



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ « Abbès LAGHROUR » DE KHENCHELA
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE



Département des Sciences de la Matière

N° de série :

Mémoire de fin d'études

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

Filière: Chimie

Spécialité: Chimie des Matériaux

Intitulé

**Elaboration et étude des propriétés
catalytiques des couches minces de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$**

Réalisé par : Said Thirani

Membres du jury :

Président : KENZA Djebaili MCB. Univ. Abbès Laghrou Khenchela

Promoteur : ROGUAI Sabrina MCA. Univ. Abbès Laghrou Khenchela

Examineur: DJOJRA Bedghiou MCB. Univ. Abbès Laghrou Khenchela

Présenté le : 09 /07 /2021

Remerciements

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à ma directrice de mémoire, Madame Roguai Sabrina Je la remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.

Je vous aussi trouver l'expression de ma sincère gratitude pour ces conseils, sa gentillesse et sa patience durant le temps de ma mémoire.

Je souhaite tout d'abord remercier toutes les personnes qui ont accepté de faire partie du jury de soutenance de ma mémoire :Dr.Kenza Djebaili et Dr .Djohra Bedghiou

Nous n'oublions pas de remercier Pr. DJELLOUL ABDELKADER

Nous remercions

Laboratoire des structures propriétés et interaction inter atomique à l'Université Abbas Laghrour KHENCHELA

Enfin, je remercie mes amis qui ont toujours été là pour moi. Leur soutien inconditionnel et leurs encouragements ont été d'une grande aide.

À tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

Dédicace

Dédicace

Que ce travail témoigne de mes respects :

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te protégé, à toi mon père.

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur, maman que j'adore.

Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour,

A mes sœur laïla , chahra zed et ces filles djinane et neama ,safa et marwa ,mes plus chères au monde que j'aimeé normément.

A la famille THIRANI. Ils vont trouver ici l'expression de mes sentiments de respect et de reconnaissance pour le soutien qu'ils n'ont cessé de me porter.

A mes tantes et mes oncles qui mon appris le sens de la cohésion familiale.

A tous mes professeurs : Leur générosité et leur soutien m'oblige de leur témoigner mon profond respect et ma loyale considération.

A tous mes amie

Soufian, Anoir, Mostapha, Mahfoud, seifeddine, bilal, yassine

Ils vont trouver ici le témoignage d'une fidélité et d'une amitié infinie.

SAID

Table Des Matieres

TABLE DES MATIERES

Abréviations	I
Liste des figures	III
Liste des tableaux	VI

Sommaire

Introduction générale	01
------------------------------------	----

Chapitre I : Etude Bibliographique

Introduction	04
I.1.Définition d'un semi-conducteur	04
I.1.1.Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur	04
I.1.2.Caractère extrinsèque d'un semi-conducteur.....	05
I.1.3.Atomes donneurs et accepteurs.....	06
I.2 .Généralités sur les couches minces	06
I.2.1.Définition d une couche mince.....	06
I.2.2. Méthodes d'élaboration des couche mince.....	06
I.2.2.1.Méthodes physiques	07
Ablation laser.....	07
L'évaporation sous vide.....	08
La pulvérisation cathodique.....	09
I.2.2.2. Méthodes chimiques.....	09
Dépote chimique en phase vapeur (CVD.....	09
Spray.....	09
Sol-gel.....	09
I.3. L'oxyde d'étain SnO ₂	10
I.3.1. Les propriétés générale de SnO ₂	10

I.3.1.1. Propriétés cristallographiques de l'oxyde d'étain.....	10
I.3.1.2. Propriétés optiques des films de SnO ₂	11
I.3.1.3. Propriétés électriques.....	12
I.3.1.4. Propriétés physico - chimiques de SnO ₂	12
I.3.2. Rôle du dopage sur les propriétés de l'oxyde d'étain.....	13
I.3.3. Modifications cristallographiques.....	15
I.3.3.1. Modifications des propriétés optiques de SnO ₂	16
I.4. Applications d'oxyde d'étain SnO ₂	17
I.4.1. Détection de gaz.....	17
I.4.2. La photocatalyse.....	18
I.4.3. Piles au lithium.....	19
I.4.4. Electrodes.....	19
I.4.5. Photovoltaïques.....	20
I.5. Généralités sur la photocatalyse.....	20
I.5.1. Principe et Mécanisme.....	20
I.5.2. Applications de la Photocatalyse.....	21
Conclusion	22

Chapitre II : Elaboration et techniques de caractérisation

Introduction.....	24
II.1. Elaboration des couches minces de SnO ₂ , Sn _{1-x} Ni _x O ₂ [x=2%, 5%, et 10%].....	24
II.2. Préparation de couches.....	25
II.2.1. Etude de la solution à pulvériser.....	25
II.3. Conditions expérimentales de dépôt.....	26
II.3.1. Choix du substrat de dépôt.....	26
II.3.2. Préparation des substrats.....	26

II.4. Spray pyrolyse.....	27
II.4.1. Principe général du procédé spray.....	27
II.4.2. Montage expérimental utilisé.....	27
II.5. Techniques de caractérisations.....	29
II.5.1. La spectrométrie UV/visible.....	29
II.6. Diffraction des rayons X (DRX).....	31
II.6.1. Le principe de diffraction des rayons x et la loi de Bragg.....	31
II.7. Photo réacteur.....	32
II.7.1. Colorant bleu de méthylène(BM).....	32
II.7.2.1. Protocole expérimental.....	33
II.7.2.2. Source lumineuse.....	33
Conclusion.....	34

Chapitre III : Résultats et discussion

Introduction.....	36
III.1. Propriétés structurale	36
III.1.1. Analyses par diffraction de RX	36
III.2. La performance photocatalytique des films minces de SnO ₂ dopés au Ni.....	37
Conclusion.....	39
Conclusion générale.....	41

Annexe

Références

Résumé

Abréviations

Abréviations

SC :Semi-conducteurs

Sn : étain

O : Oxygène

SnO 2: oxyde d'étain

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

PVD : Dépôt physique en phase vapeur

UV-visibles : Ultra-violet visible

A : Absorbance (%)

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

λ : Longueur d'onde (nm)

n : Indice de réfraction du film

θ : L'angle de diffraction en degrés

T : Transmittance (%)

DRX : Diffraction des rayons X

BV : Bande de valence.

BC : Bande de conduction.

Eg : Gap optique

BM : bleu de méthylène

MEB : microscope électronique à balayage

A : l'élément accepteur

D : l'élément donneur

Liste des figures

Liste des figures

Figure (I.1) : Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur.....	04
Figure (I.2) : Caractère extrinsèque d'un semi-conducteur.....	05
Figure (I.3) Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.....	07
Figure (I.4) : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.....	08
Figure (I.5) : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.....	08
Figure (I.6) : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique	09
Figure (I.7) : Schéma de la technique de Sol-gel.....	10
Figure (I.8) : Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).....	11
Figure (I.9) : Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) ou l'énergie de gap des films SnO ₂ obtenu par pyrolyse par spray (spray pyrolytical grown) recuit à 425 °C	11
Figure (I.10) : Spectre de diffractions des Rayons X (XRD) des films SnO ₂ obtenus par pyrolyse par spray recuit a 700 0C avec un rapport atomique In /Sn : (a)=0.1, (b)=0.2, (c)=0.3, (d)=0.4.....	16
Figure (I.11) : Spectre de transmission UV–Visible des films SnO ₂ avec différents rapports atomiques : In /Sn = (a) =0.1, (b)=0.2, (c)=0.3, (d)=0.4.....	16
Figure (I.12) : Exemple de détection degaz.....	18
Figure(I.13) : Evolution de la charge électrique de différentes couches : Sn/LiO ₂ , Sn ou SnO ₂	19
Figure (I.14) : principe de Photocatalyseur ZnO	21
Figure (II.1) : Le dispositif complet de dépôt de couches minces par la technique de pulvérisation pyrolytique par ultrasons (USP).....	28
Figure (II.2) . Photos montrant des couches minces de SnO ₂ déposées sur substrat de verre par la technique USP.....	29
Figure(II. 3) Schéma de principe d'un spectromètre FTIR.....	30
Figure(II.4) : Diffraction de faisceaux de rayons X incidents sur les plans cristallographique	32
Figure (II.5) : Structure chimique du bleu de méthylène.....	33

Liste des figures

Figure (II.6) : bleu de méthylène.....	33
Figure (II.7) : Photo réacteur.....	34
Figure (III.1). Fiche ASTM de l'oxyde d'étain	36
Figure (III.2) : Spectres de diffraction de rayons X de couches minces de SnO ₂ , Sn _{1-x} Ni _x O ₂ [x=2%, 5%, et 10%].....	37
Figure(III.3) : Absorbance de BM dans le domaine visible pour différents temps d'irradiation (min) UV en utilisant SnO ₂ , Sn _{1-x} Ni _x O ₂ [x=2%, 5%, et 10%] comme matériau photo-catalyseur.....	38
Figure (III.4) : le taux de dégradation (%) des échantillons sous irradiation pendant 5 h.....	39

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau (I.1) : Propriétés physico-chimique du SnO ₂	13
Tableau (I.2) : Influence de la technique d'élaboration et les différents éléments dopants sur les propriétés électriques (ρ), la transmissivité optique ($T\alpha$) de dioxyde d'étain.....	14
Tableau (I.3) : Influence du taux d'Antimoine sur les valeurs d'énergie de gap des films SnO ₂ obtenus par soft chemical méthode.....	17
Tableau (II.1) :Tableaux récapitulatifs (Rayonnement U-V- Visible) ;;.....	.31

Introduction Générale

Introduction générale

Au cours de ces dernières années, la recherche dans le domaine de la photocatalyse a pris un grand essor. Elle offre le grand avantage par rapport aux autres techniques en usage, de minéraliser partiellement ou intégralement des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement.

Le dioxyde d'étain (SnO_2) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la Terre de ses composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour des applications électroniques, optiques et catalytiques. En effet, ce type de matériau permet de faire un compromis entre une transparence dans le visible et une bonne conductivité électrique, mais il est aussi connu pour sa réflectivité dans l'infrarouge et ses applications aux capteurs de gaz.

Le choix du SnO_2 est en rapport avec le fait que ce dernier s'avère le plus approprié pour la plupart des applications environnementales courantes. Durant ces dix dernières années, le nombre des études sur le SnO_2 a fortement augmenté. En effet, il est biologiquement et chimiquement inertes, facilement synthétisables, résistent à la corrosion chimique et très peu cher.

De nombreuses méthodes sont actuellement utilisées pour déposer des films minces de dioxyde d'étain mais les divers procédés présentent des contraintes techniques ou ne permettent pas de déposer des couches suffisamment homogènes. La morphologie des couches dépend fortement des techniques de préparation. C'est pour ces raisons que nous avons choisi le procédé spray pyrolyse à ultrason, procédé très cité dans la littérature pour l'élaboration des films minces de SnO_2 . Il présente plusieurs avantages : possibilité d'utiliser des précurseurs de grande pureté, facilité de dépôt sur des substrats de grande surface et de forme complexe et ce à des températures peu élevées et pour un faible coût.

L'objectif de ce travail c'est l'élaboration des couches minces de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ [], par la technique de spray pyrolyse à ultrason et étudier l'influence de dopage par le nickel sur les différentes propriétés structurales et photo-catalytiques

Introduction générale

Cette étude s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre de ce travail est consacré à une étude bibliographique sur les généralités de semi conducteurs , couches minces , dioxyde d'étain SnO_2 , la photocatalytiques et leur propriétés et consacré aussi ses applications.

- Dans le second chapitre intitulé «Elaboration et techniques de caractérisation », la description du matériel et la méthode expérimentale ayant permis la réalisation pratique de cette étude a été détaillée. Les modes opératoires, les réactifs les appareils d'analyse, le catalyseur et le réacteur photocatalytique utilisé y sont largement décrits.
- Dans le troisième chapitre, sont exposés les résultats expérimentaux obtenus et leur discussion Enfin, nous terminons par une conclusion générale, exposant l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et les perspectives envisagées pour la poursuite de cette étude.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une recherche bibliographique sur les semi-conducteurs et des généralités sur les couches minces et ces applications et clarifier les propriétés chimiques et physiques de dioxyde d'étain SnO_2 , la photocatalytique et ces applications.

I.1. Définition d'un semi-conducteur

Un semi-conducteur est caractérisé par l'existence dans son diagramme d'énergie d'une bande interdite notée E_g (également appelée "gap") séparant la bande de conduction et la bande de valence et selon les propriétés de cette bande interdite, nous parlerons de son caractère intrinsèque ou extrinsèque ainsi que du type de transition ayant lieu au sein du matériau :

I.1.1. Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur :

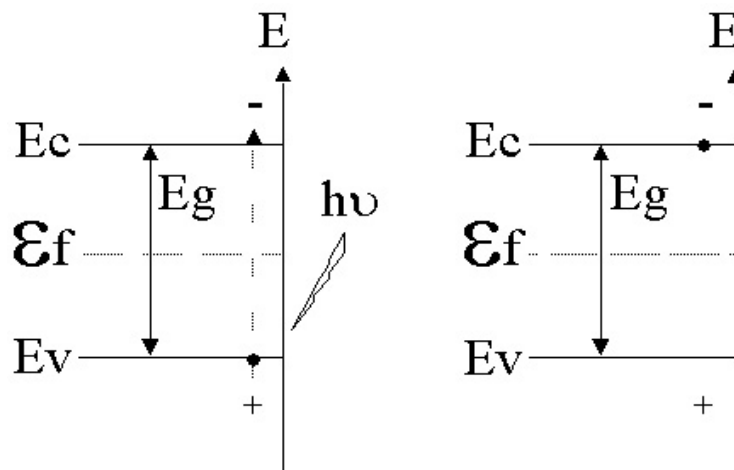


Figure (I.1) : Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur.

Où E_f est l'énergie de Fermi.

Dans ce cas, la bande de conduction est vide en électrons libres à 0°K et la bande de valence pleine d'électrons engagés dans les liaisons de la matrice. Sous l'influence d'une agitation thermique (lorsque l'on se trouve à des températures supérieures à 200°C) ou par photo excitation, les électrons peuvent "sauter" de la bande de valence vers la bande de conduction. Il se crée des électrons libres dans la bande de conduction et des trous positifs dans la bande de valence qui permettent la conduction électrique du matériau.

La largeur de la bande interdite E_g définit le seuil d'absorption du matériau selon la relation :

$$E_g = h.c/\lambda_a$$

où h est la constante de Planck, c est la vitesse de la lumière et λ_a est la longueur d'onde

minimale nécessaire pour permettre la transition de l'électron de la bande de valence à la bande de conduction.

I.1.2. Caractère extrinsèque d'un semi-conducteur :

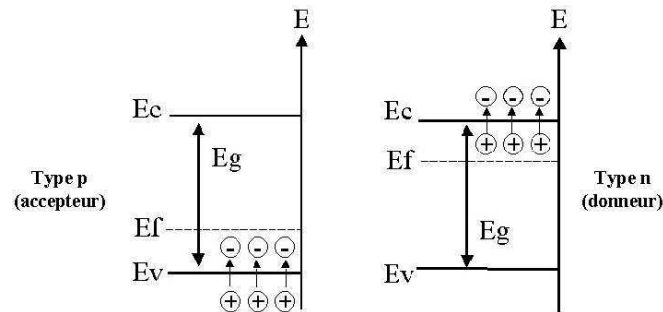
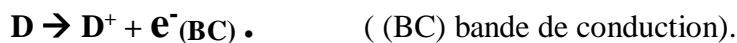


Figure (I.2) : Caractère extrinsèque d'un semi-conducteur.

La présence d'éléments dopants dans la matrice du composé ou son écart à la stœchiométrie modifie ses propriétés de conduction.

Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, les atomes dopants sont en substitution des atomes du réseau et fournissent un électron à la bande de conduction selon le mécanisme :



D : l'élément donneur

L'augmentation de la concentration en électrons libres engendre un déplacement du niveau de Fermi du matériau vers la bande de conduction. Mais les lacunes d'oxygène présentes dans la matrice de l'oxyde jouent également le rôle de dopant de type n.

Dans le cas d'un semi-conducteur de type p, les éléments dopants présentent un défaut d'électron par rapport à la matrice et captent un électron de la bande de valence selon le mécanisme : $A + e^-(BV) \rightarrow A^-$ ((BV) bande de valence).

Ils augmentent le nombre de charges positives dans la bande de valence et déplacent le niveau de Fermi vers la bande de valence et nous parlerons alors de semi-conducteur de type "accepteurs".

A : l'élément accepteur

Le contrôle de la teneur en dopants répond à la conception d'un matériau semi-conducteur à propriétés contrôlées. Cependant, des impuretés ou des éléments provenant des étapes d'élaboration de la couche peuvent contribuer à une modification des propriétés électriques.

Ainsi, l'analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires d'un film de dioxyde d'étain déposé par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à une température de 650°C) montre la présence dans le film de chlore (provenant de la décomposition du précurseur SnCl_2) et d'ions Na^+ provenant du substrat en verre sodocalcique. En effet, du fait de leurs faibles rayons ioniques, ces ions peuvent facilement migrer vers la matrice de l'oxyde d'étain jouant ainsi le rôle d'accepteur d'électrons. On parlera dans ce cas de dopage non intentionnel de la couche [1].

I.1.3. Atomes donneurs et accepteurs :

L'atome d'impureté provoque des effets qui dépendent de la colonne qu'il occupe dans la classification périodique de Mendeleïev, par rapport à la colonne de l'atome qu'il remplace.

- Si l'atome dopant appartient à la même colonne que l'atome qu'il remplace, ils sont **isovalents** (ou isoélectriques). Les électrons de valence de l'atome d'impureté remplacent exactement les électrons de l'atome initial. Les propriétés de conduction électrique du matériau ne sont pas modifiées.
- Si l'atome dopant appartient à la colonne précédente, il manque alors un électron périphérique pour rétablir l'ensemble des liaisons covalentes initiales. Il apparaît alors une carence en électron, autrement dit un trou. L'atome inséré est dit **accepteur** (d'électron), car il est capable de recevoir un électron supplémentaire, provenant de la bande de valence. C'est un dopage P
- Si l'atome dopant appartient à la colonne suivante, il possède un électron supplémentaire par rapport à l'atome initial. Les liaisons covalentes initiales sont restaurées, mais un des électrons n'est pas utilisé dans ces liaisons. Il est donc sur un état libre du système. L'atome inséré est dit **donneur** (d'électron). C'est un dopage N.

I.2. Généralités sur les couche mince

I.2.1. Définition d'une couches minces

Une couche mince est la matière déposée sur un substrat, dont l'épaisseur peut varier de quelques couches d'atomes à une dizaine de micromètres. L'épaisseur est une caractéristique essentielle dans les propriétés de la couche. Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, une couche mince adhère parfaitement au substrat sur lequel elle est déposée. Ce dernier a un grand effet sur les propriétés de la couche [2].

I.2.2. Méthodes d'élaboration des couche mince

Le dépôt des couches minces sur différents substrats est une étape essentielle dans la majorité des domaines de la fabrication technologique moderne de matériaux qui peuvent être semi-conducteurs, métaux, isolants, oxydes [3]. Il existe plusieurs techniques d'élaboration de couches minces solides qui traditionnellement sont réparties en deux grandes méthodes: méthodes physiques et méthodes chimiques (figure II.1) :

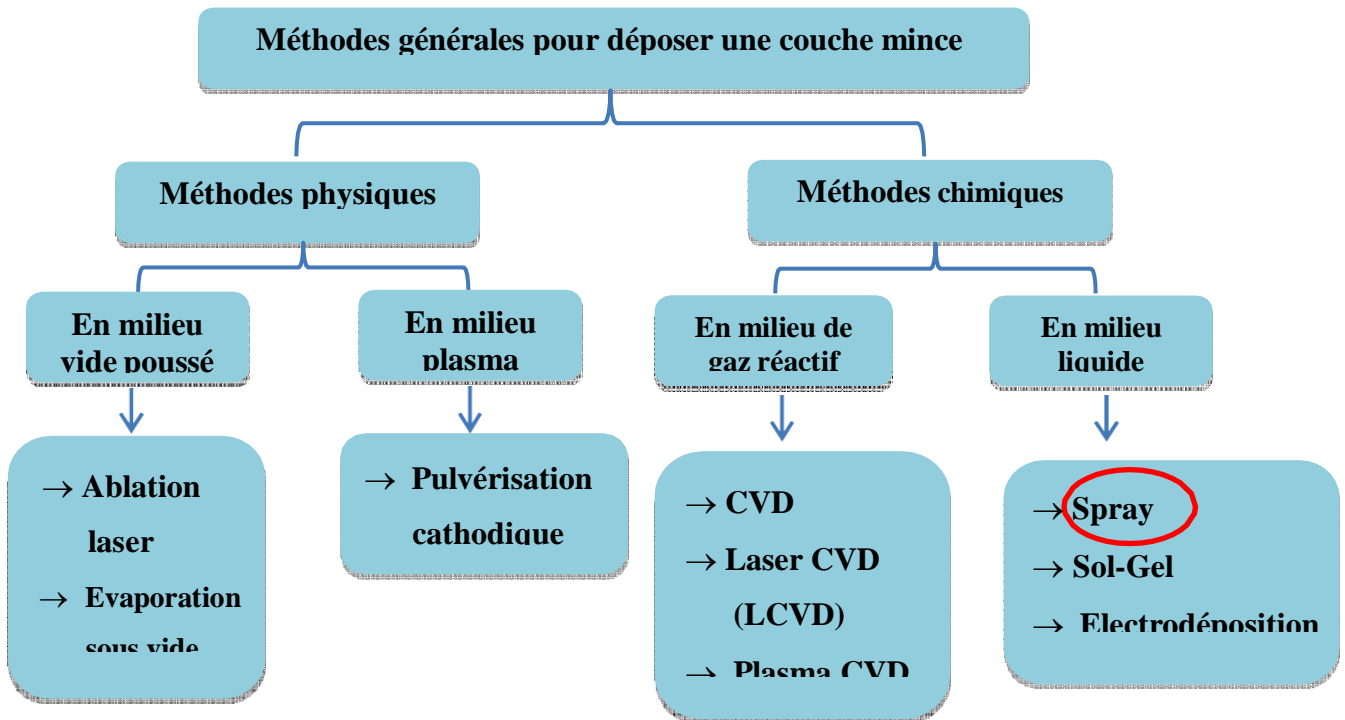


Figure (I. 3) Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.

I.2.2.1. Méthodes physiques

➤ Ablation laser:

Le principe du dépôt de couches minces par ablation laser (Pulse Laser Déposition) est relativement simple comme démontre (la figure 04) Un faisceau laser impulsif est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultravide. Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible, et peut être collectée sur un substrat placé en vis à vis. La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat,...) [4].

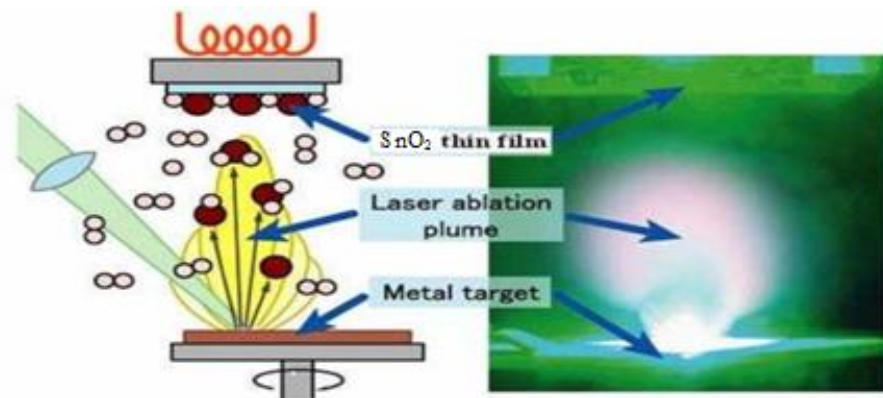


Figure (I.4) : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [5]

➤ **L'évaporation sous vide:**

L'évaporation sous vide est une technique métallique utilisée dans la fabrication microélectronique. Le matériau à déposer est évaporé sous vide dans une enceinte hermétique, le vide permettant aux particules d'atteindre directement le support où elles se condensent à l'état solide. Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température (figure I.5).

Le matériau évaporé est déposé donc, par condensation sur le substrat à recouvrir d'où la formation d'une couche. La vitesse de dépôt dépend :

- de la température de la source.
- de la distance entre le creuset et le substrat.
- Du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat [6].

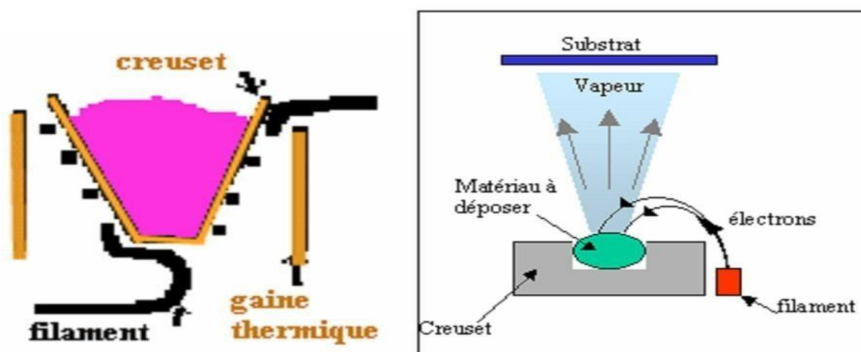


Figure (I.5) : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique [7].

➤ **La pulvérisation cathodique :**

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau voir (**la figure I.6**) Lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particule très énergétiques pour les déloger par collision simple ou multiple. Cette technique présente l'avantage de pouvoir fournir des espèces réactives sans avoir à chauffer ni le substrat, ni la cible, ce qui permet de déposer en films minces toutes sortes de matériaux, notamment les matériaux réfractaires ou les alliages puisqu'il s'agit d'un processus mécanique [8]

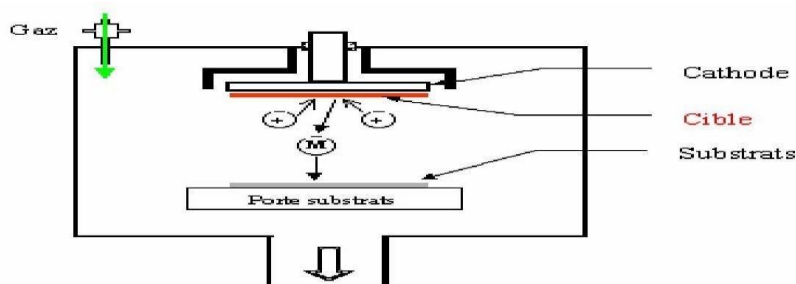


Figure (I.6) : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.[9]

I.2.2.2. Méthodes chimiques

➤ **Dépote chimique en phase vapeur (CVD):**

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont

- **Spray :** Dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolyses » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de métal à déposer ; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale . [10]
- **Sol-gel :** Le principe de cette méthode correspondant à l'abréviation de « solution gélification » est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

Les techniques de spin-cotina (**figure I.7.a**) et de dip-cotina (**figure I.7.b**) sont les plus connues et les plus utilisés. Pour le dip-cotina, ou trempé : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante [11].

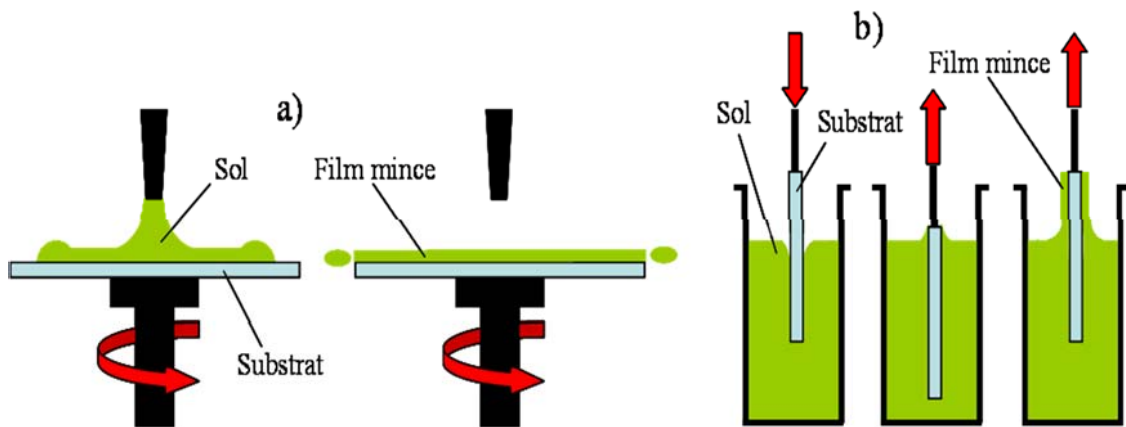


Figure (I.7) : Schéma de la technique de Sol-gel [12].

I.3. L'oxyde d'étain SnO_2

L'oxyde d'étain ou « oxyde stannique » se trouve à l'état naturel sous forme de Cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Son nom (du grec kassiteros, "étain") lui a été donné par le minéralogiste français Beudant en 1832. Cependant, la cassitérite est connue depuis plus de 5000 ans. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et fond à 1620°C .

I.3. 1. Les propriétés générale de SnO_2

I.3.1.1. Propriétés cristallographiques de l'oxyde d'étain :

L'oxyde d'étain présente un écart à la stœchiométrie du fait de l'existence, plus ou moins grande suivant le mode d'élaboration des couches, de lacunes d'oxygène au sein de la maille cristalline. La formule chimique de ce composé se présente donc sous la forme SnO_x avec $0.8 < x < 2.0$. Présent à l'état naturel, le dioxyde d'étain, sous forme cassitérite, cristallise sous la structure tétragonale de type rutile avec un groupe d'espace D_{4h} . Les paramètres du réseau cristallin sont les suivants : $a=4.74 \text{ \AA}$ et $c=3.19 \text{ \AA}$. La maille est constituée de deux atomes d'étain ($R_{\text{Sn}^{4+}}=0.71 \text{ \AA}$) placés aux sommets d'un triangle équilatéral et de quatre atomes d'oxygène ($R^{2-}=1.40 \text{ \AA}$) placés aux sommets d'un octaèdre régulier. La description de l'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain [13,14].

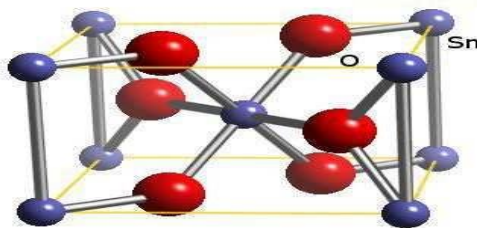


Figure (I.8) : Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).

La plupart des auteurs signalent que la cristallinité et donc l'orientation cristallographique des couches dépendent de la température d'élaboration. Ainsi, on peut constater que pour des températures inférieures à 375°C, les films déposés sont amorphes [15,16].

I.3.1.2. Propriétés optiques des films de SnO₂:

L'oxyde d'étain présente une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge. Cependant, dans toute la gamme spectrale du visible, les couches minces d'oxyde d'étain présentent une forte transmission.

L'étude de la courbe de transmission, dans le domaine de l'UV-Visible, d'une couche mince en fonction de la longueur d'onde permet de définir trois paramètres importants : l'indice de réfraction du film, l'épaisseur et l'énergie de gap.

L'énergie de gap peut être déduite en traçant par exemple $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ (voir **Figure (I.9)** et sa valeur s'obtient au point d'intersection de la droite avec l'axe (énergie).

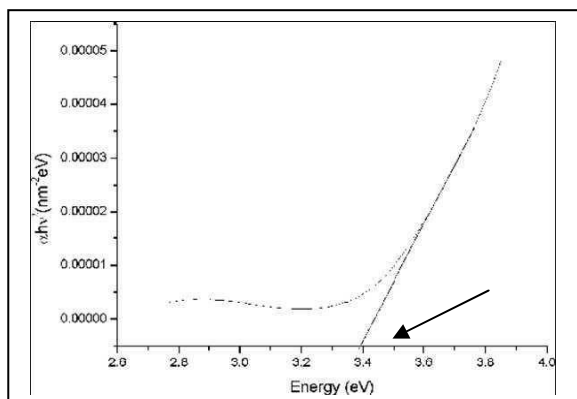


Figure (I.9) : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ ou l'énergie de gap des films SnO₂

obtenu par pyrolyse par spray (spray pyrolytical grown) recuit à 425 °C [17].

Les épaisseurs des films peuvent être calculées en utilisant une méthode des enveloppes à partir des spectres de transmission [17,18,19].

I.3.1.3. Propriétés électriques :

Les semi-conducteurs sont des matériaux présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les métaux et les isolants. Les semi-conducteurs sont primordiaux en électronique, car ils offrent la possibilité de contrôler, par divers moyens, aussi bien la quantité de courant électrique susceptible de les traverser que la direction que peut prendre ce courant.

Dans un semi-conducteur, un courant électrique est favorisé par deux types de porteurs : les électrons et les trous.

I.3.1.4. Propriétés physico - chimiques de SnO₂

L'oxyde d'étain est un oxyde chimiquement inerte, mécaniquement dur et thermiquement stable (point de fusion : 1127 °C). C'est un semi-conducteur de type n, avec une bande d'énergie interdite de 3,7 - 4,0 eV [20], de structure cassitérite, dont l'unité contient six atomes, deux d'étain et quatre d'oxygène, affichant une coordination octaédrique [21].

Selon Jarsebski et al [22] SnO₂ est l'un des rares conducteurs qui est optiquement transparent dans le domaine du visible, c'est un oxyde semi-conducteur de structure non cubique c'est-à-dire avec des orbitales d plus stables. Les auteurs [23-24] s'accordent pour désigner les lacunes d'oxygène comme étant les défauts intrinsèques prédominants dans SnO₂, le rendant sous stœchiométrique en oxygène. Il est isolant électrique à température ambiante ; cependant, préparé dans des conditions pauvres en oxygène ou dopé par le fluor, l'antimoine ou d'autres éléments (indium, molybdène, niobium, fer, ou le tantale) [25 -26], SnO₂ est un conducteur électrique. Cette conduction par dopage vient de l'augmentation des défauts ou de la formation d'états intermédiaires dans la bande interdite [27]. Par exemple il est montré que lors du dopage par le fluor, l'anion F⁻ remplace O²⁻ et crée plus d'électrons libres, alors que dans le dopage avec l'antimoine, Sb³⁺ se substitue à Sn et crée des lacunes en oxygène.

Les films de SnO₂ dopés avec l'antimoine (Sb), le fluor (F), ou l'indium (In), possèdent une faible résistance électrique et une grande transmission optique [28]. Les oxydes dopés au fluor présentent également une haute réflectance infrarouge [29].

Le tableau suivant représente quelque propriété de dioxyde d'étain :

Propriétés	Valeurs
Synonymes	Cassitérite, oxyde d'étain (IV), oxyde d'étain, dioxyde d'étain, oxyde stannique
Formule	SnO ₂
Structure	Tétragonal
Poids moléculaire	150.69 g/mol
Aspect	Solide cristallin
Couleur	Blanc ou gris
Point de fusion	1500-1630 °C
Point d'ébullition	1800-1900 °C
Densité	6.90 g/cm ³
Solubilité dans l'eau	Insoluble (soluble en acide sulfurique concentré)

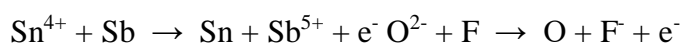
Tableau(I.1) : Propriétés physico-chimique du SnO₂.

I.3.2. Rôle du dopage sur les propriétés de l'oxyde d'étain :

Il est possible de modifier les caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde d'étain en ayant recours au dopage. Nous pouvons distinguer deux types de dopage.

Le dopage non-intentionnel, dont nous avons parlé précédemment, est lié à l'incorporation au sein de la matrice d'éléments provenant du substrat sous l'effet de hautes températures. On cite le cas du procédé CVD par exemple [30] ou d'autres procédés dans lesquels les dépôts sont effectués à froid mais qui nécessitent un recuit à des températures données selon le but fixé. Il s'agit, typiquement dans ce cas, d'ions Li⁺ ou Na⁺ qui de fait de leurs faibles rayons atomiques peuvent facilement migrer dans la matrice de la couche mince obtenue.

Le second type de dopage est le dopage contrôlé, qui consiste à introduire au sein de la matrice un élément présentant une valence différente de celle des éléments composant l'oxyde. Pour cela, il faut que le rayon atomique de l'ion "entrant" soit plus faible (proche) que celui de l'ion "hôte" afin de pouvoir engendrer une substitution. Ce type de dopage peut se faire soit par substitution de l'étain soit par substitution de l'oxygène.



Dans les deux cas, nous aurons libération d'un électron dans la bande de valence qui passera dans la bande de conduction et la conductivité des films augmente avec le nombre de porteurs de

charges. Nous verrons ultérieurement comment le dopage va modifier les propriétés de conduction des films d'oxyde d'étain [30].

Avant d'entamer l'effet du dopage sur la modification des propriétés cristallographiques, électriques et optiques, on peut souligner que indépendamment de l'élément dopant la technique d'élaboration des films SnO₂ peut influencer sur la résistivité électrique et l'absorption optique. Dans le Tableau I-1 on peut voir clairement que le SnO₂ non dopé présente une certaine conductivité électrique et une certaine transparence qui varient également selon la technique d'élaboration. En effet les conditions opératoires (produits chimiques, température de recuit...) sont responsables de la modification des propriétés physiques et chimiques des films.

Type de dioxyde d'étain	Technique de deposition	ρ (Ω .cm)	(T _α) % (λ μm)
SnO ₂	Pyrolyse par spray [31]	5x10 ⁻³	85 (0,5-2)
	CVD [32]	7x10 ⁻²	93 (0,3-0,7)
	CVD sous air [33]	4x10 ⁻³	90 (0,4-0,8)
	Sol-gel dip-coating [34]	3x10 ⁺³	80 (0,4-0,8)
SnO ₂ : Sb	Pyrolyse par spray[35]	4,2x10 ⁻³	87 (0,3-1)
	CVD [36]	2x10 ⁻³	88 (0,4-0,7)
	CVD sous air [33]	8x10 ⁻³	75 (0,4-0,8)
	Sol-gel dip-coating [37]	10x10 ⁻²	70 (0,4-0,8)
SnO ₂ : F	Pyrolyse par spray [35]	4,6x10 ⁻⁴	85 (0,4-1)
	CVD[38]	5x10 ⁻⁴	90 (0,4-0,8)
	CVD sous air [33]	4x10 ⁻⁴	85 (0,4-0,8)
SnO ₂ : Mo	CVD [33]	2x10 ⁻³	80 (0,4-0,8)
SnO ₂ : In	Sol-gel dip-coating [39]	20,4	90 (0,4-0,8)

Tableau (I.2) : Influence de la technique d'élaboration et les différents éléments dopants sur les propriétés électriques (ρ), la transmissivité optique (T_α) de dioxyde d'étain.

I.3.3. Modifications cristallographiques :

Plusieurs travaux ont traité l'effet de l'introduction de l'élément dopant sur les modifications cristallographiques.

La majorité des travaux effectués sur ce type d'oxyde, ont montré que l'augmentation du taux de n'importe quel élément dopant peut engendrer des modifications dans l'orientation cristallographique et peut influencer sur la taille des cristaux.

Selon l'élément dopant (l'Antimoine [33,35,36,37], le Fluor [33,35,38], le Molybdène[33] l'Indium [39]) et selon la teneur introduite dans la matrice du dioxyde d'étain, le dopage s'accompagne d'une diminution de la taille des grains. Ces atomes augmentent les contraintes internes et réduisent la croissance des cristallites. Ceci est en relation directe avec la diminution de la taille des grains et l'augmentation des joints de grains ce qui influe directement sur les propriétés électriques [40].

Nous avons remarqué que dans le cas du dopage à l'indium et indépendamment de la technique d'élaboration des films de dioxyde d'étain, la teneur d'indium incorporée dans la matrice du SnO₂ joue un rôle très important dans la modification cristallographique. Le dioxyde d'étain obtenu par la méthode sol-gel dip-coating recuit à des températures allant de 300 °C à 600°C (Ji et coll [39]) ou celui élaboré par la méthode de la pyrolyse par spray recuit allant de 400°C à 700 °C ne garde pas la même structure (cristalline cassitérite tétragonale) et les mêmes orientations cristallographiques si le taux de dopage en indium atteint un rapport atomique In/Sn $\geq 0,4$ (Ji et coll [41]).

L'introduction de l'indium jusqu'à In/Sn < 0,4 favorise la structure tétragonale du SnO₂ comme le montre la Figure I-7 (a, b, c) [39] ; par contre si In/Sn $\geq 0,4$ les pics relatifs à cette structure sont un peu décalés de quelques degrés et de nouveaux pics apparaissent. Ces derniers caractérisent les plans <222> et <400> de la structure cubique d'oxyde d'indium (In₂O₃)

Figure (I.10) (d). Donc à ce niveau de dopage on observe la coexistence de deux structures : SnO₂ tétragonale et In₂O₃ cubique ceci peut être expliqué par une saturation de la solubilité d'In⁺³ dans la matrice de SnO₂ due à leur taille plus élevée par rapport à celle de Sn⁺⁴. C'est comme si In₂O₃ est dopé à l'étain et non pas SnO₂ dopé à l'indium.

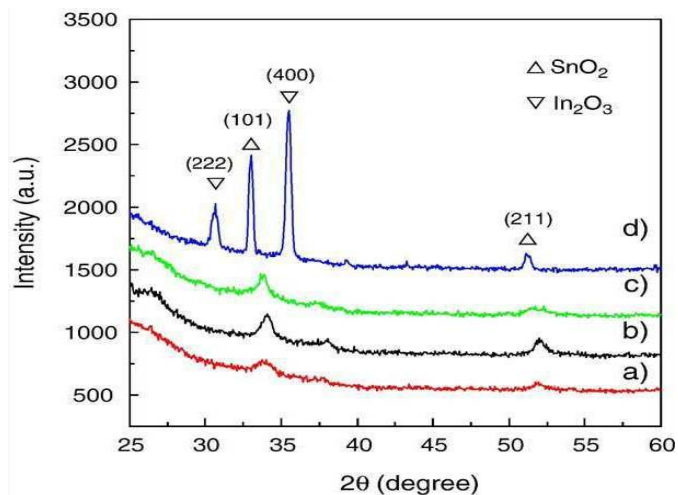


Figure (I.10): Spectre de diffractions des Rayons X (XRD) des films SnO₂ obtenus par pyrolyse par spray recuit a 700 °C avec un rapport atomique In /Sn : (a)=0.1, (b)=0.2, (c)=0.3, (d)=0.4 [39].

I.3. 3.1. Modifications des propriétés optiques de SnO₂ :

Les auteurs [42] signalent que les différences observées sur les spectres de transmission sont engendrées par l'augmentation du taux de dopage. Toutefois ceci ne permet pas de modifier de manière notable les valeurs du gap électronique. Cependant, la diminution de la transmission dans la région de l'infrarouge sera utilisée pour la production de vitrages à barrière thermique IR.

La transmission dans le domaine UV-Vis n'est pas influencée par le taux de dopage voir **figure(I.11)** [39].

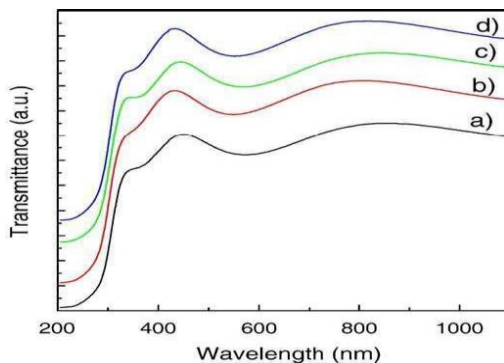


Figure (I.11) : Spectre de transmission UV–Visible des films SnO₂ avec différents

rapports atomiques : In /Sn = (a) =0.1, (b)=0.2, (c)=0.3, (d)=0.4 [39].

Dans la littérature nous trouvons que le dopage n'as pas d'influence sur l'énergie de gap [40,43,44]. Selon Leite et ses collaborateurs [44], les valeurs de l'énergie de gap des films SnO₂ dopés à l'antimoine sont indépendantes du taux de dopage (voir Tableau I.2)

Taux de dopage à l'Sb (at%)	Energie de gap (e V)
0	4,1
6	4,2
10	4,2
14	4,1
16	4,1

Tableau (I.3) : Influence du taux d'Antimoine sur les valeurs d'énergie de gap des films SnO₂ obtenus par soft chemical méthode [44].

Le taux d'antimoine peut engendrer des modifications sur le taux de transmission sauf dans le domaine PIR [43,44].

I.4. Applications d'oxyde d'étain SnO₂

Le dioxyde d'étain est le premier conducteur transparent abondamment commercialisé, grâce à ses propriétés et un semi-conducteur utilisée dans plusieurs domaines d'applications sous forme des poudres ou couches mince ,nous avons citées quelques applications ci-dessous :

I.4.1. Détection de gaz

Il est également l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [45]. Il présente une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammables (CH₄, H₂) ou toxiques (CO, H₂S). Le premier brevet a été déposé en 1962 par Tagushi [46]. Son exploitation a conduit à l'apparition du premier capteur semi-conducteur commercial en 1968 (société Figaro) destiné à la détection des fuites de gaz domestiques [47]. En outre, le dopage de SnO₂ par un élément approprié permet d'améliorer certaines de ses performances. Son imprégnation par du platine et du ruthénium diminue la sensibilité du capteur aux variations de température et d'humidité [48]. L'addition de palladium améliore la détection de CH₄ à 400-450°C [49, 50] et permet la détection de CO à basse température (50°C) tout en améliorant la sensibilité et la sélectivité [50, 51]. On peut enfin citer l'utilisation d'un oxyde

mixte tel que $\text{CrO}_x/\text{SnO}_2$ pour une meilleure détection du monoxyde d'azote [52].



Figure (I.12) : Exemple de détection de gaz

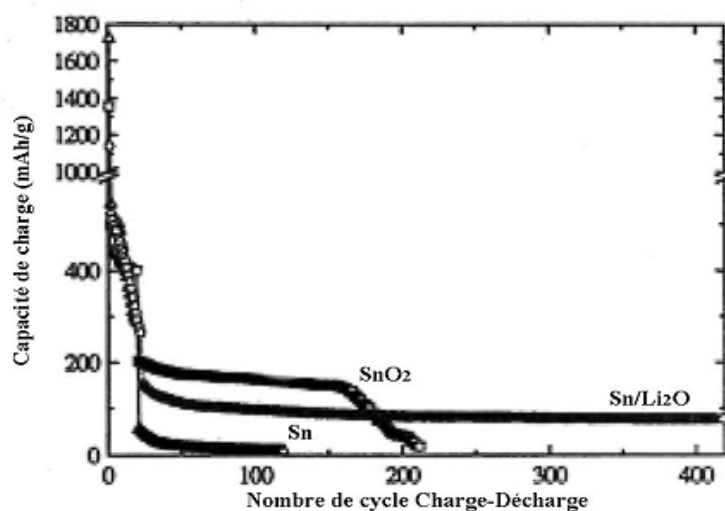
I.4.2. La photo catalyse

La photo catalyse hétérogène est une méthode alternative de traitement des polluants organiques présents dans l'eau. La photo-excitation d'un semi-conducteur sous rayonnement ultra violet (UV) assure la production de radicaux hydroxyles, l'une des espèces les plus oxydantes. 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. Plus récemment, des oxydes mixtes Sb-Sn ont été employés dans l'oxydation sélective et l'ammoxydation du propylène en acroléine, acide acrylique et acrylonitrile [53]. Il est également actif dans la réaction d'oxydation de CO à des températures inférieures à 150°C [54]. Enfin, le dioxyde d'étain dopé ou non présente des propriétés intéressantes en catalyse de réduction des NO_x (De NO_x). Teraoka et coll. [55] ont en effet montré son activité et sa stabilité dans la réduction sélective du NO par les hydrocarbures à 400°C en présence d'un excès d'oxygène. De même un catalyseur à base de palladium supporté sur SnO_2 est actif dans des réactions de NO_x par CO en présence d' O_2 à 180°C .

I.4.3. Piles au lithium

Pour la fabrication des piles à accumulation, le lithium est depuis longtemps utilisé du fait de sa forte densité en énergie et ses capacités de stockage énergétique. Dans le cas de telles piles, le composé au lithium constitue la cathode et l'anode est composée de carbone graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier, et ceci pour diminuer l'encombrement lié au carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des piles, les recherches se sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydants dont l'oxyde d'étain [56], [57]. Ces associations peuvent se faire sous forme d'un composé mixte $\text{Li}_2\text{SnO}_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ [58] ou bien sous forme de multicouches Sn/LiO_2 [59]. Dans ce dernier cas, la figure I.5. nous montre que l'utilisation d'un composé mixte permet d'augmenter considérablement le nombre de cycles de charge-décharge possibles des accumulateurs même si les capacités de charge sont plus faibles en comparaison avec l'oxyde d'étain pur.



Figure(I.13): Evolution de la charge électrique de différentes couches : Sn/LiO_2 , Sn ou SnO_2 [59].

I.4.4. Electrodes

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans les processus électrochimiques d'oxydation de composés organiques comme le phénol par exemple [60]. Kotz montre dans ces travaux que lors de la décomposition électrochimique du phénol dans une solution basique (Na_2SO_4 0.5 N), les premiers intermédiaires de décomposition sont l'hydroquinone et la benzoquinone. Dans le cas où l'on utilise une électrode d'oxyde d'étain (en

remplacement des électrodes en platine ou titane généralement utilisées), les intermédiaires d'oxydation du phénol sont formés en beaucoup plus faible quantité et sont plus rapidement détruits.

I.4.5. Photovoltaïques

Dans le domaine des applications photovoltaïques, l'oxyde d'étain sera utilisé pour sa forte conductivité électrique, sa transmission optique élevée et sa bonne résistance chimique. En jouant le rôle de couche transparente conductrice, il permet la collecte d'électrons formés par la conversion des photons sur une couche de silicium amorphe. L'utilisation de dopants comme l'antimoine ou le fluor permet d'augmenter la conductivité électrique des couches tout en conservant les propriétés chimiques et optiques désirées.

I.5. Généralités sur la photocatalyse

I.5.1. Principe et Mécanisme:

La photocatalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, souvent un semi conducteur, qui peut être excité pour former un site électro donneur (site de réduction), et un site électro accepteur (site d'oxydation) fournissant ainsi de puissants agents redox. Ce processus est hétérogène puisqu'il implique deux phases actives : solide et liquide. [61]

La structure de semi-conducteur contient trois bandes :

- une bande de valence : est une bande occupée.
- Une bande de conduction : est une bande non-occupée.
- Une bande-gap : est une bande interdite sépare les deux premières bandes.

Lorsqu'on applique une radiation d'énergie supérieure à celle de la bande gap, le semi conducteur à excité de façon les électrons de la bande de valence se déplacent vers la bande de conduction et laissant une lacune vide appelée : trou positif. Après la séparation, le pair électron /trou positif peut se recombiner en dégageant une chaleur on peut s'impliquer dans des réactions de Transfert d'électrons avec d'autre espèces a la surface. [61]

Pour qu'une réaction d'oxydation puisse avoir lieu, la bande de valence doit avoir un potentiel d'oxydation plus grand que celui du substrat en considération. Le potentiel d'oxydoréduction de la bande de valence et de la bande conduction des différents semi-

conducteurs varie entre 4 et 1 volt, celui de la bande de conduction varie entre 0.3 et -1.5 volts par rapport à l'électrode d'hydrogène. Dans le cas de l'utilisation d'un semi-conducteur (SnO_2), son activation se fait par un apport d'énergie lumineuse $h\nu \geq E_g$ (énergie de la bande interdite). Lors de cette étape d'activation il y a création d'un pair électron (e^-) / trou (h^+) (Eq I.1), dont il résultera le passage d'un e^- de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (un trou h^+) et un site de réduction (un électron e^-).

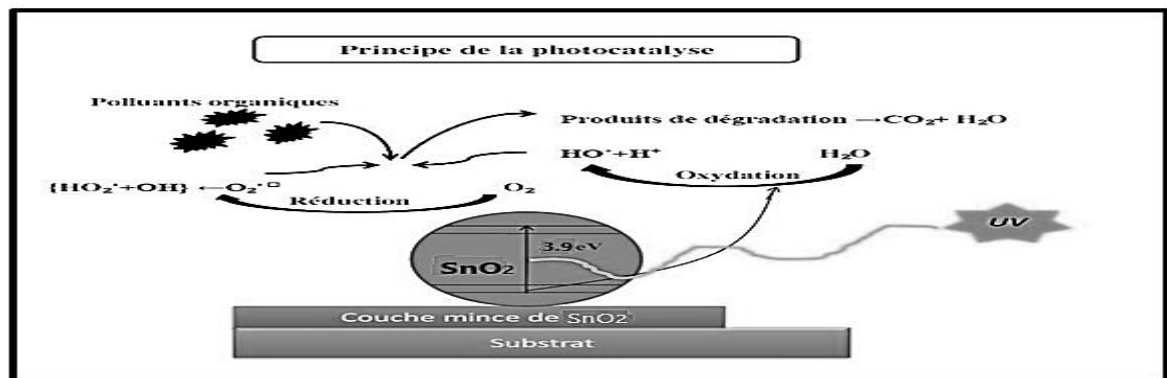
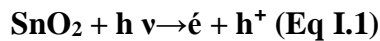


Figure (I.14) : principe de Photo catalyseur SnO_2 [61].

I.5.2. Applications de la Photo catalyse

La technologie photo catalytique s'insère au cœur de multiples applications industrielles et grand public déjà mises en place sur le marché :

- la purification de l'air,
- l'élimination des odeurs,
- la protection de l'environnement urbain, notamment dans le domaine routier et des immeubles. D'autres secteurs préfigurent déjà les marchés de demain et constituent les promesses de l'immense potentiel technologique du procédé photo catalytique:
- la limitation de la prolifération bactérienne en milieu hospitalier et médical.
- la purification de l'eau.
- la potabilisation de l'eau.
- la détoxification des eaux de rinçage du matériel agricole ou industriel,

- la décoloration d'effluents aqueux colorés des industries textiles. [61]

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté quelque définition de semi conducteurs , couches minces , et les propriétés générales du SnO₂ tel que les propriétés cristallographiques, physico-chimique et optiques, aussi nous avons vu dans de ce chapitre l'intérêt de l'utilisation de SnO₂ et des Généralités sur la photocatalyse .

Chapitre II :Elaboration et techniques de caractérisation

Introduction

Dans ce chapitre, nous portons un intérêt particulier aux techniques expérimentales que nous avons utilisées pour élaborer les films de dioxyde d'étain. Nous détaillons dans une première partie le dispositif de dépôt des couches minces monté au laboratoire de structures, propriétés et interaction Inter atomiques (LASPI²A) de l'Université de Abbes Laghrour, Khenchela, ainsi que les techniques de caractérisation des couches minces.

II.1. Elaboration des couches minces de SnO₂, Sn_{1-x}Ni_xO₂ [x=2%, 5%, et 10%]

Dans les dernières années, le dioxyde d'étain (SnO₂) est devenu un sujet de recherche intéressant car il a de nombreuses applications dans les objets du quotidien, et il a démontré les meilleures propriétés. Diverses techniques ont été employées pour leur élaboration en couches minces, parmi lesquelles on citera le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt physique en phase vapeur (PVD), l'ablation laser, la pulvérisation pneumatique et la pulvérisation cathodique. Ces méthodes permettent de faire des dépôts de bonne qualité mais elles nécessitent un investissement financier important pour la mise en place et pour l'entretien des infrastructures. Cependant d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre se sont développées récemment : la méthode sol-gel et le procédé de spray pyrolyse.

L'introduction des dopants peut améliorer les propriétés électriques de cette couche et peut donc modifier de façon plus ou moins importante, selon le dopant et le taux de dopage, la conductivité de matériau. [62]

Dans ce travail, on a choisi l'élément suivant : (Ni).

L'objectif de ce travail est l'étude des caractéristiques optiques des couches minces de SnO₂, Sn_{1-x}Ni_xO₂ [x=2%, 5%, et 10%] élaborés par procédé pyrolyse. Celle-ci est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, les revêtements en céramique et les poudres. À la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de film, le spray pyrolyse représente une méthode très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). Il offre une technique extrêmement facile pour la préparation de couches de toute composition. Le spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, films poreux, et pour la production de poudres. Même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. [63]

II.2. Préparation de couches

II.2.1. Etude de la solution à pulvériser

Le procédé spray pyrolyse qui est une technique de dépôt intermédiaire entre la pulvérisation pneumatique et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), semble être très simple et relativement rentable particulièrement en ce qui concerne le coût d'équipement. Cette dernière nous permet de préparer avec succès les couches minces de SnO_2 , $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ [$x=2\%$, 5% , et 10%] à partir de solution de chlorure d'étain [$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] dissout dans l'éthanol absolu, divers mélanges éthanol-eau, et le méthanol. La procédure de préparation est maîtrisée depuis plusieurs années, et des films de SnO_2 performants ont été obtenus.

Les caractéristiques des films sont influencés généralement par les conditions de la préparation telle que la méthode de la déposition, la température de recuit, types de substrats ...etc. Dans ce travail, l'expérience de l'élaboration des couches minces de SnO_2 , $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ [$x=2\%$, 5% , et 10%] a été effectuée sur des substrats en verre chauffés à une température fixe de $450\text{ }^\circ\text{C}$.

En utilisant le mélange de solutions suivantes :

- **Pour le SnO_2 non dopé :**

0.6 gde chlorure d'étain [$\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] (pureté 90~99%).

-30ml de méthanol (CH_3OH) (pureté 99.5%).

-20ml d'éthanol($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (pureté 99.5%).

-50 ml d'eau distillée (résistivité =18.2 $\text{M}\Omega\text{cm}$).

-Quelque goutte d'acide acétique ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)

- **Série de films de SnO_2 dopés, $\text{SnO}_2, \text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M= Ni, Mg, Cu, Fe et Mn]**

-30ml de méthanol (CH_3OH) (pureté 99.5%).

-20ml d'éthanol($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)(pureté 99.5%).

-50 ml d'eau distillée (résistivité =18.2 $\text{M}\Omega\text{cm}$).

-Quelque goutte d'acide acétique ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$).

Avec la variation de l'élément de dopage.

- **Pour la couche $\text{Sn}_{0.95}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_2$:**

0.6gde chlorure d'étain [$\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$](pureté 90~99%).

0.012g de Nickel

- **Pour la couche Sn_{0.95}Ni_{0.05}O₂ :**

0.6g de chlorure d'étain [SnCl₂-H₂O](pureté 90~99%).

0.03g de Nickel (Ni).

- **Pour la couche Sn_{0.95}Ni_{0.10}O₂ :**

0.6g de chlorure d'étain [SnCl₂-H₂O](pureté 90~99%).

0.06g de Nickel(Ni).

II.3. Conditions expérimentales de dépôt

II.3.1. Choix du substrat de dépôt

Les couches de SnO₂ étudiés sont déposées sur un seul type de substrats, ces substrats sont des lames en verre microscopique coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant. (Dimensions, la longueur × largeur × épaisseur : 30mm × 12mm × 1,2mm), Le choix du substrat dépend de la caractérisation à effectuer sur lacouche. Les substrats en verre sont utilisés pour l'étude des propriétés structurales et optiques, Tandis que celles en silicium monocristallin pour l'étude des propriétés électriques et optiques. Ce choix de verre est dû à deux raisons :

-Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.

-Un bon accord de coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le SnO₂($\alpha_{\text{verre}}=85.10^{-7} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{SnO}_2}=45.10^{-7} \text{ K}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, et pour des raisons économiques.

II.3.2. Préparation des substrats

Il est nécessaire de préparer la surface avant d'effectuer le dépôt, cette étape est capitale car réparation du substrat vise à assurer une adhésion adéquate et une bonne uniformité de la couche déposée. Le substrat en verre est nettoyé régulièrement pour que sa surface soit la plus propre possible, les substrats doivent être dépourvus de graisses, poussières et de rayures, selon les étapes suivantes :

- un dégraissage dans un bain de trichloréthylène
- rinçage à l'eau distillée
- rinçage à l'acétone pendant 10mn
- rinçage à l'eau distillée
- -lavage au méthanol à température ambiante dans un bain à ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat
- -nettoyage dans un bain d'eau distillée à l'ultrason

- -Enfin séchage.

II.4. Spray pyrolyse

II.4.1. Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est défragmentée par un atomiseur en fines gouttelettes, puis projetés sur un substrat chauffé

La haute température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés.

L'expérience peut être réalisée à l'aire libre si les constituants n'ont pas nocifs et peut être préparée dans une enceinte sous un vide, environ, de 50 Torr. [64]

La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit :

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat par réaction de pyrolyse.

II.4.2. Montage expérimental utilisé

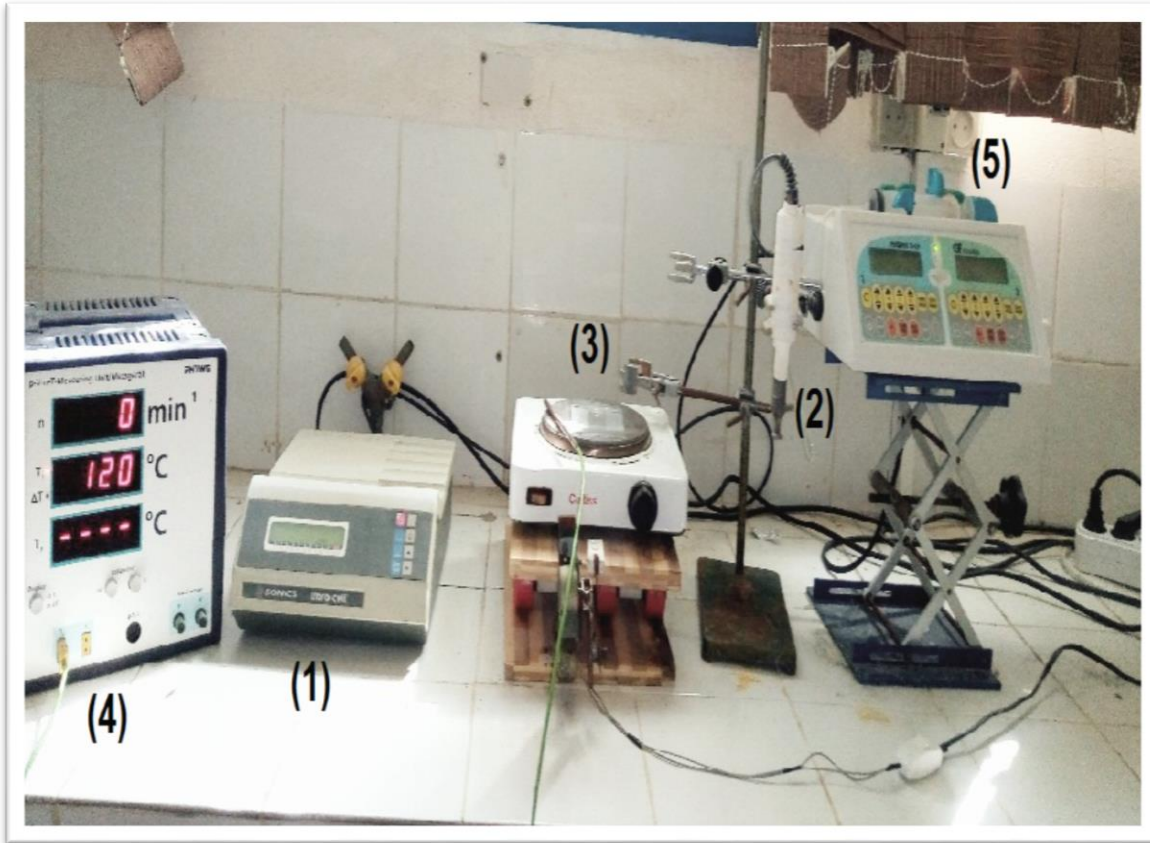
Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques(LASPI²A) du l'Université de Khenchela. Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films homogènes de dioxyde d'étain. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure II.1.

Les principaux éléments du montage sont :

- Alimentation électrique de l'atomiseur à ultrasons .
- Transducteur piézoélectrique et sonde d'atomisation.
- Un porte substrat+ chauffage par effet joule + Régulateur de température.
- Bloc de mesure de la température.
- Chambre à compte-gouttes.
- Flacon porte solution.

Le système de pulvérisation à ultrasons utilisés dans le présent travail se compose d'un atomiseur à ultrasons commerciales VCX 134 AT et une porte substrat, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple de type K (chromel-alumel). Cette température peut être réglée de la température ambiante jusqu'à 500 °C. La fréquence de vibration ultrasonique est de 40 kHz et la puissance utilisée est de 130 W.

La taille médiane de la goutte à 40 kHz est de 45 microns. La distance entre le bec de pulvérisation et le substrat est égale à 5 cm et pendant le dépôt, la solution s'est tenue à un débit constant de 10 ml / 1h.



Figure(II.1): Le dispositif complet de dépôt de couches minces par la technique de pulvérisation pyrolytique par ultrasons (USP).

Au cours du dépôt. La solution de départ traverse la sonde, et s'étale comme une fine couche sur la surface de l'atomiseur. Les oscillations à l'extrémité désintègrent le liquide en microgouttelettes, puis les éjecter pour former un nuage dense de petites gouttelettes de la solution de départ. Parce que la vitesse des gouttelettes produites est très faible, la sonde est montée avec la pointe vers le bas en direction du substrat, et les perturbations de l'air réduites au minimum. La décomposition thermique commence après l'impact des gouttelettes, réparties en une structure en forme de disque, sur la surface du substrat chauffé. La forme et la taille du disque dépendent du volume de la goutte, ainsi que la température du substrat.

La Figure II.2 montre des couches minces de SnO_2 déposées sur substrat de verre par la technique USP à la température du substrat de $450\text{ }^\circ\text{C}$. La quantité d'eau dans la solution de départ est de 50 ml et le temps de dépôt est de 1 h et 1 h 30 min

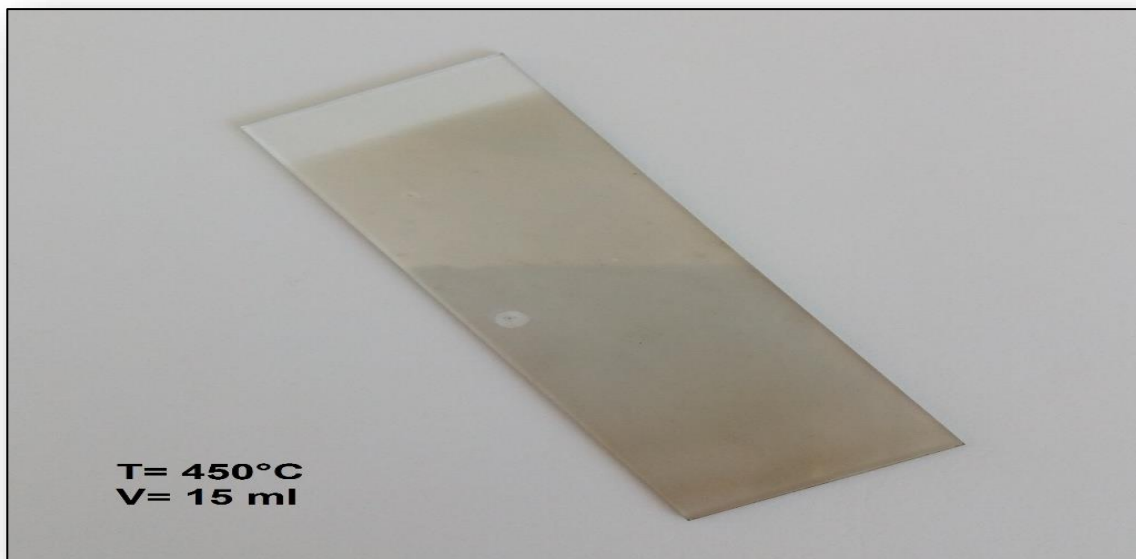


Figure (II.2) : Photos montrant des couches minces de SnO₂ déposées sur substrat de verre par la technique USP.

L'USP est en effet une technique complexe. Elle fait appel à des notions de chimie, de génie chimique et de science des matériaux. L'objectif pour le scientifique est de réussir à comprendre les effets des différents paramètres du procédé sur le matériau obtenu. La caractérisation du matériau et l'étude de la réaction de dépôt, permettant l'élucidation des mécanismes intervenant lors son élaboration, sont les moyens qui doivent lui permettre de proposer des solutions pour optimiser les propriétés du matériau recherché et son procédé d'élaboration.

II.5. Techniques de caractérisations

L'identification des matériaux nécessite des moyens de caractérisations, nous citons dans ce qui suit un aperçu des techniques utilisées pour caractériser nos couches minces de SnO₂, Sn_{1-x}Ni_xO₂ [x=2%, 5%, et 10%]. Nous présentons la technique de la spectrométrie (UV) visible et de l'infra-rouge à transformation de Fourier (FTIR) dans lesquelles nous avons en recours pour caractériser notre matériau.

II.5.1. La spectrométrie UV/visible

Le principe de la spectroscopie UV-Vis repose sur la transition d'un électron d'une molécule d'un état fondamental vers un état excité, cette transition nécessite l'absorption d'une énergie sous forme, dans ce cas, d'un photon.

UV/visible a été utilisée pour les dépôts de SnO_2 , $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ [$x=2\%$, 5% , et 10%] et pour les substrats. Les spectres de transmission optique UV/visible ont été enregistrés au Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques(LASPI²A) du l'Université de Khenchela, sur un SpectroScan 80D spectrophotomètre UV-vis dans la gamme spectrale 190-1100 nm.



Figure (II.3).Schéma de principe d'un spectromètre FTIR

Rayonnement	Longueur d'onde en nm	Source	Détecteurs (Exemples)
UV	10 à 400	-Lampe à hydrogène -lampe à deutérium	-cellule photoémissive à Cs ₃ Sb ou CsI -photodiode au Si , Ge
visible	400 à 800	-lampe à incandescence tungstène ou halogène tungstène (lampe à iode)	-cellule photoémissive à AgOCs -photodiode à InAs -thermopile à Bi-Sn /Bi-Sb
Infra rouge	800 à 10 ⁶	-lampe à incandescence aux oxydes de zirconium et terres rares	

Tableau (II.1) :Tableaux récapitulatifs (Rayonnement U-V- Visible)

II.6. Diffraction des rayons X (DRX):

La technique de la diffraction des rayons X permet de déterminer principalement cristalline des couches déposée, la taille des cristallites et les contraintes internes exercées sur les films. [65]

II.6.1. Le principe de diffraction des rayons x et la loi de Bragge:

Le principe consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à enregistrer l'intensité de ces rayons qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace (Relation de Bragg). On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau.

Le principe de cette méthode s'appuie sur la loi de Bragg [66].

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

λ : la longueur d'onde rayonnement incident

θ : Angle de Bragge.

n : ordre de la diffraction

$d_{(hkl)}$: Distance inter réticulaire

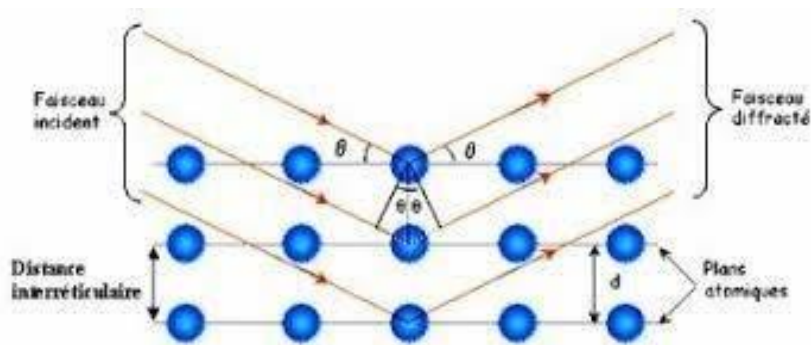


Figure (II.4) : Diffraction de faisceaux de rayons X incidents sur les plans cristallographiques. [66]

II.7. Photoréacteur:

Dans ce mémoire, nous présentons l'expérience réalisée sur la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (BM), qui est un polluant organique, par les échantillons SnO_2 , $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ [$x=2\%$, 5% , et 10%]

II.7.1. Colorant bleu de méthylène (BM):

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique (basique), sa formule est $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ et sa masse molaire est de 319.85 mol/g, sa solubilité dans l'eau est 40(g/l) à 20°C , ayant un point de fusion 180°C , c'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques détaillé moyenne et sa structure chimique représente dans (la figure II.25).

[67]

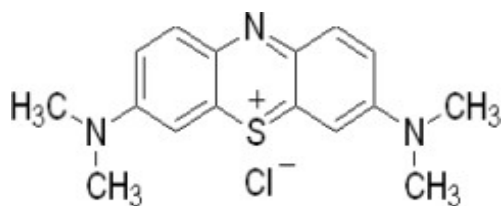


Figure (II.5) : Structure chimique du bleu de méthylène [68]

II.7.2. Testes photocatalytiques

II.7.2.1. Protocole expérimental

Les étapes de réalisation de la photocatalyse sont les suivantes :

Nous installons des échantillons sur le bicher

On ajoute un polluant (colorant) de bleu de méthylène (**figure II.6**)

Le dispositif est mis sous agitation pour homogénéiser la solution et sous irradiation UV.

On enregistre les spectres d'absorption UV-Visible en fonction du temps de l'exposition pour quantifier la concentration du BM et sa dégradation

L'étude de la photocatalyse se fait dans la chambre du Photoréacteur (Source lumineuse) hermétique et protégée contre la lumière extérieur (**figure II.6**)



Figure (II.6) : bleu de méthylène

II.7.2.2. Source lumineuse : La source de la lumière est un facteur très important dans les Photocatalytiques. Le choix de la lampe se fait suivants l'énergie de réaction requis dans le processus



Figure (II.7) : Photoréacteur

!! Attention : éviter la lumière de la lampe sur les yeux parce que la lumière UV est très dangereuse.

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons élaborés des couches minces de SnO_2 , $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ [$x= 2\%$, 5% , et 10%] par la méthode de Spray Pyrolyse déposés sur des substrats en verre. Ainsi, nous avons les caractérisés par les techniques diffraction des rayons X et d'analyse U-V-Visible pour tester la dégradation de blue de méthylène.

Chapitre III : Résultats et discussion

la phase tétragonale unique des films SnO₂ dopés au Ni et l'intégration des ions Ni dans le réseau hôte SnO₂.

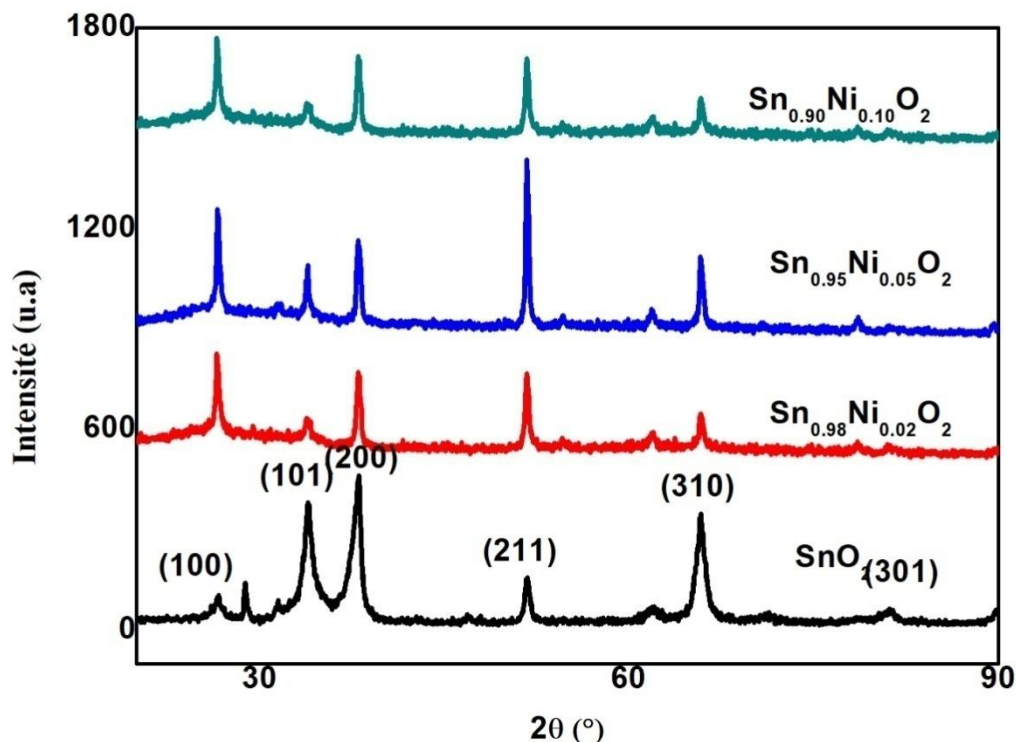
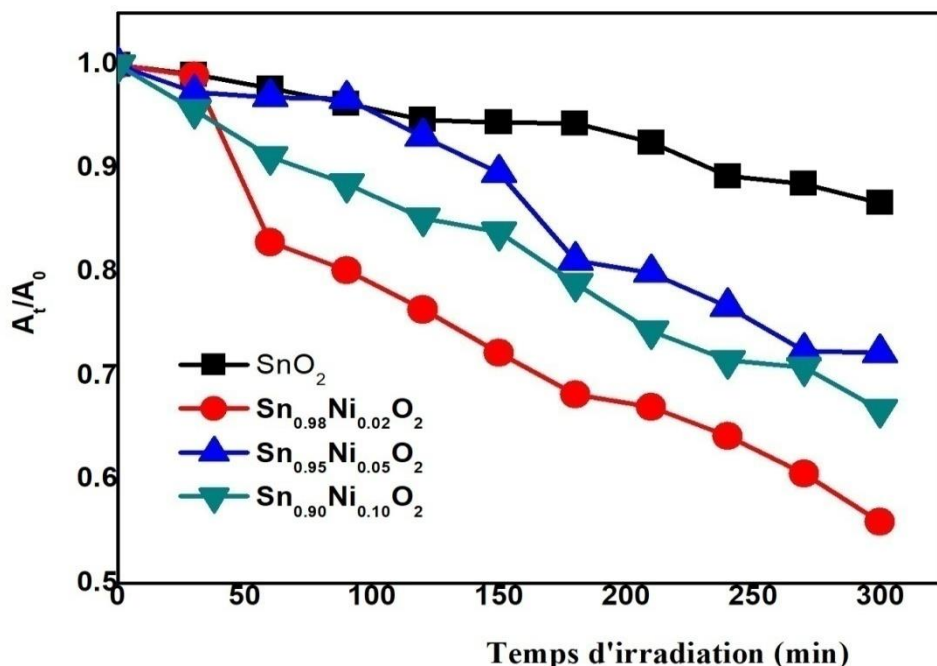


Figure (III.2) : Spectres de diffraction de rayons X de couches minces de SnO₂, Sn_{1-x}Ni_xO₂ [x=2%, 5%, et 10%]

III.1.2. La performance photocatalytique des films minces de SnO₂ dopés au Ni

La Figure(III.3) : illustre les changements de la concentration en MB avec l'augmentation du temps d'irradiation en utilisant des films minces de SnO₂ dopés au Ni comme photo-catalyseurs. Dans tous les échantillons, ils révèlent la même tendance, c'est-à-dire que la concentration en MB diminue progressivement avec l'allongement du temps d'irradiation. Sous irradiation, le SnO₂ absorbe les photons et génère des électrons et des trous. Si ces électrons et ces trous peuvent se déplacer vers la surface des grains de SnO₂, ils réagissent avec l'eau et produisent des radicaux hydroxyle [71,72,73]. Le radical hydroxyle est un puissant agent oxydant qui peut dégrader les polluants organiques. La Fig.

3 montre que le dopage au Ni améliore les performances photocatalytiques des films minces de SnO₂ et accélère le processus de réaction de photodégradation.



Figure(III.3) : Absorbance de BM dans le domaine visible pour différents temps d'irradiation (min) UV en utilisant SnO₂, Sn_{1-x}Ni_xO₂ [x=2%, 5%, et 10%] comme matériau photo-catalyseur.

La Figure (III.4) : montre le taux de dégradation (%) des échantillons sous irradiation pendant 3 h. Pendant les 120 premières minutes, les films minces de SnO₂ non dopés et dopés au 5% Ni ont le même taux de dégradation (5%), 10%Ni-SnO₂(15%) et 2%-SnO₂(25%), Mais après ce temps, comparé aux films minces de SnO₂ non dopés, l'efficacité de dégradation des films minces de SnO₂ dopés au Ni est améliorée, en particulier pour les échantillons de 2%Ni_SnO₂ (45%). Quant aux échantillons de SnO₂ (12%) et de 5%Sn_SnO₂ (27%), et 10%Sn_SnO₂ (32%). L'amélioration de l'efficacité de la photodégradation devrait résulter principalement de la réduction de la recombinaison des électrons et des trous photogénérés.

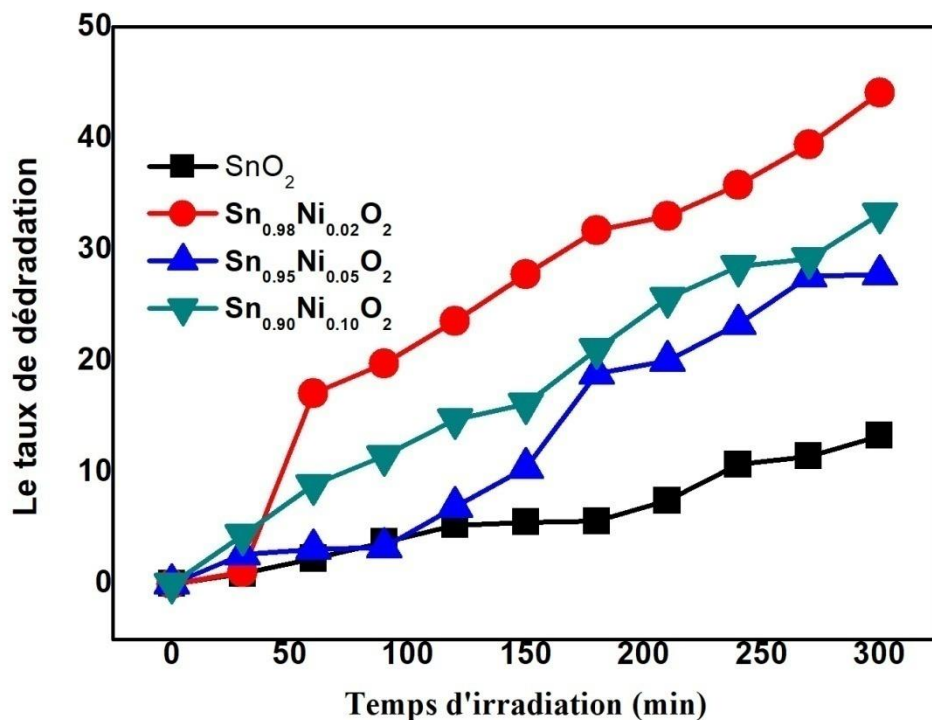


Figure (III.4) : le taux de dégradation (%) des échantillons sous irradiation pendant 5 h

Conclusion

À partir de ce chapitre nous avons essayé de donner une explication aux résultats obtenus. L'étude structurale par DRX a montré que les couches minces ont une structure cristalline tétragonale de type rutile. Pour les tests photocatalytiques, le meilleur rendement a été observé pour les échantillons de Sn_{0,98}Ni_{0,02}O₂ à environ 45%.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce manuscrit est basé sur l'élaboration et caractérisation des couches minces de SnO₂, Sn_{1-x}Ni_xO₂ [x= 2%, 5%, et 10%]. Aux cours de ses travaux, nous avons acquis une expérience des dépôts de films par pulvérisation ultrasonique (USP). Cette technique est simple et peu coûteuse nous a permis de faire croître des couches minces avec un très bon contrôle des propriétés des éléments déposés

L'élaboration a été faite par spray ultrasonique, sur un substrat de verre chauffé à 450°C durant le temps de dépôts 30 minutes. Les couches minces ainsi préparés ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), et la dégradation du bleu de méthylène (BM) sous irradiation UV

- L'étude structurale des films par DRX à montrer que tous les couches minces ont une structure cristalline tétragonale de type rutile
- Pour les testes photo catalytiques, le meilleur rendement a été observé pour les échantillons de Sn_{0.98}Ni_{0.02}O₂ à environ de 45%.

Annexe

Annexe

Chlorure d'étain II SnCl₂

Product Information	
CAS number	10025-69-1
EC number	231-868-0
Grade	ACS
Hill Formula	Cl ₂ Sn * 2 H ₂ O
Chemical formula	SnCl ₂ * 2 H ₂ O
Molar Mass	225.63 g/mol
HS Code	2827 39 10
QualityLevel	<u>MQ300</u>
Physicochemical Information	
Density	2.71 g/cm ³ (20 °C)
Melting Point	38 °C
pH value	1 - 2 (100 g/l, H ₂ O, 20 °C)

Physicochemical Information	
Bulk density	1250 kg/m ³
Solubility	1187 g/l
Safety Information	
Hazard Symbol	Dangerous for the environment Harmful
Categories of danger R Phrase	harmful, dangerous for the environment R 22-41-51/53 Harmful if swallowed. Risk of serious damage to eyes. Toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment
S Phrase	S 26-39-61 In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice. Wear eye/face protection. Avoid release to the environment. Refer to special instructions/ Safety data sheets.
Storage and Shipping Information	
Storage	Store at +15°C to +25°C.
Specifications	
Assay (complexometric)	98.0 - 103.0 %
Insoluble matter	≤ 0.005 %
Chloride (Cl)	≤ 0.005 %

Specifications	
Sulfate (SO₄)	≤ 0.002 %
Heavy metals (as Pb)	≤ 0.005 %
Ca (Calcium)	≤ 0.005 %
Cu (Copper)	≤ 0.001 %
Fe (Iron)	≤ 0.002 %
K (Potassium)	≤ 0.005 %
Na (Sodium)	≤ 0.01 %

Transport Information	
Declaration (railroad and road) ADR, RID	UN 3260,8,II
Declaration (transport by air) IATADGR	UN 3260,8,II
Declaration (transport by sea)	UN 3260,8,II, Segregation Group:1(Acids)

Transport Information**IMDGCode****Nickel(II) chloride hexahydrate NiCl₂ .6H₂O****Description****Synonyms**

Nickel chloride hexahydrate 2, Nickel dichloride hexahydrate

Product Information**CAS number**7791-20-0**EC index number**


028-011-00-6

EC number231-743-0**Hill Formula**Cl₂Ni * 6 H₂O**Chemical formula**NiCl₂ * 6 H₂O**Molar Mass**

237.69 g/mol

HS Code

2827 35 00

Product Information	
QualityLevel	<u>100</u>
Physicochemical Information	
Density	1.92 g/cm3 (substance anhydre)
Flash point	Noncombustible.
Ignition temperature	Noncombustible.
Melting Point	1,001 °C (1,834 °F; 1,274 K) (anhydrous) 140 °C (hexahydrate)
Vapor pressure	1 mm Hg @615.6 deg C
Toxicological Information	
LD 50 oral	LD50 Rat 5628 mg/kg
Safety Information	
HazardSymbols	
Categories of danger	Very toxic (T+) Irritant (Xi) Dangerous for the environment (N) Carcinogen

Safety Information

R Phrase R 49 ,61 ,R23\25 ,R 38 ,R42\43 ,R48\23 ,R68 ,R50\53
May cause cancer by inhalation, Toxic by inhalation and if swallowed, Irritating to skin ,
May cause sensitization by inhalation and skin contact , Toxic: danger of serious
damage to health by prolonged exposure through inhalation , Possible risk of
irreversible effects , Very toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse
effects in the aquatic environment

S Phrase S53,S45,S60,S61
Avoid exposure - obtain special instructions before use, n case of accident or if you
feel unwell seek medical advice immediately (show the label where possible), This
material and its container must be disposed of as hazardous waste, Avoid release
to the environment. Refer to special instructions/safety data sheet

Storage and Shipping Information

Storage . Conserver de +2°C à +30°C.

Transport Information

**Declaration
(railroad and
road) ADR,
RID** UN 3288 , 6.1, III

**Declaration
(transport by
air) IATA-
DGR** UN 3288 , 6.1, III

**Declaration
(transport by
sea) IMDG-
Code** UN 3288 , 6.1, III

Specifications	
Assay (complexometric)	98.0 - 103.0 %
Insoluble matter	≤ 0.005 %
Sulfate (SO₄)	≤ 0.002 %
Total nitrogen (N)	≤ 0.005 %
Ca (Calcium)	≤ 0.005 %
Cu (Copper)	≤ 0.001 %
Fe (Iron)	≤ 0.002 %
K (Potassium)	≤ 0.005 %
Na (Sodium)	≤ 0.01 %
Mg (Magnesium)	≤ 0.01 %
Mn (Manganese)	≤ 0.002 %
Pb (Lead)	≤ 0.002 %
Zn (Zinc)	≤ 0.001 %

Référence

Références

- [1] P. Athey, F. Urban et P. Holloway, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 14 (6), pp. 3436-3444, 1996.
- [2] Abdeslam DOUAYAR, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-Agdal, 2013.
- [3] L. Pawlowski, « dépôts physiques », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2003.
- [4] site d'internet. www.univ-st-etienne.fr/tsi/slaser/web_couches/principe.pdf.
- [5] https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89vaporation_sous_vide.
- [6] A. Taabouche, « Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser », Mémoire de Magister, 2014
- [7] G. Aimane, « Élaboration et caractérisation des couches minces
- [8] W. BELOUADA, « Étude des Propriétés Des Couches minces à base De ZnO Par Evaporation », Mémoire Master, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAFMSILA, 2018
- [9] Equipe de Recherche "Laser et Applications". Laboratoire Traitement du Signale
- [10] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, *Thin Solid Films*, 445 (2003) 268
- [11] F. MECHERI, « Préparation et caractérisation des nano-cristallites de TiO₂ Effets des conditions préparatoires », Mémoire Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2014
- [12] https://en.wikipedia.org/wiki/Sol%E2%80%93gel_process [20] LEKOU
- [13] Arefi-Khonsari, F. Hellegouarc'h et J. Amouroux, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 16 (4), pp. 2240-2244, 1998.
- [14] Kissine, S. Voroshilov et V. Sysoev, *Sensors and Actuators*, B 55, pp. 55, 1999.
- [15] S. Shirakata, A. Yokoyama et S. Isomura, *Japanese Journal of Applied Physics*, 135, (2)(6A), pp. 722, 1996.
- [16] F. Hellegouarc'h, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 1998.

Références

- [17] C.H. Peng et S. B. Desu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, pp. 929, 1994.
- [18] A. Hartridge, M. G. Krishna, et A. K. Bhattacharya, *J. Phys. Chem. Solids*, 59(6/7), pp.859, 1998.
- [19] R. Swanepoel, *J. Phys. E, Sci. Instrum.* 16, pp. 1214, 1983.
- [20] F.M .Amanullah, M. S .Al.Mobarak, A.M.Al-Dhafini and K.M.Al-Shibani, *Mat.chem. andPhys.*, 59.247,1999.
- [21] M.I.B, Bernardi, L.E.Soledate, I.A.Santos, E.R.Leite, E.Longo and J.A.Varela, *Thin SolidFilms*, 405,228,220.
- [22] Z.M.jarzabski and J.P.marton, *J.Electrochem.Soc.*, 123,199C, 1976.
- [23] Kohnke .E.E, Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals, *Phys. Chem.Solids*, 23, 1557, 1962.
- [24] Goepel. W. Schierbaum, K. Wiemhoefer, H.D, and Maier .J, Defect chemistry of tin (IV)-oxide in bulk and boundary layers, *Solid State Ionics*, 32,440. 1989.
- [25] H.W.Chong, J.J.choi, H.P.Kim and G .S.chem, *Sensors Actuators b*, 9,227,1992.
- [26] W.C.Las, N.Dolet, P.Dorodor and J.P. Bonnet, *J.APPL.Phys.*, 74, 6191, 1993.
- [27] M.K.Paria and H.S.Maiti, *J.Mater.Sci.*18, 2101, 1983.
- [28] T.Karlsson, A.Roos C.G Ribbing, *Sol. Energy Mat.* 11,469, 1985.
- [29]M.Mawamburi, E .Waick el gard and, A .Roos, *Thin Solid Films*, 374, 1, 2000.
- [30]F. Arefi-Khonsari, F. Hellegouarc'h et J. Amouroux, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A 16(4), pp. 2240, 1998.
- [31]J.C. Manifaci, L. Szepessy, I.F. Bresse, M. Perotin et R. Stuck, *Mate. Res. Bull.* 14, pp. 163, 1979.
- [32]J. Kane, H.P. Schweizer et W. Kern, *J. Electrochem. Soc.* 123, pp. 1144, 1975.
- [33]C. R. Sekhar, K. K. Malay et D. Dasgupta, *Thin Solid Films*, 307, pp. 221-227, 1997.

Références

- [34]V. Geraldo, L.V.A. Scalvi, E.A.Morais, C.V.Santilli et S.H. Pulcine, *Materials Research*, 6 (4), 2003.
- [35]K.L. Chopra. S. Major et D.K. Pandya, *Thin Solid Films* 102, pp.1-46, 1983.
- [36]J. Kane, H.P. Schweizer et W. Kern, *J. Electrochem, Soc.* 123, pp. 270, 1976.
- [37]C. Terrier, J.P. Chatelon, R.Berjoan et J.A. Rojer. *Thin Solid Films*, 263, pp. 37-41, 1995.
- [38]J. Proscia et R.G. Gordon, *Thin Solid Films*, 214, pp. 37-41, 1995.
- [39]Z. Ji, Z. He, Y. Song, K. Liu et Z.Ye, *Journal of Crystal Growth*, 259, pp. 282–285, 2003.
- [40]C. Terrier, J.P. Chatelon, R. Berjoan et J.A. Rojer, *Journal of sol-gel Sciences and Technology*, 10, pp. 75-81, 1997.
- [41]Z. Ji, L. Zhao, Z. He, Q. Zhou et C. Chen, *Materials Letters*, 60, pp. 1387–1389, 2006.
- [42]C. Terrier, J.P. Chatelon et J.A. Roger, *Thin Solid Films*, 1997.
- [43]C. Goebbert, R.Nonninger, M.A.Aegerter et H.Schmidt, *Thin Solid Films*, 351, pp.79,1982.
- [44]E.R. Leite, M.I.B. Bernard, E. Longo, J.A. Varela et C.A. Paskocimas, *Thin Solid Films*, 449, pp.67-72, 2004.
- [45]K. Takahata, in *chemical sensors technology*, edited by T. Sci .Kodansha, Tokyo. 1, 39, 1988.
- [46]Tagushi .N, *Gas-detecting device*, US .Patent . 363, 1436, 1970.
- [47]Jaffrezic-Renault .N, Pijolat. C, Pauly .A, Brunet .J, Varenne .C, Bouvet .M, and [Fabry .P, *Materials for chemical sensors*, *Actualite Chimique*, 172, 2002.
- [48]Morimitsu .M, Ozaki .Y, Suzuki .S, and Matsunaga. M, *Effects of surface modification with platinum and ruthenium on temperature and humidity dependence of SnO₂-based CO gas sensors*, *Sensors and Actuators B*, 67, 184. 2000.
- [49]Chiorino. A, Ghiotti.G, Prinetto .F, Carotta .M.C, Martinelli .G, and Merli. M, *Characterization of SnO₂-based gas sensors. A spectroscopic and electrical study of thick*

Références

films from commercial and laboratory-prepared samples, *Sensors and Actuators B*, 44, 474. 1997.

[50] Tournier .G, Pijolat .C, Lalauze. R, and Patissier .B, Selective detection of CO and CH₄ with gas sensors using SnO₂ doped with palladium, *Sensors and Actuators B*, 26, 24. 1995.

[51] Cirera. A, Cabot .A, Cornet .A, and Morante .J.R, CO-CH₄ selectivity enhancement by in situ Pd-catalysed microwave SnO₂ nanoparticles for gas detectors using active filter, *Sensors and Actuators B*, 78, 151. 2001.

[52] Ghiotti. G, Chiorino .A, Pan .W, and Marchese .L, A comparative study of tin dioxide and chromium oxide/tin dioxide powders: their microstructures and their different response to Carbon monoxide, nitrogen monoxide, hydrogen and methane atmospheres, *Sens. Actuators*, B7, 691, 1992.

[53] Greenwood. N.N. and Earnshaw .A, *Chemistry of the Elements*, 4th Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK. 1997.

[54] Fuller. M.J. and Warwick. M.E., Catalytic oxidation of carbon monoxide on tin (IV) oxide, *J.Catal.* 29, 441, 1973.

[55] Amalric-Popescu. D. and Bozon-Verduraz F, SnO₂-supported palladium catalysts: activity in NO_x at low temperature, *Catal. Lett.* 64, 125, 2000.

[56] G. Goward, L. Nazar, W. Power "Electrochemical and multinuclear solid-state NMR studies of tin composite oxide glasses as anodes for Li ion batteries" *Journal of Material Chemistry*. 10, 1241, 2000.

[57] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, D. Schleich "Thin film crystalline SnO₂-Lithium electrodes" *Journal of the Electrochemical Society*. 145, 1, 1998.

[58] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasan, R. Karthikeyan «Li-SnO₂ anodes for lithium rechargeable batteries «Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto, 2000.

[59] S. Nam, Y. Yoon, W. Cho, B. Cho, H. Chun, K. Yun " Charge/discharge performances of Sn/Li₂O layered structured tin oxides thin film for negative electrode " Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto, 2000 .

Références

- [60] R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer «Electrochemical waste treatment using high overvoltage anodes. Part1: physical and Electrochemical properties of SnO₂ anodes «Journal of Electrochemistry, 21, 14, 1991.
- [61] Z. Assai – B. Asma, «Traitement des effluents issus de l'industrie pharmaceutique par photocatalyse (cas de vert de méthyle) » mémoire master.2018
- [62] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys.(1998) pp. L 288–L 290
- [63] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 ; (2003).
- [64] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156. IEEE (1991).
- [65] I. Zidani, « Synthèse et caractérisation de films d'oxydes TiO₂/NiO» mémoire demaster, Université Frères Mentouri, Constantine 2017
- [66] M. ROUMILI, « Élaboration et caractérisations des couches minces d'oxyde de zinc déposées par voies chimique et physique », mémoire de master, 2016 Université Abderrahmane Mira -Béjaia
- [67] S. Lakhache, « Adsorption de Blue Méthylène sur des argiles brute et sodée», » mémoire de master, UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR –SAÏDA, 2017
- [68] <http://www.ifgdg.org>. Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis manni* Naudin
- [69] M.I. Amer, S.H. Moustafa , M. El-Hagary, Materials Chemistry and Physics 248 (2020) 122892.
- [70] L. Soussia, T. Garmim, O. Karzazi, A. Rmili, A. El Bachiria, A. Louardi, H. Erguig, Surfaces and Interfaces 19 (2020) 100467.
- [71] N.W.C. Jusoh, A.A. Jalil, S. Triwahyono, A.H. Karim, N.F. Salleh, N.H.R. Annuar, N.F. Jaafar, M.L. Firmansyah, R.R. Mukti, M.W. Ali, Appl. Surf. Sci. 330 (2015) 10.

Références

[72] N. Boussatha, M. Gilliot, H. Ghoualem, J. Martin, *Mater. Res. Bull.* 99 (2018) 485.

[73] V.K. Jayaraman, A. Hernández-Gordillo, M. Bizarro, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 75 (2018) 36

Résumé

Résumé

Les couches minces de l'oxyde de SnO₂, Sn_{1-x}Ni_xO₂ [x= 2%, 5%, et 10%]. ont été déposées par la technique de spray ultrasonique sur des substrats en verre à une température de 450°C. Notre intérêt consiste à étudier l'influence de dopage au nickel sur les différentes propriétés structurales et photocatalytiques de SnO₂.

L'étude structurale par DRX des couches minces de SnO₂, Sn_{1-x}Ni_xO₂ [x= 2%, 5%, et 10%]. a montré que tous les films ont une structure cristalline tétragonale de type rutile avec une orientation préférentielle (100), Pour les tests photo catalytiques, le meilleur rendement a été observé pour les échantillons de Sn_{0.98}Ni_{0.02}O₂ à environ de 45%.

Mots clés :

Couches minces, SnO₂, Ni, DRX , BM, et photo catalytiques.

Abstract

Thin films of SnO₂ oxide, Sn_{1-x}Ni_xO₂ [x = 2%, 5%, and 10%]. were deposited by the ultrasonic spray technique on glass substrates at a temperature of 450 ° C. Our interest is to study the influence of nickel doping on the different structural and photocatalytic properties of SnO₂.

The XRD structural study of thin films of SnO₂, Sn_{1-x}Ni_xO₂ [x = 2%, 5%, and 10%]. has shown that all the films have a tetragonal crystal structure of rutile type with a preferential orientation (100). For the photocatalytic tests, the best yield was observed for the samples of Sn_{0.98}Ni_{0.02}O₂ at about 45%.

Keywords :

Thin films, SnO₂, Ni, DRX, BM, and photo catalytic.

ملخص

تترسب الصفائح الرقيقة لأكسيد SnO₂، Sn_{1-x}Ni_xO₂ [x = 2%, 5%, and 10%]، بواسطة تقنية الرش بالموجات فوق الصوتية على ركائز زجاجية عند درجة حرارة 450 درجة مئوية. ينصب اهتمامنا على دراسة تأثير تعاطي المنشطات بالنيكل على الخصائص الهيكلية والتحفيزية الضوئية المختلفة لـ SnO₂.

أظهرت الدراسة الهيكلية بالأشعة السينية للأغشية الرقيقة لـ SnO₂، Sn_{1-x}Ni_xO₂ [x = 2%, 5%, and 10%]، أن جميع الأغشية لها بنية بلورية رباعية الزوايا من نوع الروتيل مع اتجاه تفضيلي (100)، و لقد لوحظ أفضل عائد لعينات Sn_{0.98}Ni_{0.02}O₂ عند حوالي 45%. عن طريق اختبارات التحفيز الضوئي.

الكلمات الدالة:

الأغشية الرقيقة ، SnO₂ ، Ni ، الأشعة السينية ، BM ، ومحفز ضوئي.