/	/	/
300	/	91.44	90.87	88.29
360	/	95.55	93.93	93.36
420	/	99.62	95.52	96.60

Tableaux III.3. Valeurs des taux de dégradation du BM sous UV.

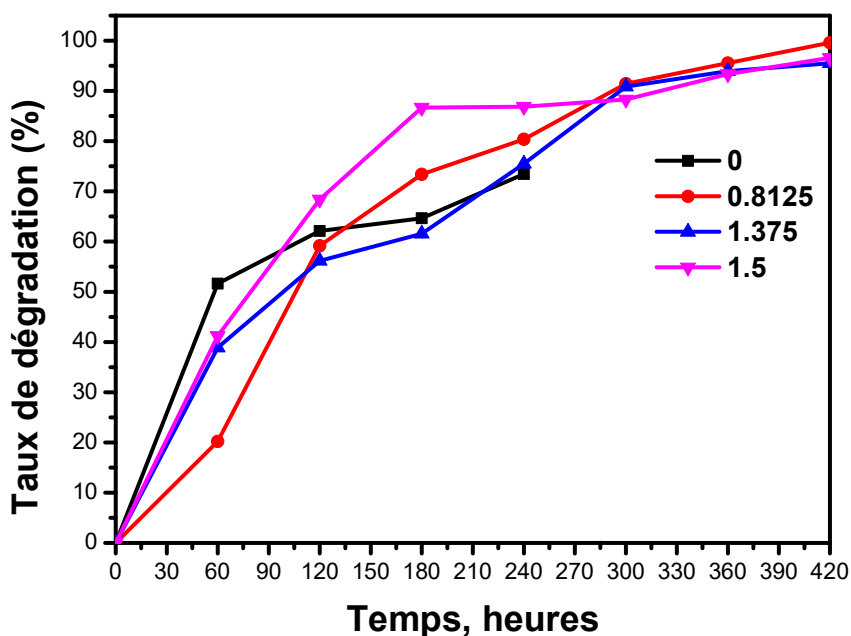


Figure III.17. Normalisation du taux de la dégradation du BM en fonction du temps d'irradiation par les différents oxydes.

Nous remarquons que le taux de dégradation augmente avec l'augmentation du temps de traitement du catalyseur.

On remarque que la dégradation de MB est très avancée par $\text{ZnSnO}_3/\text{SnO}_2$ (0.8125) suivie de ZnSnO_3 (1.375), $\text{ZnSnO}_3/\text{ZnO}/\text{SnO}_2$ (1.5) puis avec une moindre efficacité du film SnO_2 (0) et des valeurs ou pourcentages de dégradation relativement convergents pour le second et le troisième catalyseurs, tandis que SnO_2 par la suite baisse la dégradation de MB. La progression des oxydes donne des pourcentages assez variables jusqu'à la fin du temps de 6 heures ou 7 heures. On note que le T de $(\text{ZnSnO}_3/\text{SnO}_2) = 99.6\%$, après 7 h de dégradation du BM c'est le plus grand pourcentage donc c'est le bon catalyseur, Il est suivi par $(\text{ZnSnO}_3/\text{ZnO}/\text{SnO}_2)$ avec 96.6% et $(\text{ZnSnO}_3) = 95.5\%$ et enfin $(\text{SnO}_2) = 78.7\%$ après 270 minutes.

A partir de là, nous concluons que $\text{ZnSnO}_3/\text{SnO}_2$ et ZnSnO_3 ainsi que $\text{SnO}_3/\text{ZnO}/\text{SnO}_2$ sont des meilleures photo-catalyseurs du BM par rapport à SnO_2 .

*Index des références bibliographiques :**Troisième Chapitre*

- [3] H-L. Yuan, J-C. Li, “Effect of annealing temperature on the growth of Zn-Sn-O nanocomposite thin films”, *Journal of Alloys and Compounds* 714 (2017) 114e119, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.230>.
- [4] T. Bora, Muna H. Al-Hinai, A. T. Al-Hinai and J. Dutta, “Phase Transformation of Metastable ZnSnO₃ Upon Thermal Decomposition by In-Situ Temperature-Dependent Raman Spectroscopy”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1–6 (2015). DOI: 10.1111/jace.13791.
- [5] A. Rovisco, R. Branquinho, J. Martins, E. Fortunato, R. Martins and P. Barquinha, “Growth Mechanism of Seed-Layer Free ZnSnO₃ Nanowires: Effect of Physical Parameters”, *Nanomaterials* 2019, 9, 1002; doi:10.3390/nano9071002.
- [6] [12] A. Die'guez, A. Romano-Rodri'guez, A. Vila', and J. R. Morante, *Jour. Of Appl. Phys.*, 90-3 (2001) p. 1550 – 1557.
- [7] K. H. Choi, G. U. Siddiqui, B-S. Yang, M. Mustafa, *J. Mater Sci: Mater Elect.*, (2015), DOI 10.1007/s10854-015-3121-1.
- [8] A. Khorsand Zak, M. Ebrahimizadeh Abrishami, W.H. Abd. Majid, R. Yousefi, S.M. Hosseini, “Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol–gel combustion method”, *Ceramics International*, 37 (2011) 393–398.
- [9] K. Hoggas, C. Nouveau, A. Djelloul, M. Bououdina, “Structural, microstructural, and optical properties of Zn_{1-x}Mg_xO thin films grown onto glass substrate by ultrasonic spray pyrolysis”, *Appl. Phys. A*, 120 (2015) 745–755.
- [10] J. Yu, C. Li, S. Liu, “Effect of PSS on morphology and optical properties of ZnO”, *Journal of Colloid Interface Science*, 326 (2008) 433–438.
- [11] L.A. Patil, I.G. Pathan, D.N. Suryawanshi, A.R. Bari, and D.S. Rane, *Proc. Mat. Scie.*, 6 (2014) p. 1557 – 1565, doi: 10.1016/j.mspro.2014.07.137.
- [12] S. T. Bahade, A. S. Lanje, S. J. Sharma, *IJSRST.*, (3) 7 (2017) p. 567-575. ISSN: 2395-6011.
- [13] S. Dong, L. Cui, W. Zhang, L. Xia, S. Zhou, C. K. Russell, M. Fand, J. Feng, J. Sun, “Double-shelled ZnSnO₃ hollow cubes for efficient photocatalytic degradation of antibiotic wastewater”, *Chemical Engineering Journal*, (2019) <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123279>.

[14] Talinungsang, D. Upadhaya, P. Kumar, D. Dhar Purkayastha, ‘‘Superhydrophilicity of photocatalytic ZnO/SnO₂ heterostructure for self-cleaning applications’’, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, (2019) <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05127-8>.

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'étude des nanostructures d'oxydes métalliques pour leur application dans la photocatalyse, disponible au «**Laboratoire de Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques**» (LASPI²A) de l'Université de Khenchela par la méthode de spray pyrolyse

Ce mémoire est basé sur l'élaboration et la caractérisation des films minces ZnSnO_3 et SnO_2 et d'étudier l'effet du recuit sur les propriétés structurales, optiques et catalytiques.

Au cours de ce travail, des couches minces des oxydes ZnSnO_3 et SnO_2 et du composite $\text{ZnSnO}_3/\text{SnO}_2$ ont été synthétisées par la technique de spray ultrasonique (température de chauffage du substrat de 450°C) déposées sur substrat de verre avec recuit de 550°C pendant 1 heure à l'atmosphère ambiante. Les films ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), par spectroscopie Raman et par spectrophotométrie UV-Visible. Ces films ont été appliqués pour la dégradation du bleu de méthylène (BM) en solution diluée en polluants. Les principaux résultats obtenus sont tel que :

- ✓ L'analyse structurale des couches de ZnSnO_3 , SnO_2 , $\text{ZnSnO}_3/\text{SnO}_2$ et $\text{ZnO}/\text{ZnSnO}_3/\text{SnO}_2$ a révélé que ces dernières sont polycristallines. La taille de cristallites du film ZnSnO_3 est nanométrique de 9 nm.
- ✓ L'analyse optique des couches ZnSnO_3 , SnO_2 , $\text{ZnSnO}_3/\text{SnO}_2$ et $\text{ZnO}/\text{ZnSnO}_3/\text{SnO}_2$ a révélé que ces dernières ont une transmittance élevées dans le visible qui varie entre 60% et 80%. Les énergies du gap optique ZnSnO_3 et $\text{ZnSnO}_3/\text{SnO}_2$ sont 3.94 eV et 3.71 eV, respectivement.
- ✓ L'analyse par spectroscopie Raman des couches minces du système Zn-Sn-O converge avec la DRX. Les modes Raman-actifs typiques de ZnO , ZnSnO_3 et SnO_2 sont notés.
- ✓ L'effet du rapport molaire Zn/Sn sur la succession d'apparition des phases formées est : SnO_2 , $\text{ZnSnO}_3/\text{SnO}_2$, ZnSnO_3 et $\text{ZnO}/\text{ZnSnO}_3/\text{SnO}_2$ selon que le rapport R varie de 0, 0.8125, 1.375 et 1.5.
- ✓ L'efficacité photo-catalytique des films à la dégradation du BM selon le taux de dégradation T après 7 h est : $(\text{ZnSnO}_3/\text{SnO}_2) = 99.6\%$ suivie de $(\text{ZnSnO}_3) = 95.5\%$ et $(\text{ZnSnO}_3/\text{ZnO}/\text{SnO}_2)$ avec 96.6% et enfin $(\text{SnO}_2) = 78.7\%$ après 270 minutes.

Conclusion générale

- ✓ Le système $\text{ZnSnO}_3/\text{SnO}_2$ est le plus efficace dans la dégradation de la molécule du BM. Il possède un potentiel photo-catalytique important pour la dégradation du bleu de méthylène en comparaison avec les autres films.

Résumé

Study of functional thin films SnO₂ et ZnSnO₃ metal oxides

Abstract:

In this work, we have studied the nanostructures of SnO₂ et ZnSnO₃ metal oxides for their application in photocatalysis synthesized by simple ultrasonic spray technique deposited on glass substrates. The annealing effect zinc quantity on structural, optical and catalytic properties of the films was investigated. The formation control of Zn-Sn-O composite oxides and ZnSnO₃ is verified accurately- by XRD, Raman spectroscopy. Raman spectroscopy analysis of thin layers Zn-Sn-O converges with DRX. The effects of zinc to tin molarities on the Zn-Sn-O oxides formation are discussed. The Zn/Sn molar ratios varying from 0, 0.8125, 1.375 to 1.5. films induced upon annealing at 550°C for 1 hour in the ambient. Phase transformation from SnO₂ to ZnSnO₃-SnO₂ followed by the recrystallization into the perovskite ZnSnO₃ oxide is expected then ZnSnO₃-SnO₂-ZnO composites. Results from UV-visible spectroscopy provide an overview of the E_g values. The application of ZTO thin layers has the degradation of methylene blue (BM) has been achieved. The best photo-catalytic efficiency of the BM (99.6%) is obtained after 7 hours for the SnO₂/ZnSnO₃, (95.5 %) _ ZnSnO₃ followed by ZnO/SnO₂/ZnSnO₃ (96.6%) and SnO₂ (78.8%).

Key words: Thin films, SnO₂, ZnSnO₃, Photocatalysis, Ultrasonic spray, Annealing, DRX, Methylene blue.

دراسة أكاسيد المعادن النانوية وتطبيقها البيئية

ملخص:

في هذا العمل، درسنا نانويات أكاسيد المعادن SnO₂/ZnSnO₃ لتطبيقها في البيئة بتقنية رذاذ بالموجات فوق الصوتية المودعة على ركائز الزجاج. تركيز الزنك على الخصائص الهيكلية والبصرية والمحفزة تم دراستها. كشفت DRX أن حجم بلورات ZnSnO₃ يتراوح 9 نانومتر.

التحليل الطيفي Raman للطبقات الرقيقة SnO₂/ZnSnO₃ يتقارب مع DRX. يتيح التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية لحساب طاقات الفجوة البصرية ZnSnO₃ و SnO₂/ZnSnO₃ بين 3.71 eV و 3.94 eV على التوالي. يحتوي تطبيق الطبقات على تدهور ميثيلين أزرق (BM) تحقق. يتم الحصول على أفضل كفاءة من BM (99.6%) بعد 7 ساعات مع العينات SnO₂/ZnSnO₃ و ZnSnO₃ (95.5%) تليها ZnO/SnO₂/ZnSnO₃ (96.6%) و SnO₂ (78.8%).

الكلمات المفتاحية: الاغشية الرقيقة SnO₂ و ZnSnO₃ التحليل الضوئي، رذاذ بالموجات فوق الصوتية، DRX، أزرق الميثيلين.

Étude des oxydes métalliques fonctionnels SnO₂ et ZnSnO₃ en couches minces.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié les nanostructures d'oxydes métalliques pour leur application dans la photocatalyse des oxydes SnO₂ et ZnSnO₃ en couches minces synthétisés par simple technique de spray ultrasonique déposés sur des substrats de verre. L'effet du rapport molaire Zn/Sn sur les propriétés structurales, optiques et catalytiques a été investigué. La DRX a révélé que l'apparition des phases selon la variation du Zn/Sn est : SnO₂, ZnSnO₃/SnO₂, ZnSnO₃ et ZnO/ZnSnO₃/SnO₂ selon que le rapport R varie de 0, 0.8125, 1.375 et 1.5. La taille des cristallites de ZnSnO₃ est de 9nm.

L'analyse par spectroscopie Raman converge avec la DRX. Les modes Raman-actifs typiques de SnO₂, ZnSnO₃ et ZnO sont notés après le recuit de 550°C – 1h à l'air. La spectroscopie UV-visible permet le calcul des énergies de gap optique de ZnSnO₃ et ZnSnO₃/SnO₂ qui sont de 3.94 eV et 3.71eV, respectivement. L'application des couches minces ZTO a la dégradation du bleu méthylène (BM) a été réalisé. La meilleure efficacité photo-catalytique du BM (99.6%) est obtenue après 7 heures avec une constante de dégradation $k = 0,01167 \text{ min}^{-1}$ pour le composite ZnSnO₃/SnO₂, suivie de (ZnSnO₃) = 95.5%_ $k = 0,00763 \text{ min}^{-1}$ et (ZnSnO₃/ZnO/SnO₂)_ $k = 0,00758 \text{ min}^{-1}$ avec 96.6% et enfin (SnO₂) = 78.7%_ $k = 0,00413 \text{ min}^{-1}$ après 270 minutes.

Le système ZnSnO₃/SnO₂ présente un excellent potentiel photo-catalytique à la dé-colorisation du BM comparativement au BM.

Mot clés : Films minces, ZnSnO₃, SnO₂, Photocatalyse, Spray ultrasonique, Recuit, DRX. Bleu de méthylène.