



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 de l'oxyde de stannate de zinc
 Zn_2SnO_4 (ZTO) en films minces**

Réalisé par :

- Sabrina MERAH
- Asma DEHMANE

Dirigé par :

Encadreur Dr. Sabrina IAICHE

Membres de jury :

- *Président Pr. Abdecharif BOUMAZA*
- *Examineur Dr. Fayçal BENSOUICI*

Année universitaire : 2020/2021

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

*Nous tenons à remercier tout d'abord, le bon **ALLAH** de nous avoir donné la force et la patience pour accomplir ce modeste travail.*

*Nous remercions, très chaleureusement, la directrice de notre mémoire Madame **Sabrina IAICHE** pour le privilège qu'elle nous a fait en acceptant de diriger ce travail, sa gentillesse, sa modestie et sa riche expérience et ses conseils directifs tout au long de la réalisation de ce travail.*

*Mes sincères remerciements au Professeur **Noureddine GABOUZE** et toute l'équipe du **Centre de Recherche en Technologie des Semi- Conducteurs pour l'Energétique**, je vous apprécie pour votre travail vous êtes vraiment digne de distinction, merci pour les idées inspirantes que vous avez instillées dans mon esprit.*

*On tient à remercier **Monsieur le Professeur Abdecharif BOUMAZA** notre Enseignant à l'Université **Abbes LAGHROUR** de Khenchela pour accepter de présider le jury de ce travail.*

*On tient à remercier également le **Docteur Monsieur Fayçal BENSOUICI** Enseignant de Physique à l'Université **Abbes LAGHROUR** de Khenchela, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner le travail.*

Et merci à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué afin que ce travail voie le jour.

*Nous associons à ces remerciements, une pensée à toutes les personnes que nous avons eu le plaisir de côtoyer durant ces dernières cinq années à l'université de **ABBES LAGHROUR, KHANCHELA**.*

Dédicaces

*Je commence mes dédicaces pour remercier **ALLAH**, parce qu'il m'a guidé
dans ma carrière et m'a donné une forte volonté pour terminer
mes études.*

Je dédie ce modeste travail en signe de reconnaissance et de respect :

A mon Père et ma Mère, Allah yahfadhoum.

A mes Chers Frères et Soeurs.

A toute ma Famille.

A mes amis et tous mes collègues de promotion 2021 du Master.

A tous mes voisins.

A tous les Professeurs et les Enseignant du département de physique.

Et à tous qui me connaissent.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

*À mon Père et ma Mère pour leurs
Affection et Amour.*

*À mes Frères " Housseem Eddin, Walide "
mes Soeurs*

*"Dounia, Safaa, Douaa" et les Enfants de
ma Soeur.*

À toute ma Famille.

À tous mes Chères Amies et Collègues.

*À tous ceux et celles que j'aime de près
comme de loin.*

Et à tous ceux qui m'ont soutenu.

Asma ...

Liste des figures

Liste des figures de chapitre I

Figure I.1. (a) Les phases wurtzites de ZnO, (b) Image SEM de la vue de dessus du ZnO avec différents plans cristallins.....	8
Figure I.2. Spectre de transmission d'une couche mince du ZnO.....	9
Figure I.3. Structure spinelle AB_2O_4 représentation en 3D.....	12
Figure II. 4 Structure cristalline de type spinelle. Composé : $ZnAl_2O_4$ en turquoise les octaèdres AlO_6 et en bleu foncé les tétraèdres ZnO_4	13
Figure I.5. Principe de la photocatalyse hétérogène à oxyde métallique.....	18

Liste des figures de chapitre II

Figure II.1. Techniques de dépôt des couches minces.....	24
Figure II.2. Mécanismes de croissance d'une couche mince.....	25
Figure II.3. Procédé de déposition de spray pyrolyse.....	27
Figure II. 4. Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat.....	29
Figure II.5. Substrats en verre.....	30
Figure II. 6. Agitateur magnétique t la balance analytique.....	31
Figure II. 7. Dispositif de dépôt de couches minces par spray pyrolyse ultrasonique	33
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 : rayons X émis par l'anode.....	35
Figure II.10 Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.....	36
Figure II.11 Chambre de Debye-Scherrer - Cliché de Debye-Scherrer-rapport avec une courbe $I = f(2\theta)$	37
Figure II.12 Illustration montrant β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....	38
Figure II.13. Représentation schématique d'un spectrophotomètre.....	39

Figure II.14. Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman.....	41
Figure II.15. Correspondance entre fréquence et nombre d'onde.....	42
Figure II.16. Exemple d'un spectre Raman (polypropylène).....	42
Figure II.17. Photographie du spectromètre « SANTERIA ».....	43

Liste des figures de chapitre III

Figure III.1 Spectre DRX du recuit à 450°C-2h. Film amorphe.....	46
Figure.III.2 DRX du film recuit à 500°C-2h. Formation du composite ZnO/ZnAl ₂ O ₄	47.
Figure.III.3 DRX du film ZnO/ZnAl ₂ O ₄ - recuit à 550°C-2h.....	48
Figure.III.4 DRX du film ZnO/ZnAl ₂ O ₄ - recuit à 650°C-2h.....	48
Figure III.5 Superpositions des spectres DRX des couches minces pulvérisées recuites à 450, 500, 550 et 650°C-2h.....	49
III.6. Spectre Raman du ZnO_ ZnAl ₂ O ₄ - recuit à 500°C -2h.....	52
Figure III.7. Spectre Raman du ZnO_ ZnAl ₂ O ₄ - recuit à 550°C -2h.....	52
Figure III.8. Spectre Raman du ZnO_ ZnAl ₂ O ₄ - recuit à 650°C -2h.....	53
Figure III.9. Spectre Raman du substrat de verre.....	53
Figure III.10. Spectres de transmittance (expérimentale et théorique) des couches minces ZnO/ZnAl ₂ O ₄ déposées sur des substrats de verre.....	54
Figure III.11 Variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la température de recuit.....	55
Figure III. 12 Tracés de ln (C0/C) en fonction du temps d'irradiation en présence des couches ZnO/ZnAl ₂ O ₄ recuites à (a) : 500°C, (b) : 550°C et (c) : 650°C. C0 est la concentration initiale du BM et C est la concentration après irradiation en minute...58	58
Figure III. 13 Tracés de ln (C0/C) en fonction du temps d'irradiation en présence des couches ZnO/ZnAl ₂ O ₄ recuites à (a) : 500°C, (b) : 550°C et (c) : 650°C. C0 est la concentration initiale du MO et C est la concentration après irradiation en minute...59	59
Figure III.14 Normalisation du taux de la dégradation du BM en fonction du temps d'irradiation par les différents oxydes.....	61
Figure III.14 Normalisation du taux de la dégradation du MO en fonction du temps d'irradiation par les différents oxydes.....	62
Figure III. 15 Courbe d'absorption UV-Visible de la solution du MO initiale.....	64

Liste des tableaux

Liste des tableaux de chapitre I

Tableau I. 1 Dénomination et caractéristiques des familles de spinelles.....	12
--	----

Liste des tableaux de chapitre III

Tableau III.1. Paramètres structuraux des films minces ZnO.....	50
Tableau III.2. Paramètres structuraux des films minces ZnAl ₂ O ₄	50
Tableau III.3 Energie du gap optique et de l'épaisseur des oxydes ZnO et ZnAl ₂ O ₄ dans les couches minces ZnO/ZnAl ₂ O ₄ recuites à 500, 550 et 650°C.....	55
Tableau III.4 Constantes de vitesse de dégradation du BM obtenues à partir du modèle de premier ordre.....	57
Tableau III.5 Constantes de vitesse de dégradation du MO obtenues à partir du modèle de premier ordre.....	60
Tableaux III.6 Valeurs des taux de dégradation du BM sous UV.....	60
Tableaux III.7 Valeurs des taux de dégradation du MO sous UV.....	61
Tableaux III.8 Concentrations du BM à ($\lambda = 664$ nm) après irradiation sous UV.....	62
Tableaux III.9 Concentrations du BM à ($\lambda = 464$ nm) après irradiation sous UV.....	63

Table de matières

Introduction générale	Erreur ! Signet non défini.
<i>Index des références bibliographiques :</i>	2

Chapitre I:Etude bibliographique

Introduction	Erreur ! Signet non défini.
I.1 Spinelles	Erreur ! Signet non défini.
I.1.1 Généralités	Erreur ! Signet non défini.
I.1.2 Spinelles en couches minces (revêtements).....	Erreur ! Signet non défini.
II. l'oxyde de zinc	Erreur ! Signet non défini.
II.1. Propriétés structurales de ZnO	Erreur ! Signet non défini.
II.2. Propriétés optiques du ZnO	Erreur ! Signet non défini.
II.3. Propriété chimiques et catalytiques.....	Erreur ! Signet non défini.
II.4. Applications de l'oxyde de zinc en couche mince.....	Erreur ! Signet non défini.
III. Propriétés structurales de l'aluminate de zinc $ZnAl_2O_4$. Erreur ! Signet non défini.	
III.1. Structure.....	Erreur ! Signet non défini.
III.2. Absorption optique de $ZnAl_2O_4$	Erreur ! Signet non défini.
III.3. Propriétés catalytiques de $ZnAl_2O_4$	Erreur ! Signet non défini.
III.4. Applications de $ZnAl_2O_4$	Erreur ! Signet non défini.
III.5. Mélange d'oxydes ZnO/ $ZnAl_2O_4$	Erreur ! Signet non défini.
IV. Photocatalyse.....	Erreur ! Signet non défini.
IV.1. Généralités.....	Erreur ! Signet non défini.
IV.2. Définitions.....	Erreur ! Signet non défini.
IV.3 Mécanisme	Erreur ! Signet non défini.
<i>Index des références bibliographiques :</i>	22

Chapitre II: Elaboration et techniques de caractérisation

Introduction	Erreur ! Signet non défini.
II.1 Méthodes de dépôt des couches minces	26
II.1.1 Mécanisme de croissance d'une couche mince	26
II.2 Méthode de dépôt utilisée dans ce travail	27
II.2.1 Technique de spray	27
II.2.2 Principe général du procédé spray	28
II.3 Pulvérisation	29
II.3.1 La pyrolyse	29
II.3.2 Avantages de la technique de spray pyrolyse	30
II.4 Procédures d'élaboration des couches minces	31
II.4.1. Choix du substrat de dépôt	31
II.4.2. Nettoyage des substrats	31
II.4.3 Préparation des solutions	31
II.4.4 Recuit des échantillons déposés	32
II.4.5. Dispositif expérimental	33
II.5. Techniques de caractérisation	34
II.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)	34
II.5.1.2 La loi de Bragg	34
II.5.1.3 Production des rayons X	35
II.5.1.4 Diffractomètre Bragg-Brentano	36
II.5.1.5 Chambre Debye-Scherrer	37
II.5.1.6 Détermination de la taille des cristallites	37
II.6 Spectroscopie ultraviolet/visible	38
II.6.1 Principe	38
II.6.2 Domaine spectral	39

II.7 Spectroscopie RAMAN	40
II.7.1. Principe de la spectrométrie Raman	40
<i>Index des références bibliographiques deuxième Chapitre:</i>	44

Chapitre III: Résultats et discussion

Introduction	Erreur ! Signet non défini.
III.1 L'effet de la température de recuit sur les phases cristallines - Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	Erreur ! Signet non défini.
III.2. Analyse par spectroscopie Raman	Erreur ! Signet non défini.
III.4. Dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène (BM) et du méthyl orange (MO)	Erreur ! Signet non défini.
III.4.1 Cinétique de la dégradation photocatalytique	Erreur ! Signet non défini.
III.4.2 Taux de dégradation et efficacité des photocatalyseurs	Erreur ! Signet non défini.
III.4.3 Comparaison entre orange de méthylène et bleu de méthylène ...	Erreur ! Signet non défini.
<i>Index des références bibliographique troisième Chapitre :</i>	79
Conclusion générale	81

Introduction générale

Introduction générale

L'étude de la matière sous forme de couches minces est le sujet d'un nombre croissant d'études depuis la seconde moitié du 20^{ème} siècle, en raison des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation de ces couches [1]. L'élaboration de matériaux sous la forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. Les matériaux élaborés sous la forme de couches minces possèdent en particulier des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs [2]. La recherche scientifique et le développement industriel ont ouvert les voies de la miniaturisation menant à la naissance des disciplines de la nanoscience et de la nanotechnologie. Ceci a suscité le développement des nanomatériaux et des différentes techniques de leur élaboration [3]. L'intérêt principal des nanomatériaux réside dans les propriétés physiques qui sont considérablement modifiées par rapport à celles des cristaux massifs [4].

Le stannate de zinc (ZTO) est un oxyde complexe semi-conducteur de type n à faible absorption visible, une énergie de bande interdite de 3,6 eV et la mobilité des électrons de $10\text{-}15\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ [5]. Il a une structure typique cubique spinelle inverse [2-4]. Zinc Stannate a une large application comme revêtement fonctionnel et électrode pour batteries au lithium. Zinc stannate est un candidat prometteur comme anode pour les cellules solaires sensibilisées aux colorants (DSSC), l'application de ZTO comme matériau anodique pour les cellules solaires sensibilisées à la teinture (DSSC) a attiré des recherches approfondies [6]. Il a également été utilisé comme capteur chimique et photocatalyseur [7]. Des méthodes comme la synthèse à l'état solide, le dépôt chimique de vapeur, l'évaporation thermique, la méthode hydrothermale, le meulage mécanique, la calcination à haute température et la technique du gel de sol ont été utilisées pour fabriquer le stannate de zinc [8]. La synthèse à l'état solide traditionnelle de ZTO implique la réaction entre matériau de départ ZnO et SnO₂ qui nécessite un traitement thermique prolongé à forte température de calcination supérieure à 1000°C et, dans de nombreux cas, cela provoque la perte de zinc en raison de sa forte volatilité et elle entraîne la formation de multiples produits et la dégradation des propriétés [9, 10].

Les capteurs de gaz font l'objet de recherches intenses depuis de nombreuses années. Parmi les différents types de capteurs envisagés, les capteurs à base de semi-conducteur

Introduction générale

occupent une place de choix car ils présentent des caractéristiques tout à fait intéressantes ; sensibilité élevée, faible coût et petite taille, à la suite de ces travaux, les voies de recherche se sont multipliées et une quinzaine d'années plus tard les premiers capteurs à partir d'un semi-conducteur (ZnO) ont été commercialisés [11].

L'objectif de ce travail est la synthèse par la technique de spray pyrolyse ultrasonique de films minces d'oxydes métalliques ZTO et leurs composites de bonne qualité, leur caractérisation et éventuelle application dans la détection de gaz.

Notre travail s'est effectué au niveau du **Laboratoire de Structures, Propriétés et Interaction Inter-Atomiques** » (LASPIA) de l'université Abbes LAGHROUR de Khenchela et le « **Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique** » « C.R.T.S.E » d'Alger.

Le mémoire est réparti en trois chapitres :

Le premier chapitre présente une bibliographie stannate de zinc ainsi que ses propriétés structurales, optiques, électriques, physiques, photoélectrochimiques et ses applications. Un rappel sur le principe de la détection de gaz par un oxyde métallique est consacré dans ce premier chapitre.

Le deuxième chapitre décrit en détails la procédure expérimentale lors de notre travail de master ; essentiellement une description de la méthode de synthèse des films Zn_2SnO_4 par spray pyrolyse et les techniques de caractérisation utilisées. Le chapitre expose les techniques de caractérisation employées dont la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-Visible, les spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et Raman en définissant le principe de base de leur fonctionnement.

Le troisième chapitre résume les résultats expérimentaux obtenus de l'étude des films obtenus par les différentes techniques de caractérisation avec les interprétations associées.

Index des références bibliographiques :

Introduction générale

- [1] L. Baghriche, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique ». Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri, 2015.
- [2] L. Yang, « Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu ». Thèse de Doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale, 2012.
- [3] T. Brouri, « Elaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO ». Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, 2011.
- [4] B. Hannane, « Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi conducteurs ». Mémoire de magister en physique, Université Frères Mentouri, 2007.
- [5]. T. J. Coutts, D. L Young, X Li, W. P Mulligan, X. J Wu. Vac. Sci. Technol. A 2000, 18, 2646.
- [6] L. Rongmei, D. Wei, C. Qun, G. Feng, W. Chengzhen, S.Jing and L. Qingyi, RSC Adv, 2013, 3, 2893.
- [7]. J. Zeng, M.D. Xin, K.W. Li, H. Wang, H. Yan, W.J. Zhang, J. Phys. Chem. 2008, C 112, 4159-4167.
- [8]. D. Brida, E. Fortunato, I. Ferreira, H Aguas, R Martins. J. Non-Cryst. Solids. 2002, 299, 1272–1276.
- [9]. T. Hashemi, H. M. Al-Allak, J. Illingsworth, A. W. Brinkman and J. Woods, J. Matter. SCi Lett 1990, 9, 776; I. Stanboloya, A.Toneva, V.Blaskov, D. Radev, Ya. Tsvetanova, S. Vassilev and P. Peshev, J. Alloys Compd., 2005, 391, L1; J.-W. Zhao, L.-R. Qin, and L.-D. Zhang, Solid State Commun, 2007, 141, 663.
- [10]. H. Hou, Q. Cheng, Y. Bhai and W. F. Xhang, Solid State Ionics, 2010, 181,1631.
- [11] S. Ghanem, « Elaboration et caractérisation des matériaux en couches minces d'oxydes de zinc pour applications capteurs ». Thèse de Doctorat en Science, Université de Constantine, 2015, page 1, 29.

Chapitre I

Etude Bibliographique

I.1. Stannate de zinc (Zn_2SnO_4) – ZTO

Le stannate de zinc, un semi-conducteur d'oxyde métallique multifonctionnel de formule chimique Zn_2SnO_4 , à large bande d'espace (3,6 eV), et grande mobilité des électrons ($10-15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) un important oxyde ternaire, le stannate de zinc est connu pour avoir un produit chimique élevé sensibilité, grande transparence dans la zone visible et excellente propriétés électroniques. Les stannates de zinc existent en tant que deux types d'oxydes avec différents rapports Zn/Sn ($ZnSnO_3$ et Zn_2SnO_4). Bien que Zn_2SnO_4 et $ZnSnO_3$ sont étiquetés comme stannate de zinc, ils ont différentes structures cristallographiques et rapports Zn : Sn [1].

I.2. Propriétés de zinc stannate**I.2.1. Propriétés structurales (cristallographiques)**

Le stannate de zinc (ZTO), pendant la cristallisation par réaction à l'état solide, se transforme normalement sous une forme métastable ($ZnSnO_3$) à des températures comprises entre 300 et 500 °C en orthostannate de zinc stable (Zn_2SnO_4) à des températures supérieures à 600 °C. Il est difficile d'obtenir la phase Zn_2SnO_4 pure au moyen de méthodes de synthèse à haute température comme l'évaporation thermique, le produit final étant normalement une phase mixte de $ZnSnO_3$, Zn_2SnO_4 et SnO_2 .

Le stannate de zinc métastable $ZnSnO_3$ a la structure pérovskite centrée, tandis que l'orthostannate stable Zn_2SnO_4 a la structure cubique. Les structures cristallines du stannate de zinc sont illustrées à la figure I.1.

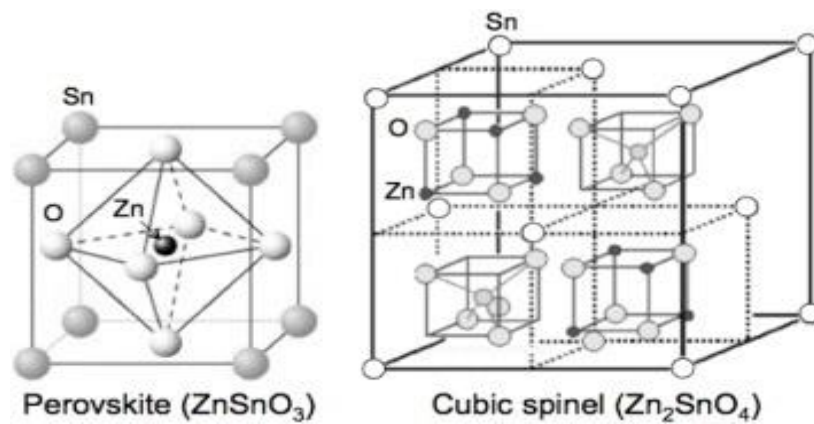


Figure I.1. Structures cristallines des stannates de zinc : structure de la pérovskite pour le métastannate de zinc (ZnSnO_3) et structure cubique du spinelle pour l'orthostannate de zinc (Zn_2SnO_4). Un seul atome de chaque élément est marqué dans les diagrammes structuraux [1].

Zn_2SnO_4 possède une structure vertébrale cubique inverse de 2-4 avec le groupe spatial de $Fd3m$. La structure inverse du ZTO est représentée par une formule BABO_4 où A est tétravalent et B est divalent.

Le stannate de zinc correspond à la forme 4-2 où Zn porte +2e charge et Sn porte +4e charge qui est écrit comme $(\text{Zn}^{2+}) [\text{Sn}^{4+}\text{Zn}^{2+}] \text{O}_4$ [2].

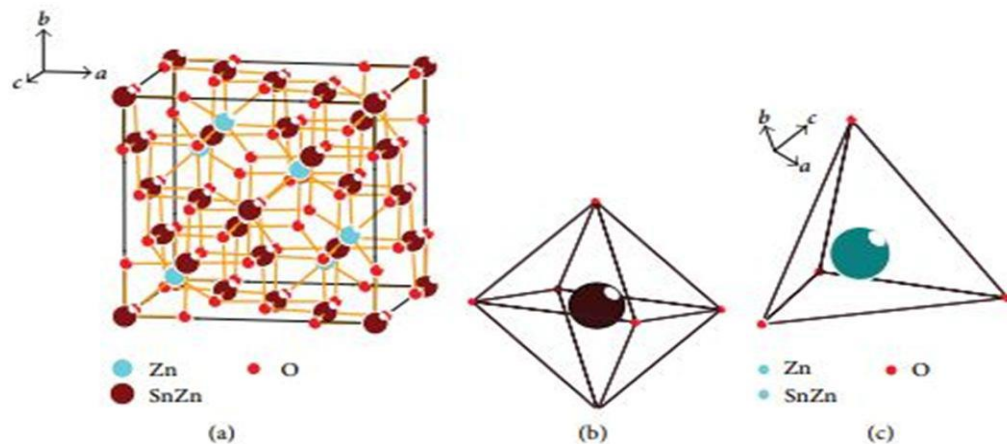


Figure I.2. (a) Représentation schématique de la structure cristalline de la colonne vertébrale inverse Zn_2SnO_4 , (b) Représentation du cation « SnZn » en Coordonnée octaèdre et (c) Représentation de l'atome de Zn en coordonné tétraédrique [3].

I.2.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du Zn_2SnO_4 sous forme de nanoparticules ou couches minces ont été étudiées en utilisant la spectroscopie UV-Vis et la photoluminescence. Le spectre d'absorption des nanoparticules Zn_2SnO_4 synthétisées par voie hydro-thermique est reporté sur la figure. I.3. L'absorption maximale a été observée à 249 nm, ce qui peut être attribué au Zn_2SnO_4 . Une forte augmentation de l'absorption de la lumière a été observée à environ 380 nm, ce qui peut être attribué à l'absorption de l'écart de bande intrinsèque. Un résultat semblable a été observé par Shi et al. [5]. Et, Il est clairement observé que les nanoparticules de Zn_2SnO_4 ont un bord d'absorption raide, ce qui indique l'absorption pertinente à l'écart de bande est ce, en raison de la transition intrinsèque des semi-conducteurs et non en raison de la transition des niveaux d'impuretés [6, 7]. En utilisant la formule de Tauc [8], l'énergie de bande d'absorption optique peut être estimée. Elle est donnée par la relation (I.1) :

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = K (h\nu - E_g) \quad (I.1)$$

Où, α est le coefficient d'absorption, $h\nu$ est l'énergie photonique, K est une constante correspondant au matériau, et n dépend de la nature de la transition dans un semi-conducteur. Pour la transition directe autorisée $n = 1/2$ et pour la transition indirecte $n = 2$. On sait que Zn_2SnO_4 est un semi-conducteur direct et donc, en traçant $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à $h\nu$, l'intervalle de la bande optique, E_g peut être déterminé. La figure I.4 montre le tracé de Tauc pour les nanoparticules de Zn_2SnO_4 synthétisées, ce qui donne la valeur de l'intervalle E_g de 3,64 eV par l'intersection de la portion linéaire extrapolée avec $(h\nu)$ l'axe des x. La valeur estimée de l'écart de bande E_g est légèrement supérieure à la valeur de l'écart de bande de Zn_2SnO_4 en vrac (3,6 eV). Cette augmentation de l'écart de bande pourrait être due au confinement quantique des nanoparticules de Zn_2SnO_4 [8, 9, 4].

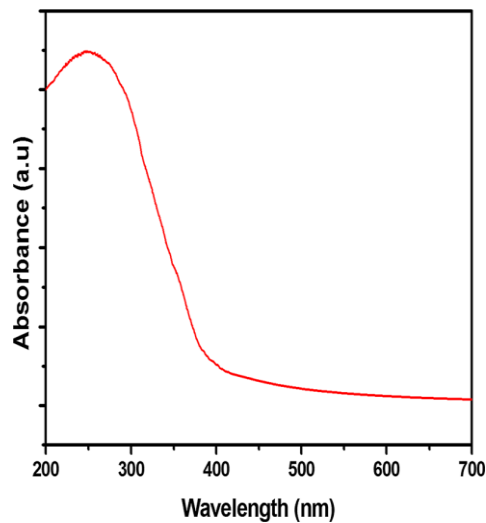


Figure I.3. Spectre d'absorption UV-Vis des nanoparticules de Zn_2SnO_4 .

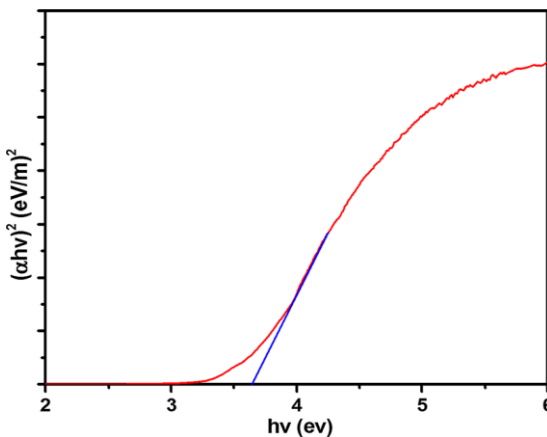


Figure I.4. Détermination de l'énergie de la bande E_g par le tracé de Tauc des nanoparticules Zn_2SnO_4 synthétisées hydro-thermiquement.

Le spectre PL des nanoparticules Zn_2SnO_4 préparées a été mesuré à la température ambiante, comme le montre la Figure I.5. À partir du spectre, un large pic d'émission vert a été observé à 498 nm. On sait que l'écart de bande de Zn_2SnO_4 massif est de 3,6 eV, de sorte que le pic d'émission à 498 nm n'est pas dû à l'écart de bande passante. Des recherches antérieures sur les nanomatériaux semi-conducteurs suggèrent que les mécanismes de PL ont toujours été attribués à d'autres centres luminescents, tels que les lacunes d'oxygène et les contraintes résiduelles pendant le progrès de croissance [10, 11].

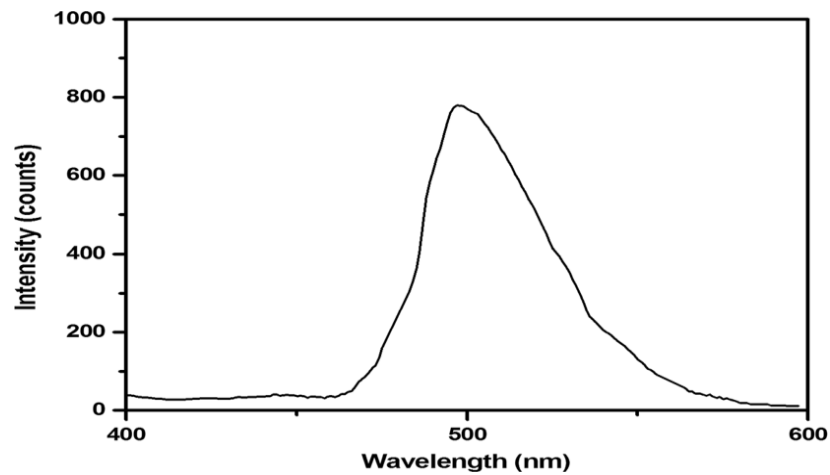


Figure I.5. Spectre de PL à température ambiante de nanoparticules Zn_2SnO_4 .

I.2.3. Propriétés électriques

Les caractérisations électriques des dispositifs uniques de nano fils Zn_2SnO_4 ont été étudiées. Il s'agit notamment de mesures de résistivité, de mobilité et de photo détection. La résistivité et la mobilité de nanofil Zn_2SnO_4 ont été mesurées à $5,6 \Omega.cm$ et $0,2 cm^2/V$, respectivement. Ces valeurs se sont avérées fortement dépendantes de la quantité de défauts, de don d'électrons et moins dépendantes de la dimension l'épaisseur des nanofils (soit la dimension des nanofils ou bien l'épaisseur des films Asma). On observe une augmentation de la résistivité lors du changement de l'atmosphère ambiante. Ce changement est causé par des états de défaut situés dans l'intervalle de bande, comme le montre la photoluminescence. Les résultats impliquent le potentiel des nanofils ZTO en tant que phototransistors et autres dispositifs photosensibles [13].

- Zn_2SnO_4 a attiré beaucoup d'attention récemment pour ses diverses excellentes propriétés optiques et électriques, telles que la mobilité élevée des électrons ($10-15cm^2 V^{-1} s^{-1}$), la conductivité électrique élevée ($\sim 10^4 S.cm^{-1}$).
- Les particules nanométriques de ZTO à grains très fins présentent des valeurs de résistivité électrique de l'ordre de $10^7 \Omega.cm$, soit neuf ordres de grandeur de plus que pour les couches minces de ZTO. Néanmoins, la porosité de ces échantillons (environ 40 % dans l'échantillon fritté) ne facilite pas la comparaison directe avec des couches minces ou des échantillons de céramique plus denses [14].

I.2.4. Propriétés physiques

Les propriétés physiques des couches minces de stannate de zinc sont présentées dans le tableau I.1. Les auteurs ont étudiés les propriétés des films de stannate de zinc et la plupart des travaux signalés se concentrent sur l'application de détection de gaz de Zn_2SnO_4 alors que les rapports sur Zn_2SnO_4 pour les applications TCO sont très limités.



Tableau I.1. Propriétés physiques des couches minces de stannate de zinc.

Propriété	Stannate de zinc	Référence
Nom minéral	Oxyde d'étain de zinc (ZTO)	[15]
Structure encristal	Cubique à faces centrées, spinelle inverse	[15]
Point de fusion [°C]	570°C	[15]
Écart de bande interdite (Eg)	3.6 eV	[15]
Indice de réfraction à la longueur d'onde 550 nm	2.1	[15]
Masse efficace des électrons	0.23me	[15]
Mobilité du hall électronique à 300 °K [cm ² /Vs]	10 ⁻¹⁵	[15]
Constantes de réseau [nm]	a =0.866	[12]
Point de fusion [°C]	1550	[12]
Densité [g.cm ⁻³]	6.42	[15]
Space group	Fd3m	[15]

I.2.5. Propriétés photo-électrochimiques

ZTO a été proposé pour les demandes comme un transparent substrat d'oxyde conducteur (TCO) pour l'électronique [25 ,26], comme électrodes pour cellules solaires sensibilisées aux colorants [16, 17] et Batteries Li⁺ les batteries [18, 24, 27]ainsi que les batteries la décomposition des molécules organiques [19, 20, 21, 23]. étude du Zn_2SnO_4 comme oxyde ternaire modèle pour relier l'optique et les propriétés électroniques avec la

composition et le cristal structure peut ouvrir la voie à des applications pratiques d'autres oxydes complexes.

Alpuche-Aviles et Wu [22] ont mesuré avec succès l'intervalle de bande photoélectrochimique pour un film de nanoparticules Zn_2SnO_4 traité à la chaleur à partir du spectre d'action des photocourants (iph) (iph en fonction de la puissance normalisée à différentes longueurs d'onde) comme le montre la figure I.6(a).

L'estimation de l'intervalle de bande optique pour un film similaire avant le traitement thermique (illustrée à la figure I.8 (a)) est également incluse à des fins de comparaison. Le substrat a été maintenu à un potentiel de $E = 0,2V$ par rapport à l'électrode normale d'hydrogène (NHE) dans 1M KCl, 1MAcO à pH 4,8. Le photocourant mesuré correspond à la transition d'un électron photoexcité de la bande de valence (VB) à la bande de conduction (CB) dans le Semi-conducteur ZTO. Les trous photogénérés (h^+) oxydent l'AcO pour éviter tout dommage au film Zn_2SnO_4 . À partir de ces mesures, les auteurs ont calculé l'écart de bande comme $E_g = 3,86 \text{ 0,08 eV}$.

Le potentiel à bande plate (E_{fb}) de la pellicule mince de nanoparticules Zn_2SnO_4 a été déterminé à l'aide du potentiel d'apparition du photocourant de la figure I.6(b) [40]. Bien que des nanoparticules de Zn_2SnO_4 de taille 25 nm aient été utilisées, elles se sont agglomérées à environ 100 nm pendant la formation du film. Les auteurs ont estimé que les particules plus grosses soutenaient la couche de charge spatiale permettant le concept de potentiel à bande plate. Les bandes n'étaient pas plates et pliées vers le haut ou vers le bas selon les conditions expérimentales. Les auteurs ont fait valoir que potentiels inférieurs à $-0,2 V$, des courants négatifs dans l'obscurité ont résulté processus Faradaic (transfert d'électrons à travers interface électrode-électrolyte) à la cathode [22]. Il s'agit compatible avec le niveau Fermi dans Zn_2SnO_4 se déplaçant d'un comportement de type dégénéré dans le trou interdit comme le Fermi le niveau de l'électrode est balayé à travers les valeurs positives dans l'échelle électrochimique (négative dans le vide à l'état solide échelle). Ici, l'apparition du photocourant correspond à la E_{fb} . L'augmentation de la pente de photocourant à environ

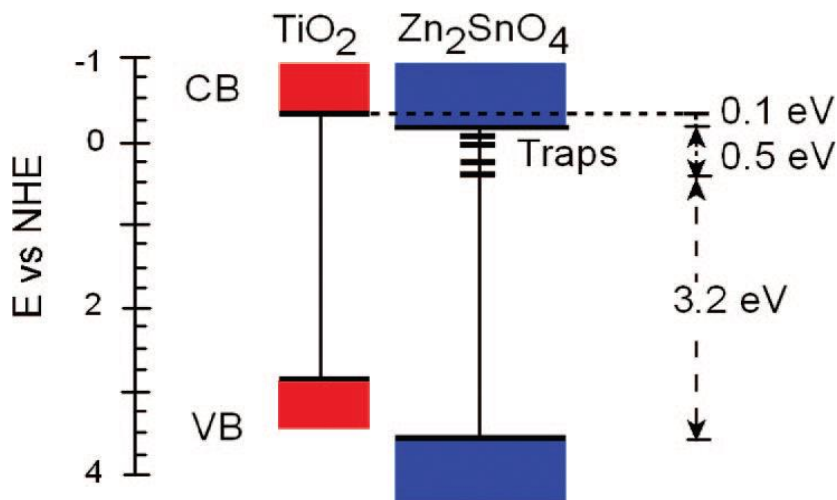


Figure I.6. Diagrammes comparatifs des bandes d'énergie de Zn_2SnO_4 ($E_g = 3,7$ eV) et de TiO_2 ($E_g = 3,2$ eV) en solution aqueuse à pH 4,8; pour simplifier, les états de surface dans TiO_2 près de la bande de conduction (CB) ne sont pas indiqués. CB est dessiné en supposant $E_F = E_{fb}E_{cb}$. (Reproduit avec la permission de [22] 2009 American Chemical Society).

On a signalé que 0,4 V (par rapport à NHE) se produisait en raison de la photooxydation de O_2 à O_2 dans la matière d'oxyde [28].

La figure I.6(c) montre l' E_{fb} des films Zn_2SnO_4 et TiO_2 comme un fonction du pH [22]. L' E_{fb} de Zn_2SnO_4 est plus positif que de TiO_2 par environ 0.1V. Les auteurs ont construit le diagramme de bande d'énergie illustré à la figure 17 valeurs d' E_{fb} et E_g pour Zn_2SnO_4 et TiO_2 . La trappe de défaut les états qui tiennent compte de l'optique et de la mesure de E_g et E_{fb} sont également inclus dans le schéma schématique.

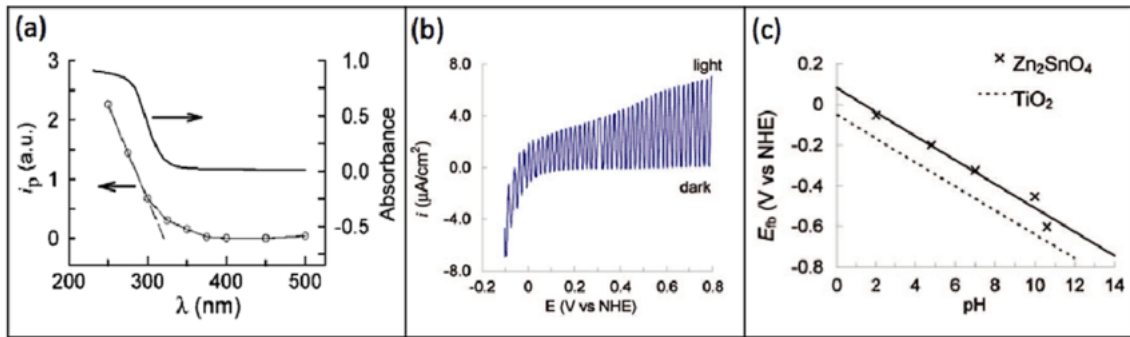


Figure I.7. (a) Spectre d'action des photocourants (i_p) de Zn_2SnO_4 après traitement thermique (O). L'interception x de la partie montante (321 nm) donne par exemple = 3,86 eV (erreur d'extrapolation 0,08 eV). À titre de comparaison, l'absorbance optique d'un film avant le traitement thermique est également incluse. (b) Photocurrent en fonction du potentiel à pH de 4,8 (1MKCl et 1MAcO⁻) = 1 mV 1, lampe Hg de 200 W, fréquence de coupe de 0,05 Hz. (c) Flat band potential (E_{fb}) for Zn_2SnO_4 nanoparticulate films. (Reproduit avec la permission de [22] 2009 American Chemical Society.)

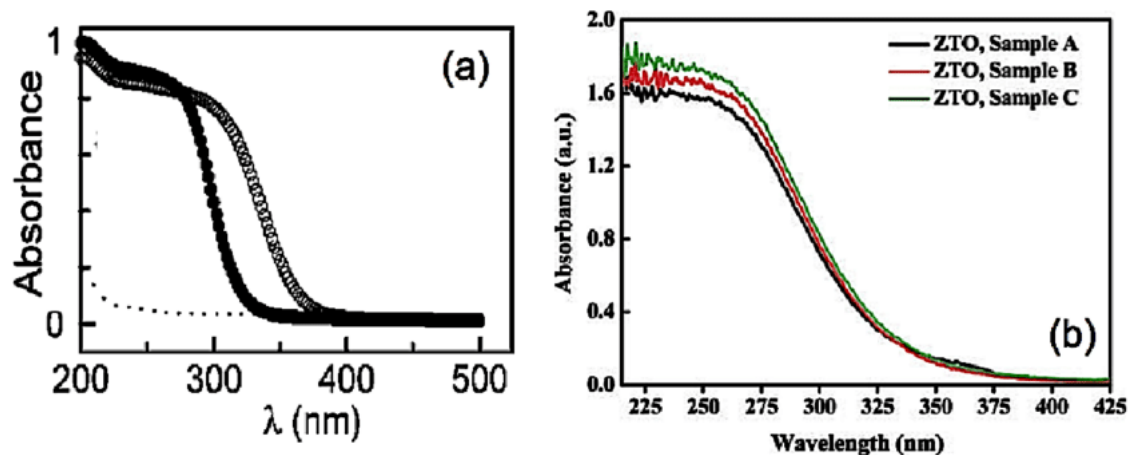


Figure I.8. Spectres d'absorption optique des (a) nanoparticules de Zn_2SnO_4 : (•) telles quelles et (o) après recuit à 500 C pendant 30 min (reproduit avec la permission de [40] 2009 American Chemical Society). (b) ZTO hydrothermale ment synthétisé à 200 C pendant 20 h (échantillon A : citrate comme additif; échantillon B : sans additif; échantillon C : CTAB comme agent tensioactif additif). (Reproduit avec la permission du [29] 2008 American Chemical Society).

II. Détection de gaz

II.1. Définition

Un capteur chimique est un dispositif qui transforme des informations chimiques, allant de la concentration d'un composant d'échantillon spécifique à l'analyse de la composition totale, en un signal analytiquement utile. L'information chimique, mentionnée ci-dessus, peut provenir d'une réaction chimique de l'échantillon analysé ou d'une propriété physique du système étudié.

Les capteurs chimiques contiennent deux unités fonctionnelles de base: une partie réceptrice et une partie transducteur.

Dans la partie réceptrice d'un capteur, l'information chimique est transformée en une forme d'énergie qui peut être mesurée par le transducteur.

La partie transducteur est un dispositif capable de transformer l'énergie qui transporte l'information chimique sur l'échantillon en un signal analytique utile. Le transducteur en tant que tel ne montre pas de sélectivité [30].

II.2. Principaux paramètres d'un capteur de gaz

Chaque capteur présente certaines propriétés et est mesuré par différentes techniques.

A. Sensibilité

La sensibilité S , est définie comme le rapport de la variation de la résistance dans le gaz d'essai $\Delta R = R_a - R_g$, à la valeur de la résistance dans l'air R_a .

Où R_g est la résistance du capteur en présence du gaz d'essai, la mesure différentielle relative est utilisée préférentiellement pour pouvoir comparer les sensibilités de capteurs (comme la réponse des capteurs de gaz est généralement non linéaire, la sensibilité n'est pas constante) est donnée par :

$$S = \frac{\Delta R}{R_a} = \frac{|R_a - R_g|}{R_a} \quad (1.2)$$

La sensibilité est aussi définie par la formule $S = (R_0 - R_{gS}) / R_{gS}$, où R_0 est la résistance du capteur avant de faire passer le gaz et R_{gS} est après le passage du gaz et l'atteinte de la valeur de saturation. D'autres ont défini cela par la mesure relative $S = R_a / R_g$, où R_a et R_g expriment la résistance du capteur dans l'air et dans la détection de gaz [32].

A. Sélectivité

En général, la sélectivité d'un matériau de capteur de gaz signifie la détection chimio sensible préférentielle pour un gaz particulier en présence d'un autre gaz dans des conditions de fonctionnement similaires.

$$\text{Sélectivité} = \frac{\text{Sensibilité du capteur vis-à-vis du gaz d'interface } (S_i)}{\text{Sensibilité du capteur vis-à-vis du gaz cible } (S_g)} \quad (I.3)$$

B. Stabilité et recyclabilité

La stabilité du matériau du capteur se réfère à sa capacité à maintenir ses propriétés de détection à plusieurs reprises et même pendant de longues durées [33].

C. Temps de réponse et de recouvrement

Lorsqu'un gaz est exposé au capteur, le temps de réponse est généralement défini comme un temps où le signal du capteur de gaz atteint 90% du signal maximum.

Le temps pendant lequel le signal d'un capteur de gaz tombe à 10% de la ligne de base après le retrait du gaz est défini comme le temps de recouvrement du capteur (figure I.9).

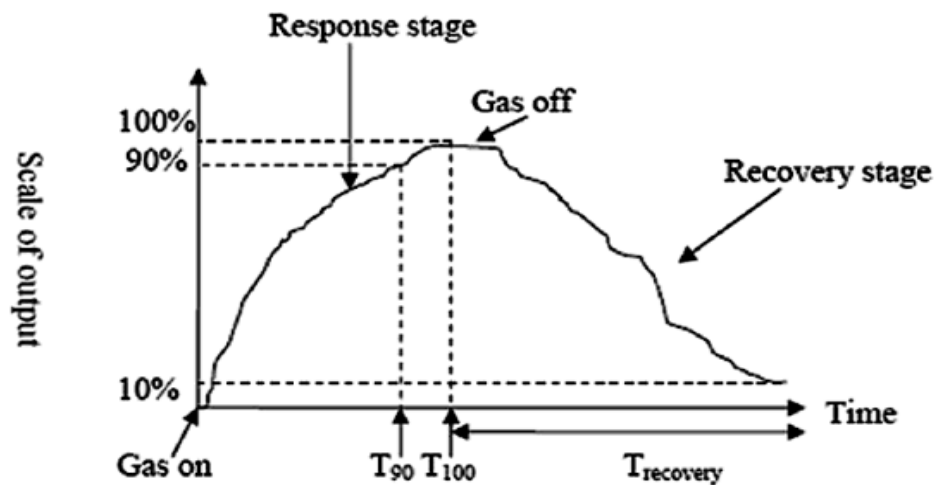


Figure I.9. Temps de réponse et de recouvrement du capteur de gaz.

A. Respectabilité

La respectabilité est définie comme la capacité d'un capteur à répéter les mesures de concentrations de gaz lorsque la même mesure est appliquée de manière consécutive dans les mêmes conditions [31].

II.3. Classification des méthodes de détection de gaz

La technologie de détection est basée sur les propriétés physiques des matériaux de détection et les altérations de ces propriétés lorsqu'elles sont exposées aux gaz. Certaines des propriétés physiques qui ont été largement étudiées sont les propriétés électriques, optiques, calorimétriques et acoustiques. Le tableau I.2 donne une liste de ces méthodes avec leurs avantages, inconvénients et applications.

Tableau I.2. Résumé des méthodes de détection de gaz - leurs avantages, inconvénients et applications [34].

Matériaux	Avantages	Désavantages	Gaz cibles et champs d'application
Oxyde métallique semi-conducteur	À bas prix Temps de réponse court Gaz cible - large gamme Longue durée de vie	Faible sensibilité et sélectivité Sensible à l'environnement Facteurs Consommation d'énergie élevée	Applications industrielles et utilisation civile
Polymère	Haute sensibilité Temps de réponse court Faible coût de fabrication Simple, portable structure (Batterie faible consommation)	Instable sur de longues périodes Irréversibilité Mauvaise sélectivité	Surveillance de l'air intérieur Lieu de stockage des produits synthétiques (peintures, cire ou combustibles) Les lieux de travail, à savoir. industries chimiques
Nanotubes de carbone	Ultra-sensible Haut adsorbant capacité Grande surface Temps de réponse rapide Faible poids	Difficultés de fabrication et de respectabilité Coût élevé	Détection de la décharge partielle (PD)
Matériau absorbant l'humidité	À bas prix Faible poids Haute sélectivité pour la vapeur d'eau	Vulnérable à la friction Potentiel irréversible d'humidité élevée	Surveillance de l'humidité
	Haute sensibilité, sélectivité et stabilité	Difficulté à la miniaturisation	Surveillance de la qualité de l'air

Méthodes optiques	longue durée de vie insensible au changement environnemental	coût élevé	Systèmes de détection de fuites de gaz Applications de marché haut de gamme
Méthodes calorimétriques	Stable à température ambiante. à bas prix sensibilité au niveau de ppt pour la détection industrielle	Risque d'empoisonnement et d'explosion du catalyseur Les déficiences intrinsèques de la sélectivité	Gaz combustibles dans l'environnement industriel Plantes pétrochimiques Tunnels de mine Cuisines
Chromatographie des gaz	Excellente séparation haute sensibilité	Coût élevé Difficulté de miniaturisation pour les applications portables.	Analyse de laboratoire typique
Méthodes acoustiques	Longue durée de vie Pas de pollution secondaire	Faible sensibilité Sensible à l'environnement	Composants des réseaux de capteurs sans fil

II.4. Performance de détection des nanostructures Zn_2SnO_4

Dans les littératures rapportées, la sensibilité des nanostructures ZTO a été évaluée pour différents gaz cibles tels que le gaz de pétrole liquéfié (GPL), l'éthanol, la n-butylamine ($C_4H_9NH_2$), le H_2S , le CO, le NO_2 et le NO. La morphologie des nanostructures utilisées pour la détection comprenait des nanofils, des nanotiges, des nanostructures hiérarchiques, des nanofibres, des nanoparticules et des films minces. La sensibilité, la température de détection optimale, le temps de réponse et le temps de récupération ont été considérés pour évaluer la performance de détection.

Le rendement des nanocomposites ZTO a été évalué pour le gaz GPL et la réponse à la concentration de 250 ppm a été de 2,5 à 375 °C (Singh et coll., 2010). On a également observé que la réponse avait tendance à diminuer de 2,5 à 1 avec une augmentation de la température de recuit de 400 à 800 °C. Ils ont expliqué que ce comportement était attribuable au recuit qui avait favorisé la croissance du grain et entraîné une diminution de la sensibilité du capteur. La récupération lente a été décrite par les réactions de surface lentes d'adsorption, de dissociation et d'ionisation de l'oxygène. On a constaté qu'avec une augmentation de la température, le temps de récupération diminuait. Sivapunniam et al.(2011) a tenté d'améliorer les performances de détection du capteur vers le GPL en modifiant la surface des nanotiges ZnO à l'aide de microcubes ZTO. Ils ont observé une réponse élevée de 63 % pour 3000 ppm de GPL à 250 °C par rapport au capteur avec nanorod ZnO pur (59 %).

L'amélioration de la réponse a été attribuée à la composition chimique et à la morphologie cristalline de la ZTO qui offre des sites actifs améliorés pour la réaction des molécules de GPL avec l'oxygène adsorbé. L'orientation et la morphologie des cristaux sont les principaux facteurs influençant les processus d'adsorption et de désorption. Le rapport des atomes de bord et d'angle augmentait à mesure que la taille du domaine cristallin diminuait, tandis que la topologie de surface devenait de plus en plus rugueuse. Les distributions de la taille des cristaux permettent d'adapter l'interaction et l'adsorption des molécules de gaz sur les surfaces exposées des structures cubiques de ZTO sur les nanotiges de ZnO. Par conséquent, le rendement du capteur a été augmenté pour le gaz GPL.

- D'après l'examen de la documentation publiée, on peut supposer que des capteurs basés sur les nanostructures Zn_2SnO_4 ont été mis au point avec un succès raisonnable pour détecter une gamme de gaz, y compris le $C_4H_9NH_2$, le GPL, le C_2H_5OH , le H_2S , le NO_2 , le CO et le NO. Cependant, la sensibilité et la sélectivité ont été améliorées par des modifications morphologiques. La sensibilité des structures hiérarchiques a été renforcée par l'augmentation de la surface. En outre, la préparation de la nanofibre Zn_2SnO_4 améliore également la sensibilité des capteurs en augmentant les pores dans sa structure. Les délais de réponse et de rétablissement ont rarement été rapportés dans la littérature. Un résumé des performances des capteurs nanostructurés Zn_2SnO_4 est présenté dans le tableau I.3 [15].

Tableau I.3. Résumé des propriétés de détection des gaz des nanostructures Zn_2SnO_4 .

Gaz testé	Morphologie	Détection température (°C)	Détection concentration (ppm)	Type de capteur	Température optimale (°C)	Référence
n-butylamine	Structure hiérarchique de type cube ZTO	350	25-400	Tube	-	Jiang <i>et al.</i> 2012
LPG	micro cubes zto sur nanorods zno	250	2500-3000	FILM	-	Sivapunniam <i>et al.</i> 2011
	ztocomposite	375	-	FILM	-	Singh <i>et al.</i> 2010
	ztonanoparticules	400	50-500	FILM	-	Devi&Hamoon, 2012
Ethanol	nano fils zto en zigzag	-	10-20	TUBE		Chen <i>et al.</i> 2011
		128	10-100	TUBE	128	Chen <i>et al.</i> 2011

	fleurcommena nostructures zto					
	nanoparticules ztoquasi- cubiques	325	30-600	TUBE	325	Jiang <i>et al.</i> 2011
	zto -sno2 nano composites	300	25-500	TUBE	300	Lu & Tang, 2005
	ztonanofibre	450	1-100		-	Choi <i>et al.</i> 2011
	fleurhiérarchiq ue 3d		5-100			Chen <i>et al.</i> 2015
	structure de type sn/ztopolliwog	240	25-600	TUBE	240	Han <i>et al.</i> 2013

gaz testé	morphologie	réponse au gaz			temps de réponse	temps de récupération	référence
		sensib- ilites	concent rations (ppm)	tempér ature (°c)			
n-butylamine	structure hiérarchique de type cube ZTO				-	-	Jiang <i>et al.</i> 2012
LPG	micro cubes ZTO sur nanorodsZnO	102.2 ^A	400	350	-	-	Sivapunniyam <i>et al.</i> 2011
	ZTOcomposite	0.63 ^D	3000	250	-	-	Singh <i>et al.</i> 2010
	ZTONanopartic ules	2.5 ^E	250	375	-	-	Devi&Hamoon, 2012
Ethanol	nano filsZTO enzigzag	0.65	100	400	7s	8s	Chen <i>et al.</i> 2011
	fleurcommenan ostructures ZTO	12 ^A	50	-	-	-	Chen <i>et al.</i> 2011
	nanoparticules ztoquasi- cubiques	8 ^A	20	128	-	-	Lu & Tang, 2005
	zoo -sno2 nano composites	94.3 ^A	600	325	-	-	Lu & Tang, 2005
	ztonanofiber	0.85 ^D	500	300			Chen <i>et al.</i> 2011
	fleurhiérarchiqu e 3d	300 ^A	100	450	9s	7s	Chen <i>et al.</i> 2015
	structure de type sn/ztopolliwog	30.8 ^A	50	380	-	-	Han <i>et al.</i> 2013

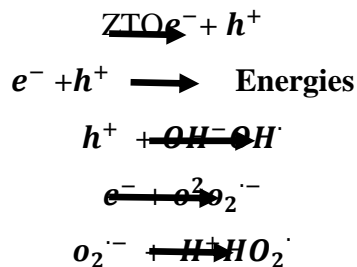
$A = (R_a/R_g)$, $B = (R_g - R_a)/R_a$, $C = (R_g/R_a)$, $D = (R_a - R_g)/R_a$, $E = (G - G_o)/G_o$, où, R_a - résistance dans l'environnement ambiant, R_g - résistance dans l'environnement gazeux d'essai, G - conductance du capteur dans le gaz d'essai, et G_o - conductance du capteur dans l'air.

III. Applications du stannate de zinc

II.1. Principales applications

Le stannate de zinc sous sa forme spinelle classique a une bande interdite de 3,60 eV. Le Zn_2SnO_4 est un oxyde semi-conducteur de type n connu pour son activité photo catalytique, la détection sélective de gaz et comme matériau d'anode pour les batteries ions-Li et les cellules solaires à colorant.

➤ **Photocatalyse :** Le mécanisme général de la photo catalyse met principalement en jeu des processus électroniques qui se produisent à la surface du Zn_2SnO_4 . L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite de Zn_2SnO_4 a pour effet d'induire le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. La formation de cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives, un électron dans la bande de conduction et un trou dans la bande de valence. Si ces paires électron/trou migrent à la surface des nanocristallines de Zn_2SnO_4 avant recombinaison, elles génèrent en présence d'eau des radicaux réactifs comme OH^\cdot , $O_2^{\cdot -}$, HO_2^\cdot , qui participent à l'oxydation de molécules organiques, le mécanisme général pouvant être résumé de la façon suivante:



$(OH^\cdot, O_2^{\cdot -}, HO_2^\cdot) + \text{Molécule organique} \longrightarrow \text{produits de dégradation}$

L'utilisation de Zn_2SnO_4 comme photo catalyseur pour décomposer différents colorants Organiques a été rapportée dans la bibliographie. Ainsi, Lou et al. [35]. Ont étudié la Dégradation de trois types de colorants hydrosolubles sous irradiation à 365 nm: K-NR (bleu), B-RN (bleu turquoise) et B-GFF (noir) en présence de nanoparticules de Zn_2SnO_4 . Pour une quantité de poudre de 40 mg.L^{-1} De solution de colorant, la décomposition est presque de 100 % pour le colorant K-NR en environ 1 h, alors que pour les colorants B-RN et B-GFF le temps est environ de 2 h. La décomposition du colorant azoïque méthyle orange

(MO) sur Zn_2SnO_4 a été également réalisée avec succès par Fu et al. [36]. Par ailleurs, des nanoparticules de Zn_2SnO_4 ont permis de dégrader le bleu de méthylène avec une cinétique plus rapide que celle mesurée dans les mêmes conditions avec le standard commercial, la poudre de TiO_2 P25 (Degussa) [37]. Enfin, l'activité photocatalytique de Zn_2SnO_4 a été évaluée par la dégradation du colorant azoïque Direct Black 38 dans une solution aqueuse. Le taux de dégradation était comparable à celui mesuré dans les mêmes conditions avec des nanoparticules P25, le matériau de référence en photo catalyse [38]. Tous ces exemples démontrent clairement l'efficacité photo catalytique de Zn_2SnO_4 .

➤ **Capteur de gaz :** Comme mentionné précédemment, le dioxyde d'étain est le principal matériau actif pour la détection de différents gaz toxiques, de produits inflammables ou de gaz liquéfiés, [39] l'introduction de dopants (Ag, Pt, Pd) permettant d'augmenter la sélectivité [40], Une autre possibilité est d'ajouter du Zn_2SnO_4 à cet oxyde semi-conducteur. Par exemple, Moon et coll. [41], ont rapporté la détection sélective de CO dans un mélange CO/ H_2 en utilisant le nano composite $SnO_2-Zn_2SnO_4$. L'addition de 1 % de Zn_2SnO_4 dans du SnO_2 dopé avec de l'oxyde de cuivre (CuO) a amélioré la sensibilité au CO à basse température (270 °C) et à H_2 à plus haute température (340 °C).

II.2.Applications photovoltaïques

Le stannate de zinc étant un semi-conducteur large bande avec une conductivité élevée (Mobilité des électrons de $10 - 15 cm^2 . v^{-1} . s^{-1}$) et une faible absorption dans le visible, il possède toutes les qualités requises pour être utilisé comme matériau de photo anode dans les DSCs.

Les principales performances des DSCs à base de différents types de nanoparticules de Zn_2SnO_4 sont rassemblées dans le Tableau I.3.

Tableau I.3. Rendement de photo conversion pour des cellules à base de Zn_2SnO_4 sous illumination AM1.5 à 100 mW.cm^{-2} .

Type NPs de Zn_2SnO_4	Colorant	$V_{co}(V)$	$J_{cc}(mA.cm^{-2})$	FF (%)	η (%)	Réf.
NPs	N719	0,63	9,1	65	3,7	[42]
	N719	0,68	5,5	67	2,5	[43]
	D102	0,68	3,9	68	1,8	[43]
	D131	0,62	6,9	71	3,1	[43]
	D131+N719	0,64	8,2	68	3,6	[43]
NPs_ultrafine	N719	0,68	9,2	75	4,7	[44]
Octaèdre	N719	0,59	2,8	65	1,1	[44]
Nano feuillet/micro-octaèdre	N719	0,58	7,2	73	3,1	[44]
NPs/ micro- octaèdre	N719	0,52	4,4	69	1,7	[44]
AtactiqueNPs	N719	0,51	2,9	69	1,0	[44]
Nanofil	N719	0,74	7,1	53	2,8	[45]

D'une manière générale, les rendements de photo conversion ont peu évolué depuis 2007 où une efficacité d'environ 3,7 % avait été rapportée par Tan et al.[40].

Il apparait que le meilleur rendement (4,7 %) a été obtenu pour des cellules à base de nanoparticules de Zn_2SnO_4 de très petites tailles (cristallites de 8 nm) [44], ce rendement maximum étant plus élevé que celui décrit pour SnO_2 pur (3 - 3,2 %). Des études plus poussées sur ces systèmes ont été menées par Villarreal et al. [46]. L'efficacité des cellules utilisant des nanoparticules de Zn_2SnO_4 a été comparée à celles à base de TiO_2 , en utilisant le colorant N719 et un électrolyte contenant LiI (0,7 M), I₂ (0,05 M) dans le 3-méthoxypropionitrile.

Dans des conditions similaires, les cellules à base de Zn_2SnO_4 ont montré une plus grande tension de circuit ouvert, mais une efficacité globale plus faible.

L'étude du temps de transport et de la durée de vie des électrons photo injectés dans la couche poreuse de Zn_2SnO_4 a révélé que la longueur de diffusion des électrons est similaire pour les deux oxydes, ce qui valide l'utilisation de Zn_2SnO_4 comme collecteur des électrons dans les DSCs. Les plus faibles rendements observés avec Zn_2SnO_4 seraient liés à une trop

grande proximité de la L.U.M.O du N719 avec le bas de la bande de conduction de Zn_2SnO_4 ce qui diminuerait les vitesses d'injection des électrons dans la bande de conduction de Zn_2SnO_4 . Une amélioration des rendements nécessite donc l'utilisation d'un colorant avec une énergie de la L.U.M.O supérieure à celle de N719.

Des colorants organiques de la famille des indolines tels que le D131 et le D102 ont donc été testés et les performances obtenues comparées à celles des cellules mettant en jeu le N719. Le colorant D131 a conduit à une efficacité de 3,1 %, plus élevée que celle du D102, i.e. 1,8 %. Cela serait dû au fait que le colorant D131 présente un potentiel d'oxydation plus positif, ce qui favorise la régénération du colorant et évite la recombinaison des charges entre la molécule de colorant oxydé et les électrons injectés dans Zn_2SnO_4 . D'autre part, l'efficacité de la cellule sensibilisée par D131 est plus grande que celle mesurée avec le N719 comme sensibilisateur, ce phénomène pouvant être lié au coefficient d'extinction molaire plus élevé du D131 ce qui favoriserait la collecte de l'énergie solaire. En outre, l'efficacité a été améliorée de manière significative avec un mélange de D131 et N719, le rendement a alors atteint une valeur de 3,6 %. A ce jour, peu d'études concernent donc Zn_2SnO_4 comme matériau d'anode dans les cellules hybrides à colorant malgré les résultats encourageants rappelés ci-dessus. Des efforts de développement de nouvelles structures de Zn_2SnO_4 et de nouveaux colorants plus adaptés au Zn_2SnO_4 pourraient permettre d'augmenter les rendements de conversion énergétique des cellules à colorant à base de Zn_2SnO_4 .

Index des références bibliographiques :**Premier Chapitre**

- [1] <https://doi.org/10.1088/1468-6996/12/1/013004>
- [2] Zhen Chen, Xinhua Cao, and Change Hub, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115 (13), 5522–5529.
- [3] K. Jeyadheepan and C. Sanjeeviraja, *Journal of Chemistry*, Volume 2014, Article ID 2405918
- [4] P.K. Stoimenov, R.L. Klinger, G.L. Marchin, K.J. Klabunde, *Langmuir* 18, 6679 (2002)
- [5] L. Shi, Y. Dai, *J. Mater. Chem. A* 1, 12981 (2013)
- [6] M. Najam Khan, M. Al-Hinai, A. Al-Hinai, J. Dutta, *Ceram. Int.* 40, 8743 (2014)
- [7] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* 15, 627 (1966)
- [8] T.J. Coutts, D.L. Young, X. Li, W.P. Mulligan, X. Wu, *J. Vac.Sci. Technol. A Vac. Surf. Films* 18, 2646 (2000)
- [9] X. Fu, X. Wang, J. Long, Z. Ding, T. Yan, G. Zhang, Z. Zhang, H. Lin, X. Fu, *J. Solid State Chem.* 182, 517 (2009)
- [10] J.X. Wang, S.S. Xie, Y. Gao, X.Q. Yan, D.F. Liu, H.J. Yuan, Z.P. Zhou, L. Song, L.F. Liu, W.Y. Zhou, G. Wang, *J. Cryst. Growth* 267, 177 (2004)
- [11] Z. Fu, H.K. Yang, B.K. Moon, B.C. Choi, J.H. Jeong, *Curr. Appl. Phys.* 9, 1360 (2009)
- [12] Table 2.1: Overview of the physical properties of the zinc and tin based oxides (Batzill & Diebold, 2005; Ellmer, 2001)
- [13] Physical and Electrical Properties of Single Zn₂SnO₄ Nanowires, [Electrochemical and Solid-State Letters](#) 14(1):K5, January 2011, DOI: [10.1149/1.3505875](https://doi.org/10.1149/1.3505875)
- [14] D. RUIZ-LEÓN^a, *R. E. AVILA^b, C. J. VENEGAS^a, **SYNTHESIS AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF ZINC STANNATE (ZTO) PREPARED BY HYDROTHERMAL METHOD**, a) *Chemistry Materials Department, Universidad de Santiago de Chile, Av. Libertador Bernardo O'Higgins n° 3363, Santiago, Chile.* b) *Personal Dosimetry Section, Chilean Nuclear Energy Commission, Santiago, Chile*
- [15] 21 Tharsika Thabothanayakam, *Synthesis And Characterization Of Zinc Oxide And Tin Oxide Based Nanostructures For Gas Sensing Applications*, Thesis Submitted In

Fulfilment Of The Requirements For The Degree Of Doctor Of Philosophy Faculty Of Engineering, University Of Malaya, Kuala Lumpur, 2015

- [16] Lana-Villarreal T, Boschloo G and Hagfeldt A 2007 *J. Phys. Chem. C* 111 5549.
- [17] Tan B, Toman E, Li Y and Wu Y 2007 *J. Am. Chem. Soc.* 129 4162
- [18] Rong A, Gao X P, Li G R, Yan T Y, Zhu H Y, Qu J Q and Song D Y 2006 *J. Phys. Chem. B* 110 14754
- [19] Fu X, Wang X, Long J, Ding Z, Yan T, Zhang G, Zhang Z and Lin H 2009 *J. Solid State Chem.* 182 517
- [20] Lou X, Jia X, Xu J, Liu S and Gao Q 2006 *Mater. Sci. Eng. A* 432 221
- [21] Zeng J, Xin M, Li K, Wang H, Yan H and Zhang W 2008 *J. Phys. Chem. C* 112 4159
- [22] Alpuche-Aviles M A and Wu Y 2009 *J. Am. Chem. Soc.* 131 3216
- [23] Foletto E L, Jahn S L and De Fatima Peralta Muniz Moreira R 2009 *J. Appl. Electrochem.* 40 59
- [24]] Zhu X J, Geng L M, Zhang F Q, Liu Y X and Cheng L B 2009 *J. Power Sources* 189 828
- [25]] Satoh K, Kakehi Y, Okamoto A, Murakami S, Uratani F and Yotsuya T 2005 *Japan. J. Appl. Phys.* 44 L34
- [26]] Enoki H, Nakayama T and Echigoya J 1992 *Phys. Status Solidi a* 129 181
- [27] Belliard F, Connor P A and Irvine J T S 2000 *Solid State Ion.* 135 163
- [28] Scaife D E 1980 *Sol. Energy* 25 41.
- [29] Zeng J, Xin M, Li K, Wang H, Yan H and Zhang W 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 4159
- [30]] ADAM HULANICKI¹, STANISEAW GEAB and FOLKE INGMAN²
CHEMICAL SENSORS DEFINITIONS AND CLASSIFICATION
Pure & Appl. Chem., Vol. 63, No. 9, pp. 1247-1250, 1991. Printed in Great Britain
- [31]] Materials Science and engineering : Concepts, Methodologies, Tools, and Applications
- [32]] G. Erna, METAL OXIDE NANOSTRUCTURES AS GAS SENSING DEVICES
- [33]] Rajesh Kumar • O. Al-Rosary • Garish Kumar • Ahmad Muar, Zinc Oxide Nanostructures for NO₂ Gas–Sensor Applications: A Review Received: 1 November 2014 / Accepted: 20 November 2014 / Published online: 16 December 2014, _ the Author(s) 2014. This article is published with open access at Springerlink.com

- [34] Pethkar Padmashri A.1 and Pethkar Aniroodha V.*2, NANOPARTICLE FILMS FOR GAS SENSING APPLICATIONS: GREENER APPROACHES, Vol. 9 No. 01, July-September 2014
- [35] X. Lou, X. Jia, J. Xu, S. Liu, Q. Gao, *Mater. Sci. Eng. A* 2006, 432, 221.
- [36] X. Fu, X. Wang, J. Long, Z. Ding, T. Yan, G. Zhang, Z. Zhang, H. Lin, *J. Solid State Chem.* 2009, 182, 517.
- [37] J. Zeng, M. Xin, K. Li, H. Wang, H. Yan, W. Zhang *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 4159.
- [38] E. L. Foletto, S. L. Jahn, F. Muniz, R. Moreira *J. Appl. Electrochem.* 2009, 40, 59.
- [39] M. W. Ahn, K. S. Park, J. H. Heo, D. W. Kim, K. J. Choi, J. G. Park, *Sens. Actuators B: Chem.* 2009, 138, 168.
- [40] M. Zhang, C. Hu, H. Liu, Y. Xiong, Z. Zhang, *Sens. Actuators B: Chem.* 2009, 136, 128.
- [41] W. J. Moon, J. H. Yu, G. M. Cho, *Sens. Actuators B: Chem.* 2001, 80, 21.
- [42] B. Tan, E. Toman, Y. Li, Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 4162.
- [43] L. Huang, L. Jiang, M. Wei, *Electrochem. Commun.* 2010, 12, 319.
- [44] D. W. Kim, S. S. Shin, I. S. Cho, S. Lee, D. H. Kim, C. W. Lee, H. S. Jung, K. S. Hong, *Nanoscale* 2012, 4, 557.
- [45] J. Chen, L. Lu, W. Wang, *J. Phys. Chem. C* 2012, 20, 10841.
- [46] T. L. Villarreal, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 5549.

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

Le dépôt de couche mince désigne des techniques qui permettent de déposer une couche mince de matériau sur un substrat ou sur des couches déposées antérieurement, sous formes de nanocristaux, figure II.1.

- ✓ Méthodes physiques PVD (Physical Vapor Deposition)
- ✓ Méthodes chimiques CVD (Chemical Vapor Deposition)

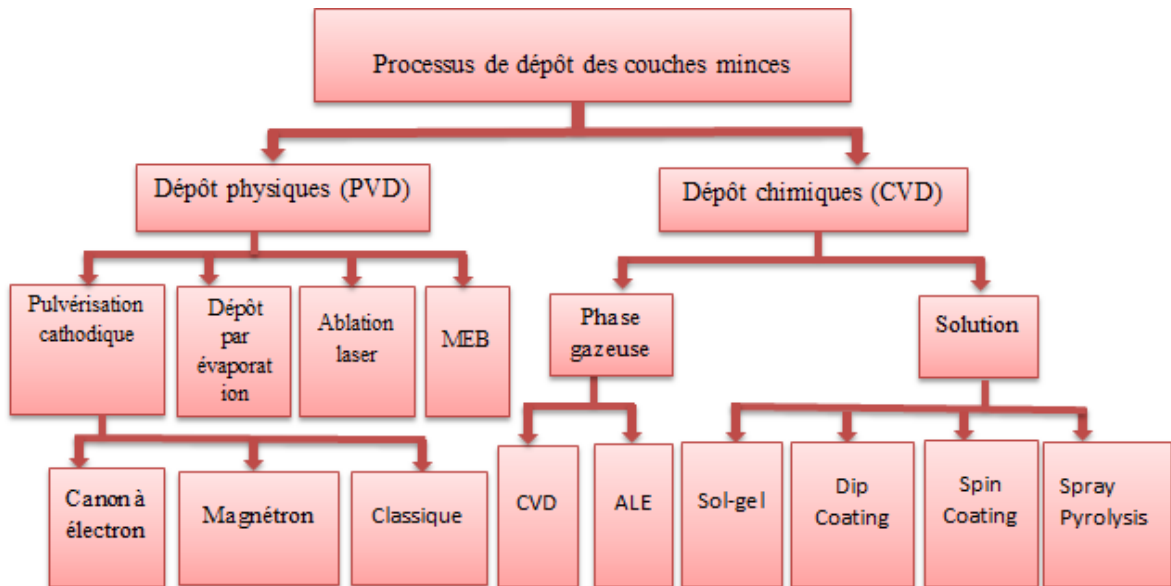


Figure II.1. Techniques de dépôt des couches minces.

II.1.1 Mécanisme de croissance d'une couche mince

Les couches minces sont déposées en trois étapes

- Production des particules moléculaires ioniques à déposer
- Le transport de ces espèces vers le substrat
- La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide,

les étapes sont souvent : la nucléation et la coalescence [1].

- a) **Nucléation** : la liaison des particules pour former un petit granule. Ce mécanisme réduit le nombre et la masse de particules dans le système tout en augmentant le nombre et la masse de granulés.
- b) **Coalescence** : deux granules entrent en collision pour former un granule. Après la collision, les deux granules forment un intermédiaire en forme d'haltère. La collision ne réussit que si les forces nettes sur l'intermédiaire suffisent à retenir le nouveau granule formé ensemble. La coalescence réduit le nombre total de granules mais aucun effet sur leur masse totale (Figure II.2) [2].

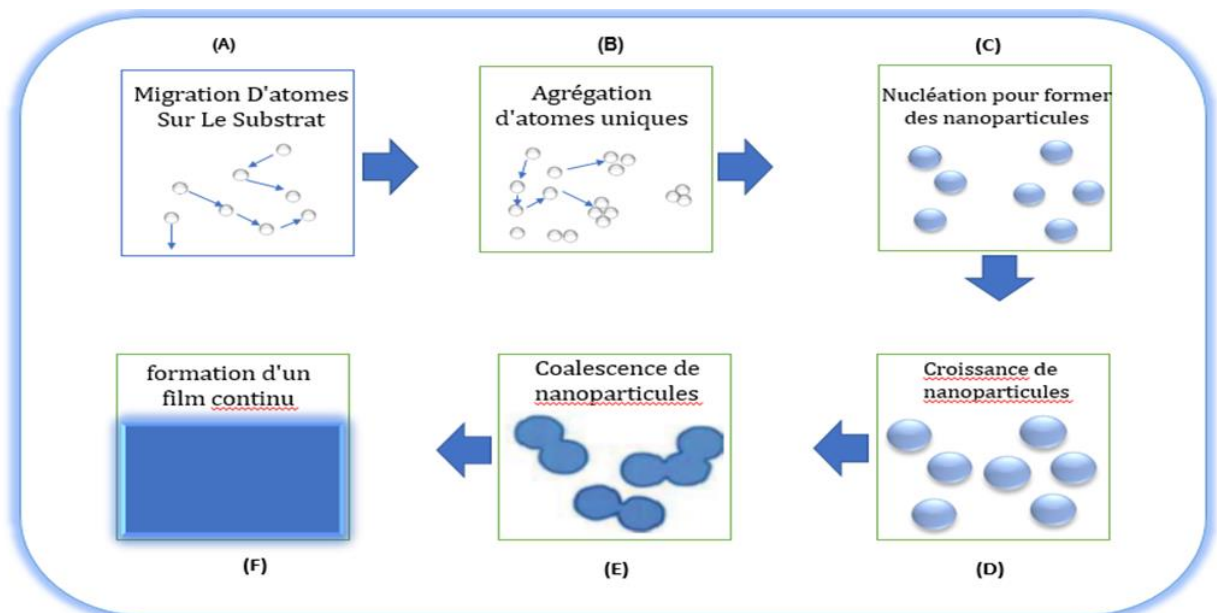


Figure II.2. Mécanismes de croissance d'une couche mince.

II.2 Méthode de dépôt utilisée dans ce travail

II.2.1. Technique de spray

La technique "spray" a été proposée pour la première fois par Chamberlin et Skarman en 1963. Elle fut utilisée avec succès pour le dépôt de films de CdS. Elle a, ensuite, été adaptée pour l'élaboration de plusieurs matériaux tels que (Cd, Zn) Sn, CuInS₂, FeS₂... ainsi que pour l'obtention de films minces d'oxydes transparents et conducteurs (SnO₂, ZnO, ...). "Spray pyrolyse" est le nom le plus courant donné à cette technique [3].

Spray : est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur. La pyrolyse a diverses définitions « 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 tous autres oxydants une dégradation des produits chimiques à des plus petites molécules volatiles » [4].

II.2.2. Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé, voir figure II.3. 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 (est une unité de mesure de la pression). Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs [5].

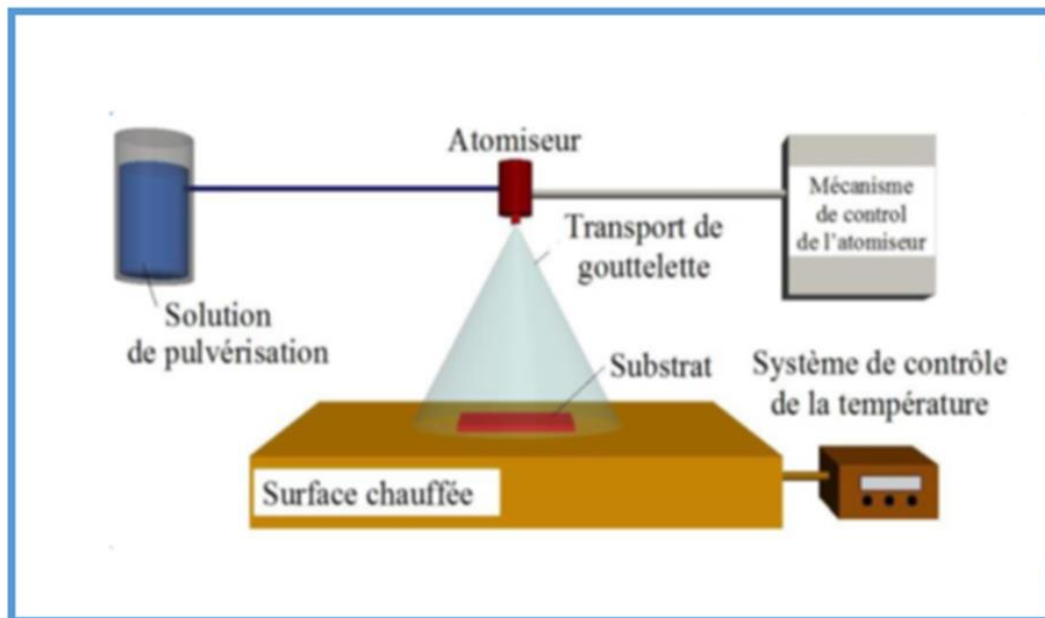


Figure II.3. Procédé de dépôt de spray pyrolyse.

II.3. Pulvérisation

Deux méthodes sont généralement utilisées pour pulvériser la solution contenant le matériau source : la pulvérisation pneumatique et la pulvérisation ultrasonore. Dans ce travail, on a utilisé la méthode de la pulvérisation ultrasonique.

- ✓ **pulvérisation ultrasonique** : La production du pyrolyse est réalisée par les ultrasons.
- ✓ **pulvérisation pneumatique** : La production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé qui aspire et fait éclater le liquide [6].

II.3.1. La pyrolyse

Lorsque les gouttelettes atteignent la surface du substrat chaud, processus ont lieu simultanément l'évaporation du solvant restant, la diffusion des gouttelettes et la décomposition du sel, la température du substrat est le facteur le plus influent dans le processus de développement, les auteurs, Figue et Spitz, ont suggéré les processus illustrés sur la figure (), qui se produisent avec l'augmentation de la température du substrat.

- **Dans le régime de basse température**

Les gouttelettes de l'aérosol sont directement projetées sur la surface du substrat et se décomposent. Dans cette gamme de la température l'aérosol atteint la surface de substrat à l'état liquide, ce qui engendre un étalement de la gouttelette le long de la surface. Ceci dut à une évaporation trop tard lors du procédé. Ce procédé promet des couches pouvant être épaisses et survenir par conséquent où hautes porosités, rugueux ou non adhérent et des craquelures peuvent apparaître.

- **Températures plus élevées II**

Dans ce cas l'évaporation du solvant ou des précurseurs est situé au bon moment pendant le vol de la gouttelette et avant de frappée la surface du substrat. Il en résulte des précipités secs qui se décomposent et subissent à des réactions chimiques nécessaires pour former la couche du matériau désirée. Ce procédé promet des couches pouvant être denses et présentant une excellente adhérence aux substrats

- **Températures encore plus élevées III**

L'évaporation de solvant se produit avant le contact avec la surface de substrat chaud, le précurseur passe en phase gazeuse sans décomposition. La vapeur ainsi produite au cours de ce processus s'adsorbe et diffuse à la surface, puis subit à des réactions chimiques pour former la couche. Ce processus aboutit à des films denses avec une excellente adhérence.

- **hautes températures IV** Dans ce cas l'évaporation du précurseur se produit avant d'atteindre le substrat, et par conséquent des fines particules solides de produits sont déroulées en phase vapeur. Le dépôt obtenu présente une forte porosité et possède une faible adhérence au substrat [7].

Processus

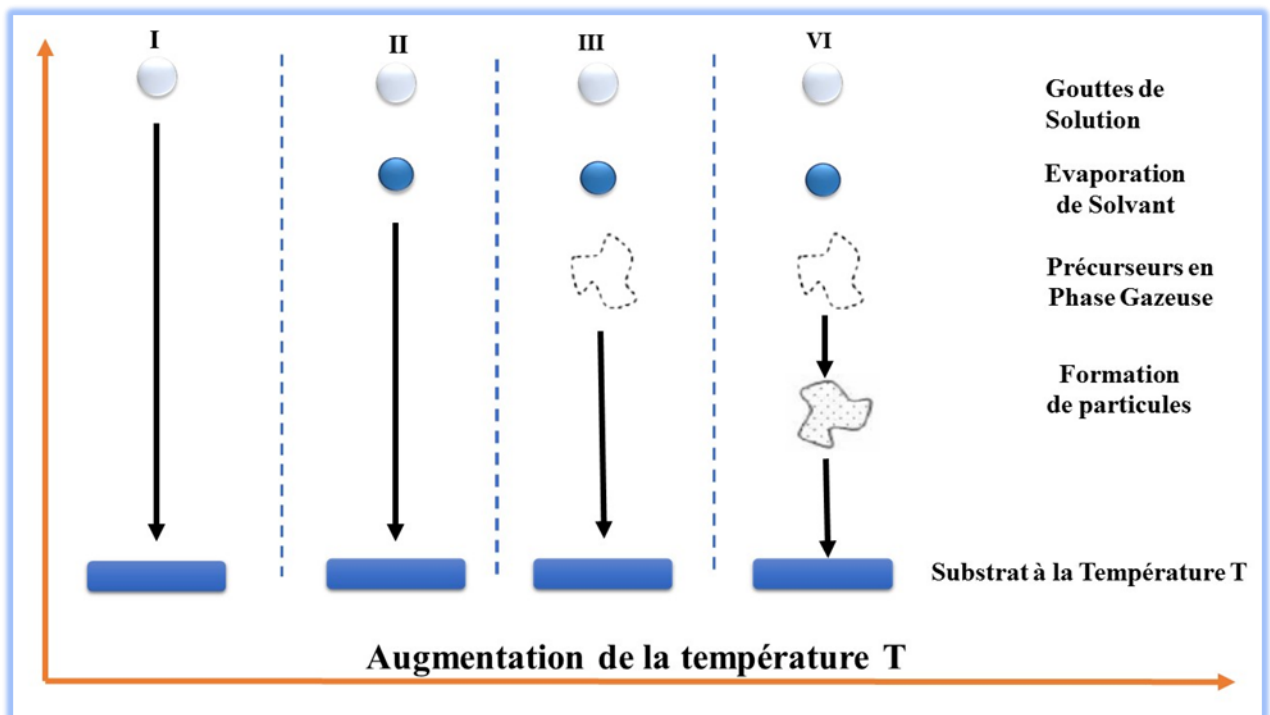


Figure II.4. Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat.

II.3.2 Avantages de la technique de spray pyrolyse

Cette méthode présente de nombreux avantages :

- Faibles coûts du matériel utilisé

- La rapidité et la simplicité de mise en œuvre
- Elle permet de bien contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- Possibilité de dépôt de grande surface
- Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité
- C'est une technique très peu coûteuse et économique. Elle est industrialisable [8-9].

II.4 Procédures d'élaboration des couches minces

II.4.1. Choix du substrat de dépôt

La nature du substrat a une influence considérable sur les propriétés physiques de la couche mince déposée, Dans ce travail le substrat est le verre

Substrats en silicium monocristallin

Ceux-ci sont adaptés avec la caractérisation optique dans le domaine de l'infrarouge, ou une résistivité élevée et une épaisseur relativement importante sont indispensables pour éviter, respectivement, l'absorption due aux porteurs libres et les effets d'interférence. Dans notre étude, nous avons choisi des substrats pour l'étude électrique de l'hétérojonction Zn_2SnO_4/Si et d'éventuel application de la détection de gaz [10].

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. Leurs 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 l'HCl dilué 5% ;

II.4.3 Préparation des solutions

Dans le dépôt du stannate de zinc, on va préparer une solution à partir des sels de l'acétate de zinc $[Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O]$ et du chlorure d'étain hydraté $[SnCl_2 \cdot 2H_2O]$. On a utilisé la balance analytique (Figure II. 5.) pour peser les poudres, puis on a dissous

[$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], dans l'HCl quelques minutes et l'eau distillée. On ajoute [$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] à la solution dans les solvants suivants : l'eau distillée 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.

Mr : 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.5. Agitateur magnétique et la balance analytique.

II.4.4. Recuit des échantillons déposés

Les dépôts ont subis 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 [11, 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 et 20 °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 01, 02 et 03 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.6.

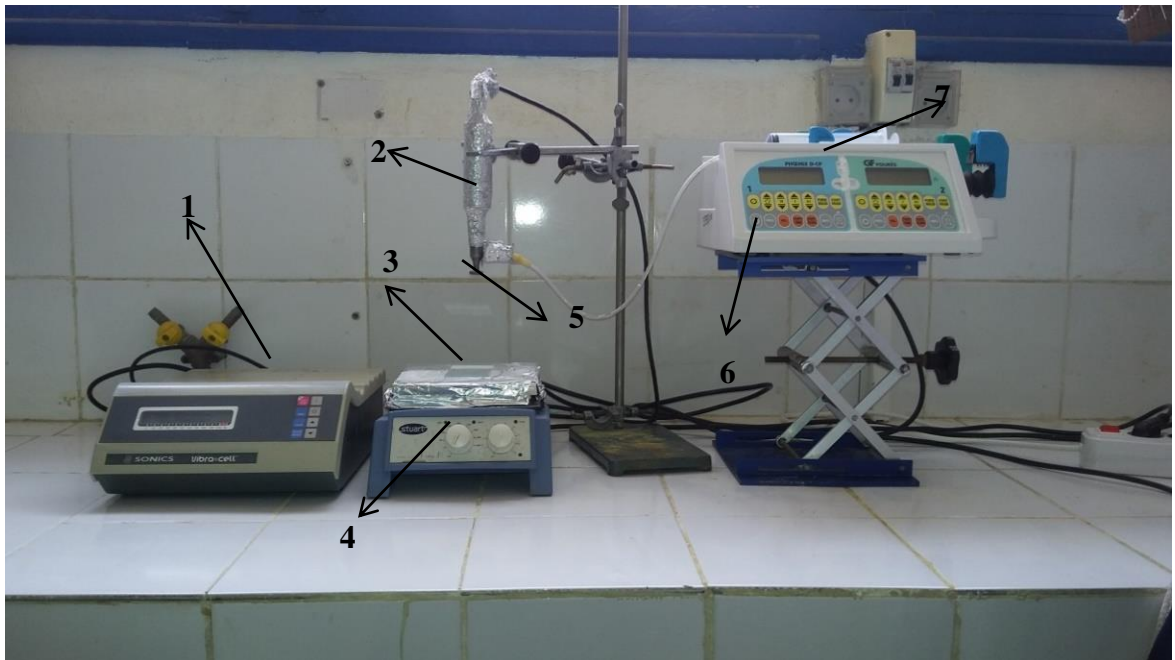


Figure II.6. Dispositif de dépôt de couches minces par spray pyrolyse ultrasonique.

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 spectrophotométrie UV-Vis
- ✓ la spectroscopie Raman

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

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].

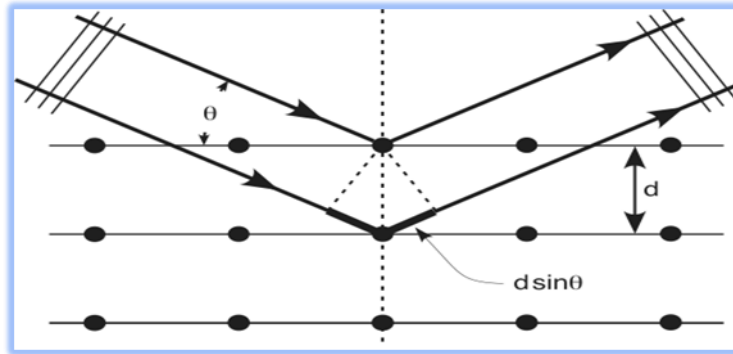


Figure II.7. Schéma du principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indice.

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

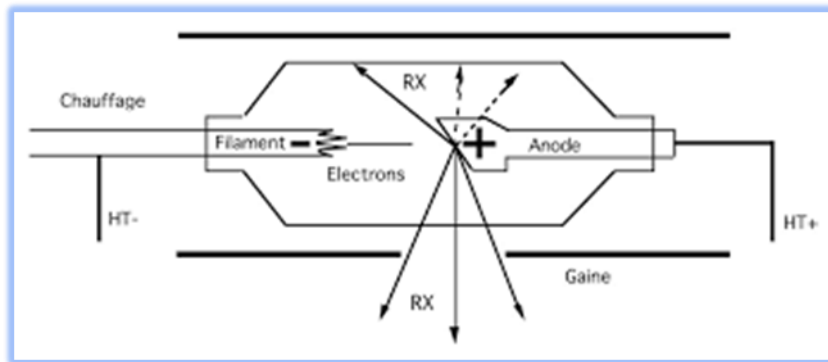
- λ = longueur d'onde de la source
- d = espacement entre 2 plans parallèles du cristal
- θ = angle de Bragg entre le faisceau incident et le réseau de plan
- n = ordre de réflexion (nombre entier) [16]

II.5.1.3. Production des rayons X

On peut produire les rayons à l'aide de tube à rayons X (Figure II.8). 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.8. 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.9) .

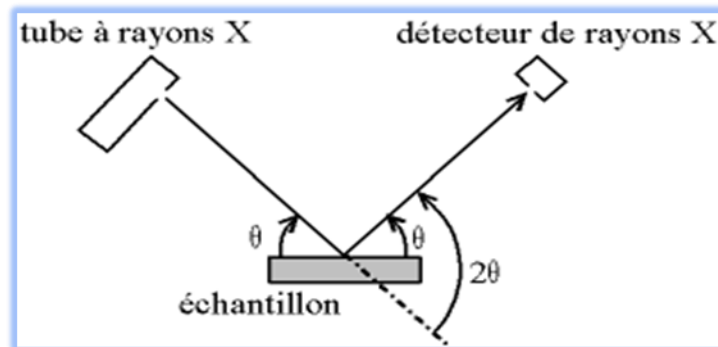


Figure II.9. Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano

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.10 en traçant le niveau de noir en fonction de l'angle de déviation [17].

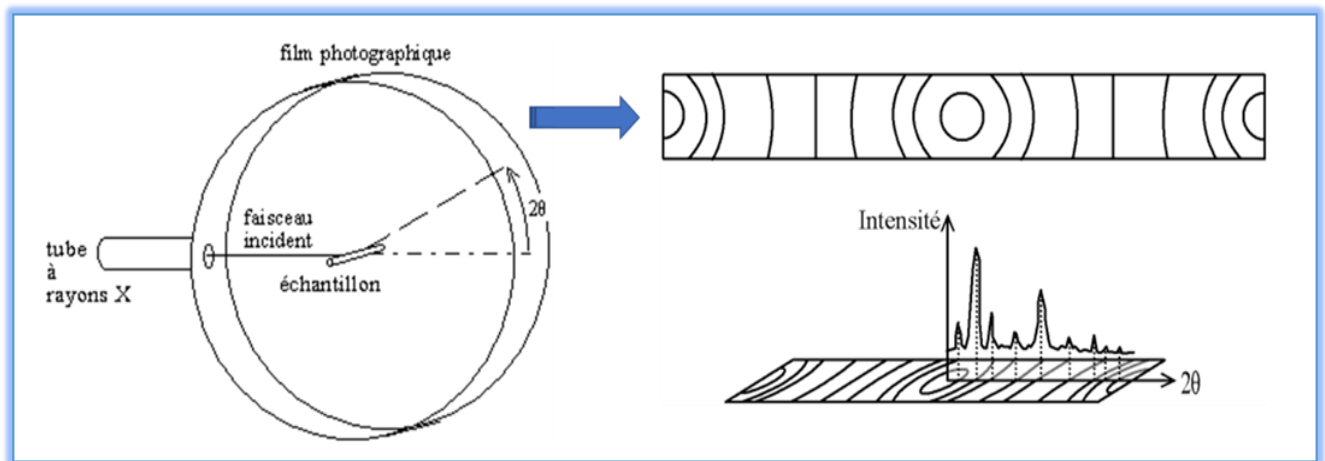


Figure II.10. Chambre de Debye-Scherrer - Cliché de Debye-Scherrer-rapport avec une courbe $I = f(2\theta)$.

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.

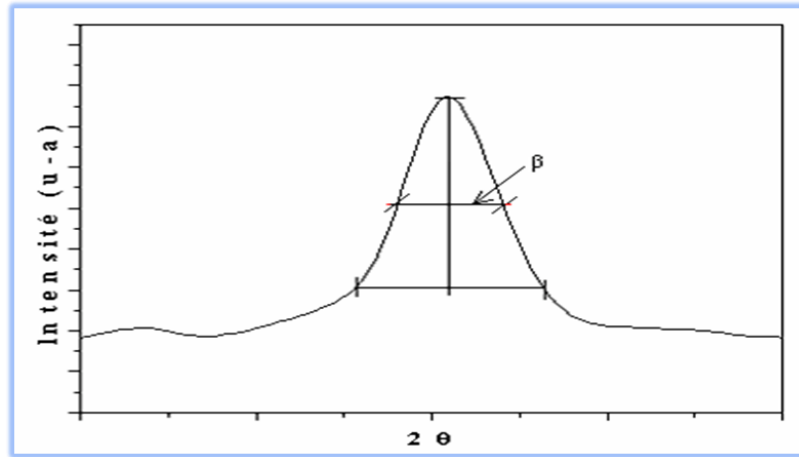


Figure II.11. Illustration montrant β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

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.12 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].

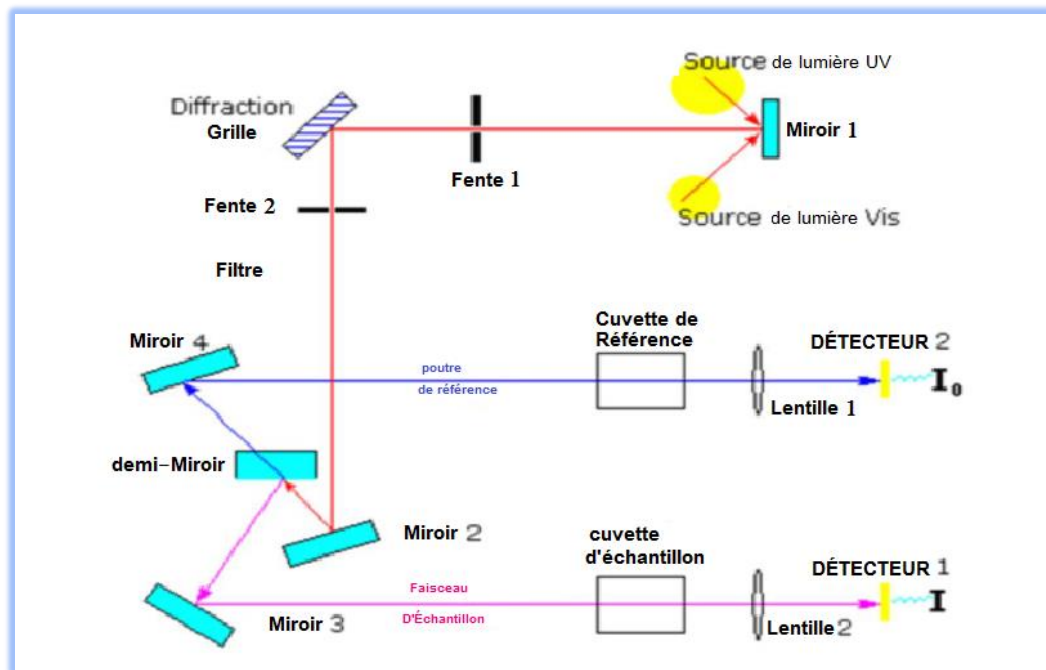


Figure II.12. Représentation schématique d'un spectrophotomètre.

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.13) :

- 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].

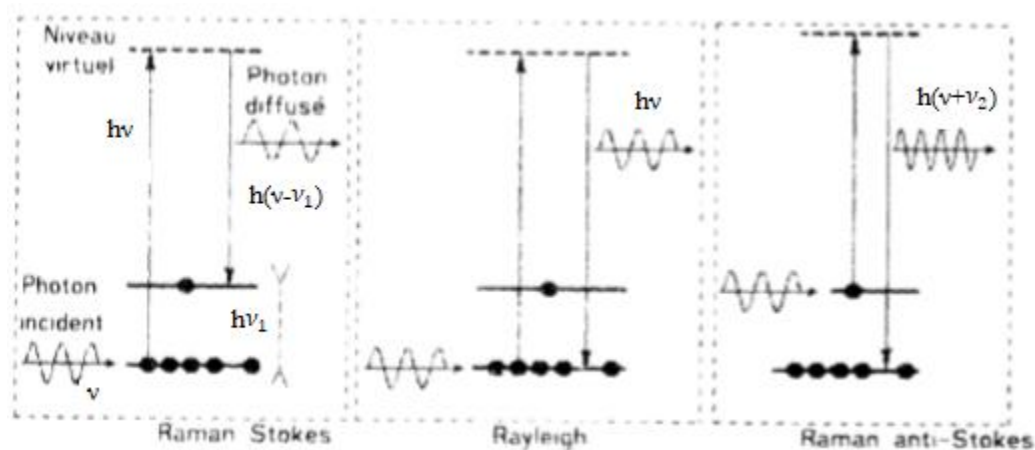


Figure II.13. Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman.

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.14 et II.15).

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 ($3.10E10 \text{ cm.s}^{-1}$).

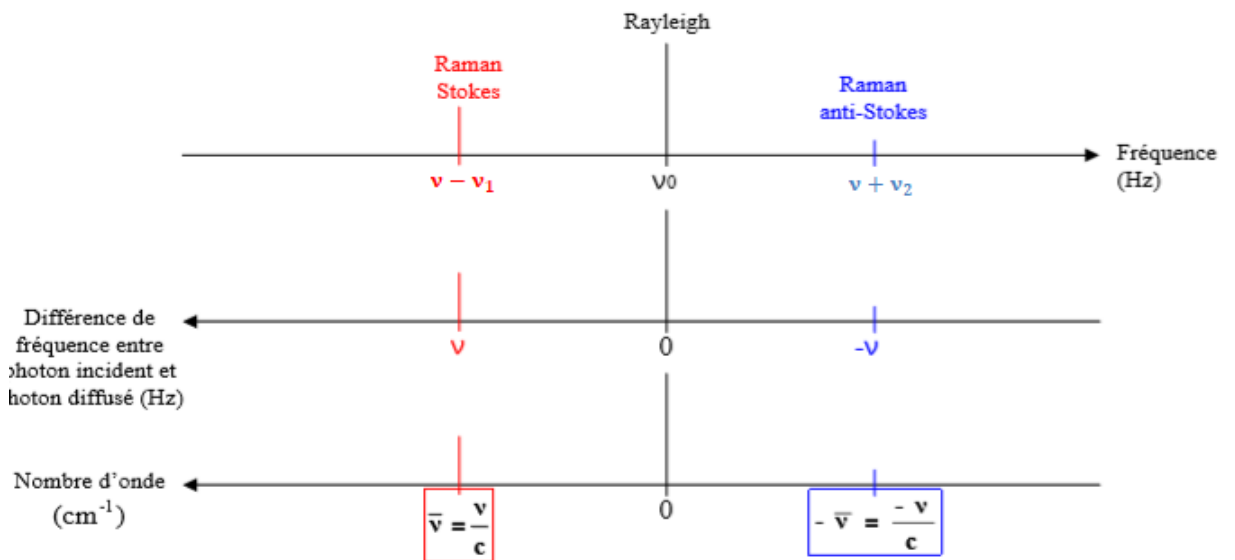


Figure II.14. Correspondance entre fréquence et nombre d'onde.

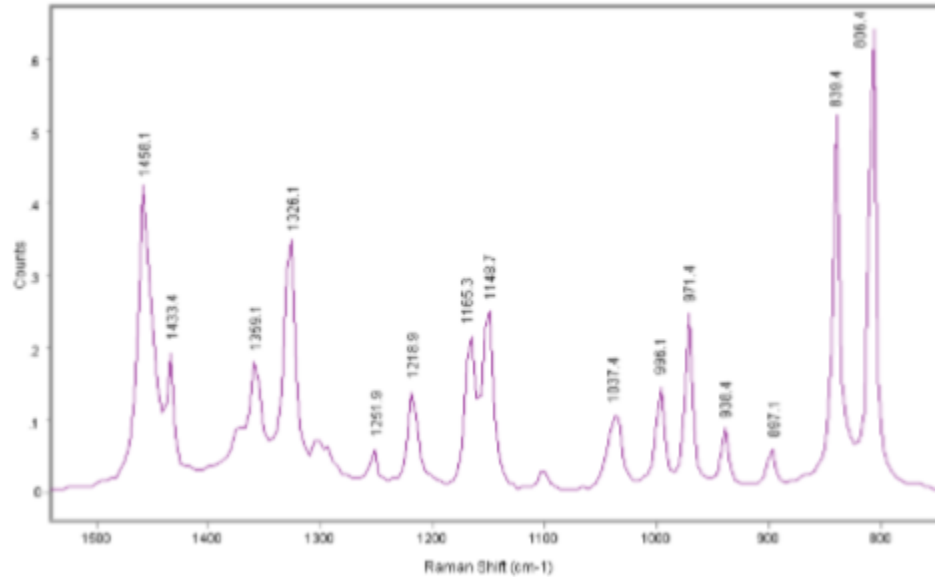


Figure II.15. Exemple d'un spectre Raman (polypropylène).

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.16. 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.

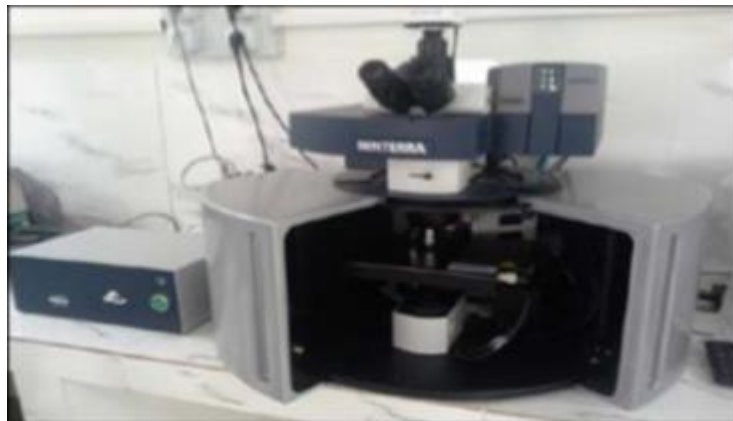


Figure II.16. Photographie du spectromètre « SENTERIA ».

*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

Conclusion générale

L'objet de ce chapitre est de présenter et discuter dans une première partie, les résultats expérimentaux des caractérisations par la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Visible des films du stannate de zinc (ZTO) et ses composites avec le dioxyde d'étain et l'oxyde de zinc synthétisés par spray pyrolyse. En seconde partie, l'étude de l'application des quelques différents systèmes obtenus en tant que senseurs de gaz est également présentée.

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

III.1.1. Effet de la température de substrat

La température de chauffage du substrat est un paramètre crucial dans les dépôts de films minces par la méthode de spray pyrolyse. L'effet de ce paramètre a été exposé sur les dépôts synthétisés sur les substrats d'alumine Al_2O_3 recouvert par un film du dioxyde d'étain dopé fluorine ($SnO_2 : F$), pour qu'ils soient conducteurs. Les figures III.1 et III.2 schématisent les courbes de la diffraction des rayons X sur les films synthétisés à la température de substrat de $400^\circ C$ (T_{s0}) avec le rapport molaire entre les sels de métaux de zinc et d'étain de 2 ($R = 2$). Les pics de diffraction existant sur ces deux spectres sont relatifs à la couche SnO_2 déposée préalablement sur les substrats d'alumine et à Al_2O_3 . Aucun pic de diffraction correspondant au stannate de zinc Zn_2SnO_4 ne fait trace. La courbe III.1 est relative au film traité thermiquement par un recuit à $750^\circ C$ pendant une heure à l'atmosphère ambiante et la courbe III.2 est relative au film traité thermiquement par un recuit à $950^\circ C$ pendant une heure également dans la même atmosphère. En élevant la température de recuit, l'oxyde (ZTO) ne se forme pas, cela certainement dû à la température de substrat employée.

La figure III.3 est l'analyse DRX du film déposé par ($R = 1.68$) sur substrat d'alumine Al_2O_3 pour sa pureté, sa résistance aux températures de recuit élevées et surtout sa non réactivité avec le film pendant le dépôt ou le recuit. On a déposé une couche de SnO_2 sur l'alumine pour que le substrat soit conducteur (possibilité de réaliser la détection de gaz). Le silicium a une importante diffusion thermique et souvent une couche de dioxyde de silicium ; SiO_2 native croit au contact du silicium avec l'oxygène ou quand il est laissé à l'air. Le film est recuit à $750^\circ C$ pendant 1 heure, mais surtout il est déposé à la température de chauffage du substrat de $500^\circ C$, assez élevée. Des pics du substrat Al_2O_3 se font face puisque la diffraction n'est pas en mode rasant, il y a pénétration des rayons X jusqu'au substrat. Egalement, on enregistre des pics de couche SnO_2 déposée sur Al_2O_3 préalablement.

Conclusion générale

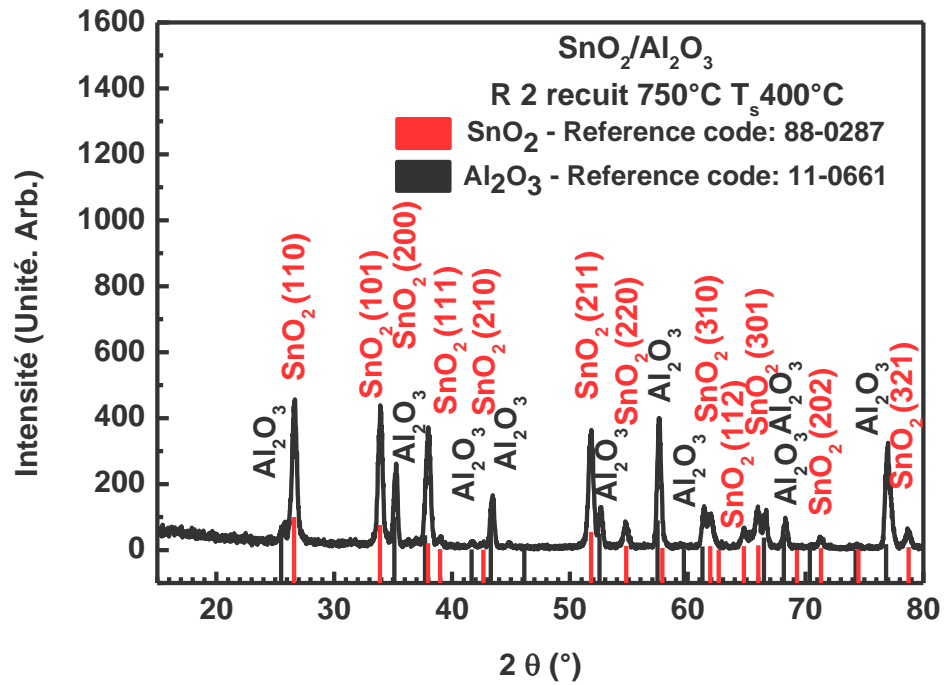


Figure III.1. Spectre DRX du film déposé sur substrat SnO₂/Al₂O₃ recuit à 750°C–1h.

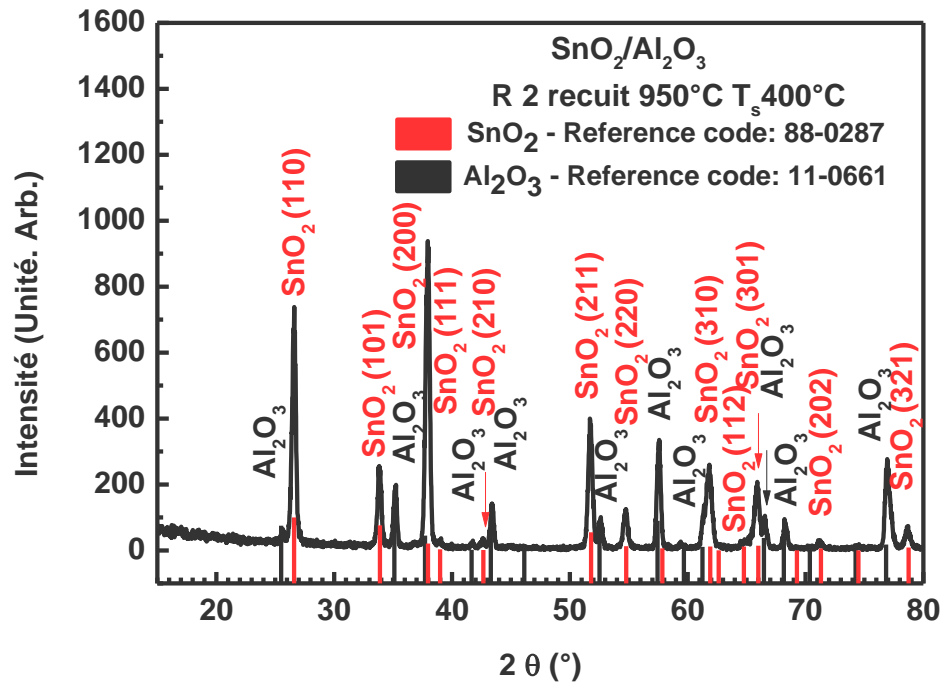


Figure III.2. Spectre DRX du film déposé sur substrat SnO₂/Al₂O₃ recuit à 950°C–1h.

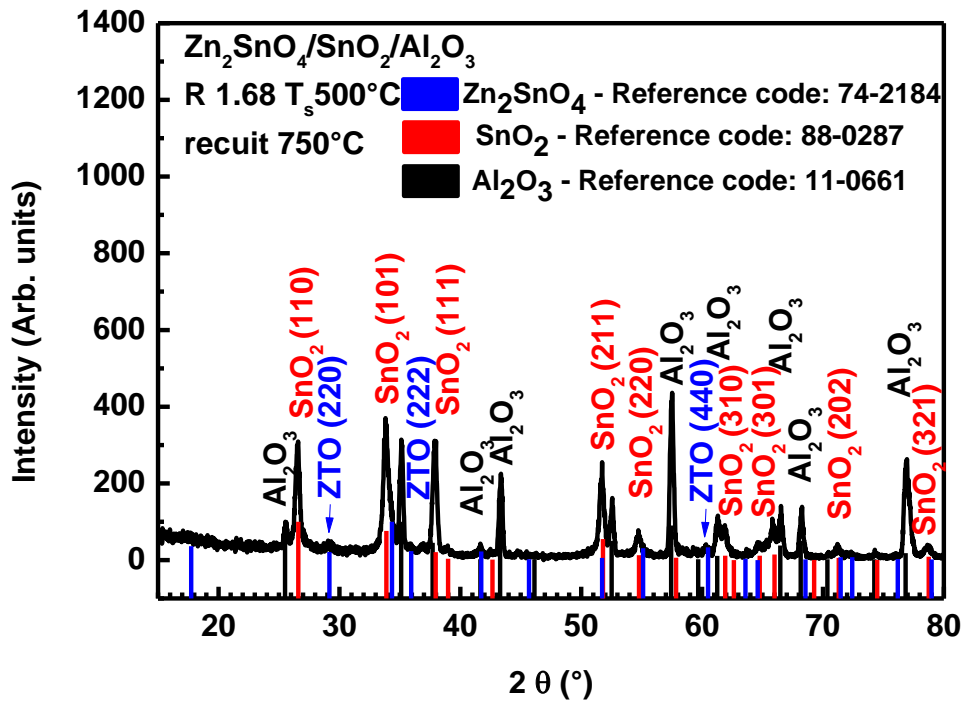


Figure III.3. Spectre DRX du film déposé sur substrat SnO₂/Al₂O₃ recuit à 750°C. Température de substrat plus élevée.

La température de substrat utilisée a permis la notation de trois pics de diffraction relatifs au stannate de zinc Zn₂SnO₄ selon la carte JCPDS 00-074-2184 correspondants au plan d'indices de Miller h , k et l ; (220) positionné à l'angle de diffraction $\sim 29,18^\circ$, (222) positionné à l'angle de diffraction $\sim 35,94^\circ$ et (440) positionné à l'angle de diffraction $\sim 60,50^\circ$.

III.1.2. Effet du recuit thermique

La figure (III. 4) représente le spectre DRX du film élaboré par le rapport molaire Zn/Sn ~ 2 sur un substrat de silicium chauffé à 500°C. Le film a été recuit à 1050°C pendant 2 heures à l'atmosphère ambiante. La courbe DRX reflète un très bon état cristallin du film déposé. En élevant la température de recuit à 1050°C d'un maintien de 2h, la cristallisation des 2 composés Zn₂SnO₄ et SnO₂ est notée par la présence des pics sur le diffractogramme correspondants aux plans (111), (220), (311), (222), (400), (331), (422), (511), (440), (531), (533), (622) et (444) pour la phase Zn₂SnO₄ conformément à la carte JCPDS 00-074-2184 et (110), (101), (112) et (400) pour le SnO₂ selon la carte JCPDS 00-088-0287.

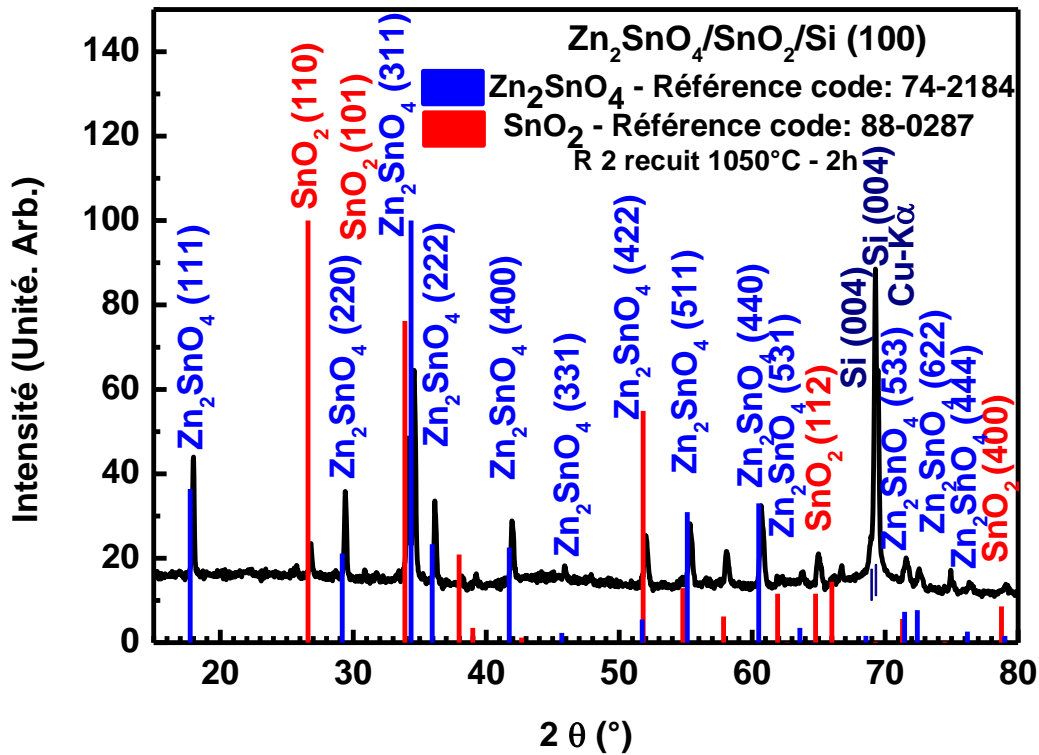


Figure III.4. Spectre DRX du film déposé sur substrat Si(100) recuit à 1050°C – 2h.
Composite Zn₂SnO₄/SnO₂. Température de recuit suffisamment élevée.

- 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 Zn₂SnO₄/SnO₂.

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 [1, 2] précédemment donné, (voir chapitre II) selon l'équation (III. 1) :

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta_{(hkl)} \cos \theta_{(hkl)}}, \quad (\text{III. 1})$$

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

Conclusion générale

n'est pas limitée par l'orientation préférentielle et est valide pour un profil de DRX ordinaire. Pour améliorer les statistiques, les pics les plus intenses dans les profils ont été choisis pour déterminer la taille des cristallites.

Le tableau III.1 expose quelques paramètres structuraux et la taille des cristallites estimée pour quelques films déposés.

Tableau III.1. Données de la diffraction des rayons X pour les films composites SnO₂/Zn₂SnO₄ déposés sur silicium.

Film SnO ₂ /Zn ₂ SnO ₄	Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	Plans Identifiés (h k l)	d _{hkl} (Å)	Taille des cristallites D [nm]
Recuit 1050°C – 2h R 2	34,5696	0,1535	311 Zn ₂ SnO ₄	2,5949	55,37
	34,1185	0,1791	101 SnO ₂	2,628	47,70
Recuit 1050°C – 1h R 2	34,5867	0,1535	311 Zn ₂ SnO ₄	2,5934	55,36
	34,1398	0,1535	101 SnO ₂	2,6263	55,31
Recuit 950°C – 1h R 2	34,5767	0,1791	220 Zn ₂ SnO ₄	2,5942	47,46
	34,1588	0,1791	002 SnO ₂	2,625	47,40

La première remarque qu'on aperçoit est que la taille des cristallites est nanométriques comprises entre 47 – 56 nm pour les films Zn₂SnO₄ et SnO₂ dans les composites Zn₂SnO₄/SnO₂ quand le recuit varie entre 950°C et 1050°C.

La taille des cristallites estimée pour les certaines températures et temps de recuit connaît une variation, ceci suggère que le recuit thermique est un paramètre qui influe sur la taille des cristallites. De plus à partir de ces résultats on arrive à déduire que plus les pics sont larges plus la taille les cristallites sont petits. La taille des cristallites des phases de SnO₂ et Zn₂SnO₄ dans le film recuit à 950°C – 1 sont la plus faible de certain films.

La figure III.5 reflète l'effet du recuit sur la cristallinité des oxydes SnO₂, Zn₂NO₃ et Zn₂SnO₄ et leurs composites. Le dépouillement des spectres DRX révèle

Conclusion générale

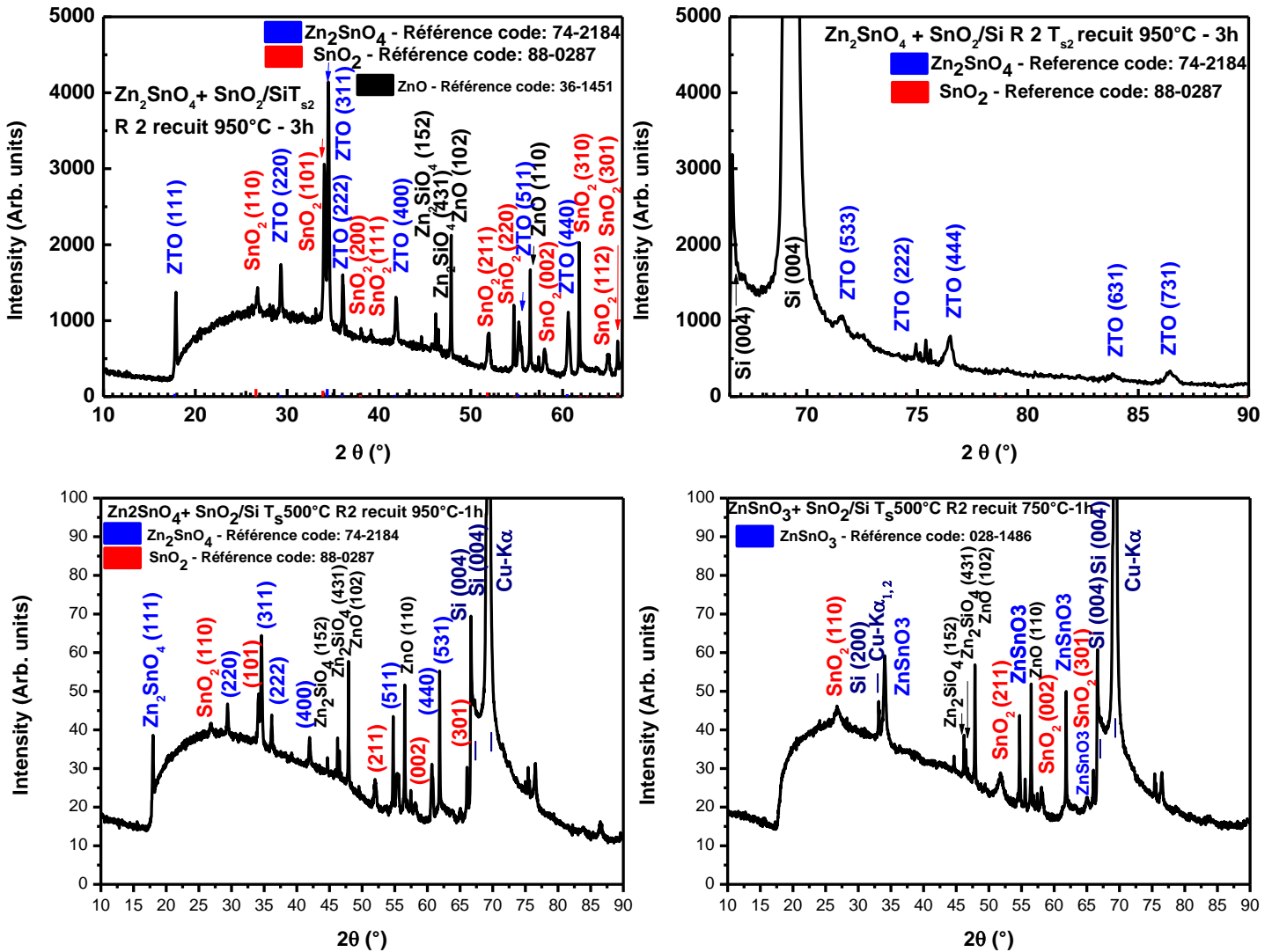


Figure III.5. Spectres DRX des films déposés sur substrat Si(100) recuits à 750°C – 1h, 950°C – 1h et 950°C – 3h. Composites Zn₂SnO₄/SnO₂ et ZnSnO₃/SnO₂ avec un résidu des phases Zn₂SiO₄ et ZnO. La température d recuit de 750°C n'est pas suffisante pour la formation de Zn₂SnO₄. Le prolongement du temps de recuit de 1h à 3h à 950°C engendre la croissance de la phase SnO₂.

III.1.3. Effet du rapport molaire

La figure (III.6) représente une superposition des courbes de diffraction des rayons X du dépôt sur Si des films synthétisés dans les mêmes conditions de dépôt par les rapports molaires Zn/Sn ~ 1.68 et 2 recuits à la température de $950^{\circ}\text{C} - 1\text{h}$. On remarque que le rapport Zn/Sn influe sur la cristallinité des phases présentes à 950°C . La quantité de zinc selon la stœchiométrie de l'oxyde Zn_2SnO_4 engendre une diminution dans l'intensité des pics de diffraction du SnO_2 et en contrepartie une intensification des pics relatifs au ZTO. La cinétique de formation du Zn_2SnO_4 est une transformation de phases selon la réaction chimique suivante (III. 2) [3-5] :

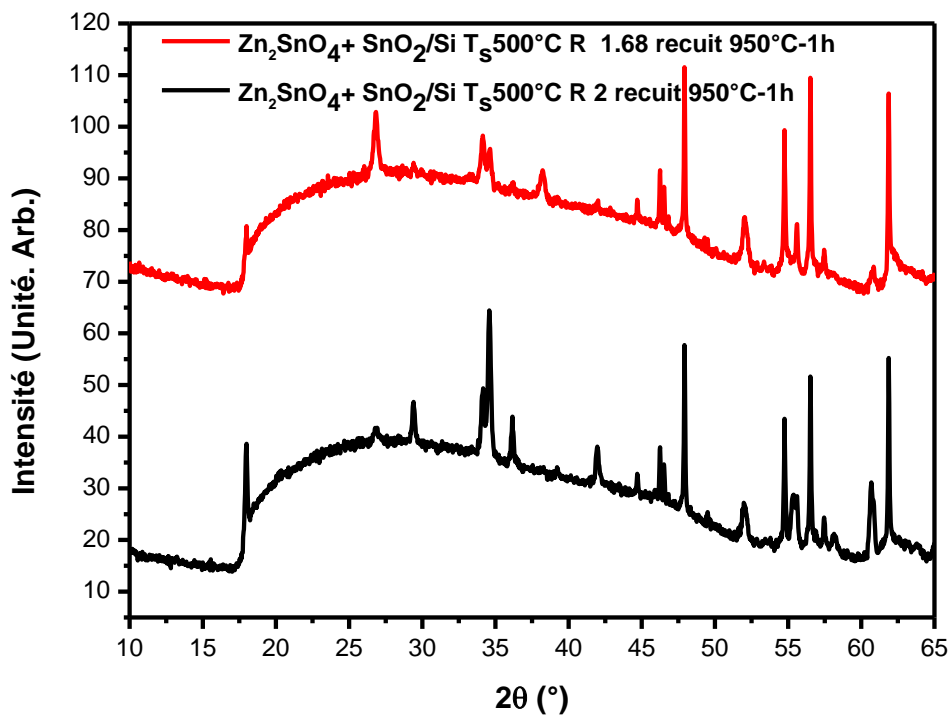
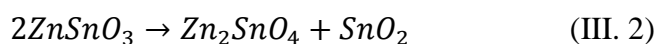


Figure III.6. Superposition des courbes DRX des films déposés sur substrat Si(100) recuit à $950^{\circ}\text{C} - 1\text{h}$ avec les rapports molaires Zn/Sn de 1.68 et 2. Composite $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$. Diminution de la phase SnO_2 avec l'accroissement de la quantité de zinc.

Conclusion générale

Il est bien connu que la phase ZnSnO_3 est métastable et que sa décomposition en phases stables Zn_2SnO_4 et SnO_2 thermodynamiquement selon la réaction ci-dessus se fait à des températures diverses, selon la méthode de préparation des composés. Par exemple, selon Bora et al. cette décomposition est aux alentours de 500°C [4], à 750°C , SnO_2 persiste et à $\sim 950^\circ\text{C}$, Zn_2SnO_4 et en phase unique. Un déficit de Zn renforce la présence de SnO_2 .

III.2. Analyse par la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée sur le film déposé avec $R = 1.68$ sur substrat d'alumine recuit à 750°C pendant 1 heure (figure III.3) pour confirmer la présence du composite formé. En effet, la figure III.4 est le spectre Raman à l'air du film en question. La courbe démontre la présence des deux phases du stannate de zinc et le l'oxyde d'étain par la présence des modes de vibrations positionnés à 110 , 2048 , 383 , 535 et 672 cm^{-1} pour ZTO et à 636 cm^{-1} pour le SnO_2 . Le mode à 672 cm^{-1} , décalé vers les nombres d'onde élevés, match parfaitement avec le mode de vibration de la structure spinelle Zn_2SnO_4 , détectée par DRX, et est assigné au mode de la symétrie A_{1g} de la structure spinelle Zn_2SnO_4 [6-8]. Le mode à 535 cm^{-1} est le mode E_{2g} de Zn_2SnO_4 [6]. Donc, la nécessité d'une température de substrat élevée est cruciale pour l'apparition de Zn_2SnO_4 de structure spinelle.

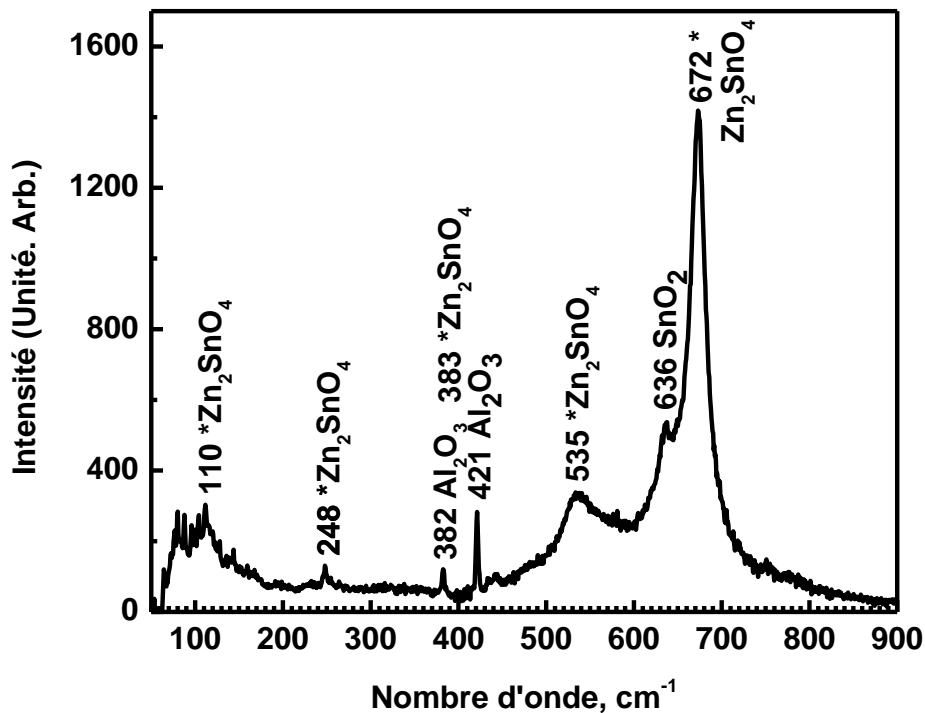


Figure III.7. Spectre DRX du film déposé sur substrat $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ recuit à 750°C avec $R \sim 1.68$. Composite $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$.

III.3. Application du système Zn_2SnO_4/SnO_2 à la détection de l'ammoniac (NH_3)

III.3.1. Temps de réponse/recouvrement

La conductivité des capteurs MOX est le paramètre mesuré, cette caractéristique peut être représenté par la variation de la résistance en présence et en l'absence de gaz ou également le courant électrique du film mince comme pour les oxydes métalliques de type n, par exemple SnO_2 , la conductivité augmente en présence d'un gaz réducteur (NH_3) alors qu'elle diminue en présence d'un gaz oxydant. La figure III.8 représente la variation du courant électrique du senseur à base du film mince Zn_2SnO_4/SnO_2 d'un rapport $R = 2$ dans une atmosphère de l'ammoniac.

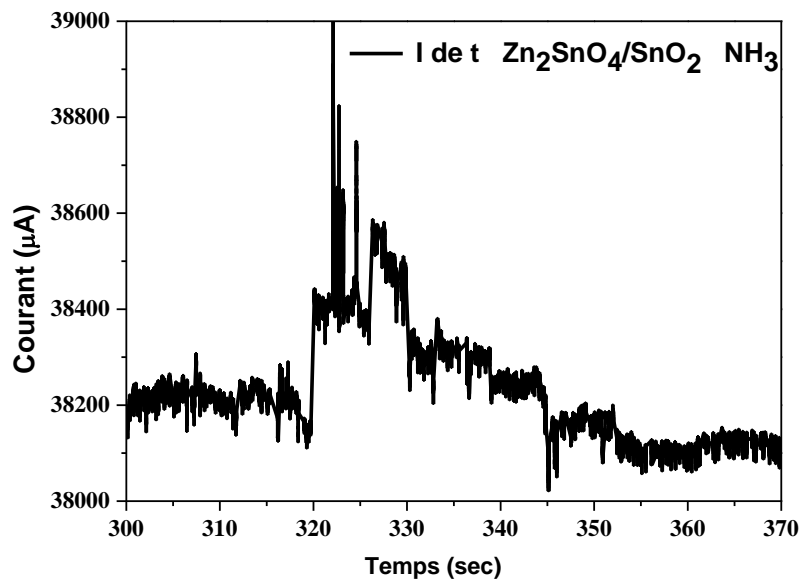


Figure III.8. Courbe de variation du courant I en fonction du temps.

L'adsorption chimique de l'oxygène à la surface du film conduit à un transfert des électrons libres du réseau vers les molécules adsorbées. Il résulte donc une diminution de la conductivité électrique. Quand le composite Zn_2SnO_4/SnO_2 est exposé au gaz NH_3 (comme pour l'oxygène présent dans l'air), il peut y avoir une réaction chimique entre les molécules du gaz avec les espèces pré-adsorbées, notamment les espèces oxygénées. Les réactions qui ont lieu sont essentiellement des réactions d'oxydoréduction. Dans ce cas, le nombre des porteurs majoritaires augmente, ce qui conduit à une augmentation de la conductivité électrique (transcrite également par une augmentation du courant électrique enregistré). Les

Conclusion générale

molécules absorbées à la surface du SnO_2 ou Zn_2SnO_4 sont considérées comme des impuretés dopantes qui créent des états d'interface et c'est le niveau de Fermi qui détermine les propriétés de la surface de l'oxyde.

Suite à l'arrêt de l'introduction du gaz, l'oxygène présent dans l'atmosphère s'adsorbe à nouveau en surface de l'oxyde avec retour à l'état d'équilibre établi lors du premier processus. Cependant, ce retour à l'état d'équilibre suppose l'absence de phénomènes d'empoisonnement des sites par des molécules secondaires issues des réactions d'oxydation.

Le temps de réponse **TR** qui est le temps mis par le signal du capteur pour passer de 0 % à 90 % de l'amplitude maximale de la réponse enregistrée après introduction du gaz à partir de la figure III.8 pour le capteur $\text{Zn}_2\text{SnO}_4\text{-SnO}_2$ en présence de 100 ppm de NH_3 est estimé à 1 seconde et le temps de recouvrement à 1.5 s.

III.3.2. Mécanisme de détection

Les propriétés électriques de $\text{Zn}_2\text{SnO}_4\text{-SnO}_2$ sont influencées par l'environnement chimique gazeux en contact avec sa surface, comme il a été mentionné. Ainsi, l'absorption par physisorption ou chimisorption d'espèces chimiques en surface de la couche engendre une modification de sa conductivité causée par un déplacement d'électrons de la bande de valence E_v vers la bande de conduction E_c . Ce processus se fait en trois étapes.

1^{ère} étape : la surface de film est mise en contact avec l'air et l'adsorption de molécules du gaz d'oxygène engendre leur dissociation et ionisation sous forme O^- qui est la forme la plus stable à haute température par arrachement d'un électron de la bande de conduction de la couche.

2^{ème} étape : les molécules du gaz NH_3 à détecter réagissent en surface avec les anions libérant un électron vers la couche de conduction des oxydes SnO_2 ou Zn_2SnO_4 et variant ainsi la conductivité électrique en fonction du nombre de sites d'oxydation actifs et du nombre de molécules de gaz chimisorbées en surface engendrant une modification de la structure des bandes par l'apparition en surface de deux états : accepteur ou donneur. Etats de surface accepteur E_a ou donneur E_d suivant que l'oxyde soit de type n ou de type p. Lorsque le $\text{Zn}_2\text{SnO}_4\text{-SnO}_2$ entre en contact avec le NH_3 , la séparation de charge est réalisée et améliorée entraînant la chute de la résistance, tel a été le cas pour le système ZnO/PANI [9]. La région de zone de charges d'espace qui a été créée à l'interface en raison de la différence de mobilité des semi-conducteurs SnO_2 et Zn_2SnO_4 est brisée et la migration des électrons entre les particules du SnO_2 ou Zn_2SnO_4 aura lieu.

Conclusion générale

3^{ème} étape : l'équilibre entre les molécules du gaz et le SnO₂ ou Zn₂SnO₄ se limitera par un simple transfert d'électrons entre eux présents sous forme adsorbée à la surface du SnO₂ ou Zn₂SnO₄ et qui se traduit par un appauvrissement en électrons dans l'hétérostructure. Cet appauvrissement proportionnel à la concentration en espèces chimisorbées est à l'origine d'une zone de déplétion très pauvre en porteurs libres présente une très forte résistivité, zone localisée dans le matériau au voisinage de sa surface.

III.3.3. Réponse du capteur

Une sensibilité du senseur, à température ambiante, au gaz de l'ammoniac NH₃ de l'ordre de 86,2 %, quand la tension est de -0,1 Volts, est visualisée sur le spectre de la figure III.9.

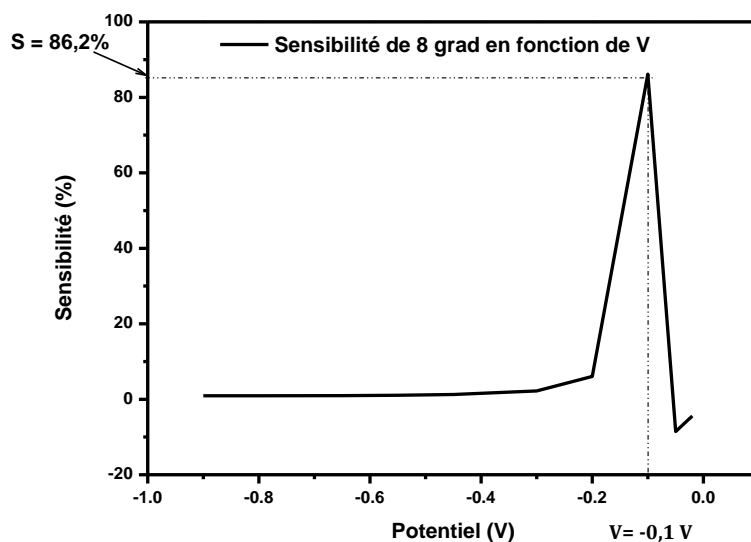


Figure III.9. Réponse du capteur Zn₂SnO₄/SnO₂ à la concentration de 100 ppm de NH₃ à température ambiante.

III.4. Analyse par spectrométrie UV-Visible

Afin d'estimer la largeur de la bande interdite du film constitué du composite d'oxydes Zn₂SnO₄/SnO₂ élaboré sur silicium, la spectrométrie UV-Visible en mode réflectance a été employée. Le spectre de réflectance de la couche synthétisée avec le rapport molaire de 2, recuite à 1050°C pendant 2 heures à l'air est reporté sur la figure III.10. Deux seuils d'absorption sont notés sur les spectres de réflectance relatifs aux gaps optique des oxydes SnO₂ et Zn₂SnO₄ entre 250-300 nm et 400-450 nm, respectivement.

Conclusion générale

L'augmentation du gap optique de Zn_2SnO_4 est principalement provoquée par l'effet Burstein-Moss ; augmentation de la concentration des porteurs de charge [10]. En effet, la présence de donneurs d'électrons conduit à une augmentation de l'écart optique : comme les premiers niveaux de la bande de conduction sont déjà remplis, les électrons de la bande de valence ont besoin de plus d'énergie pour atteindre les premiers niveaux inoccupés dans la bande de conduction.

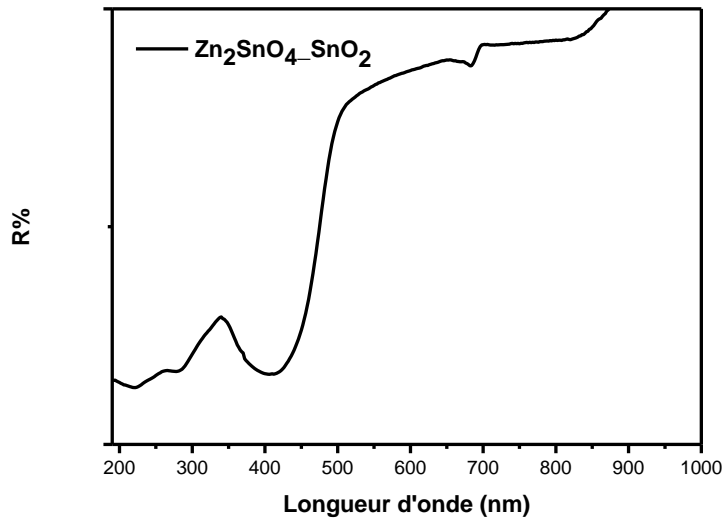


Figure III.10. Spectre de réflectance du film $\text{Zn}_2\text{SnO}_4\text{-SnO}_2$ déposé sur Si avec $R \sim 2$ recuit à $1050^\circ\text{C} - 2\text{h}$.

Conclusion générale

Index des références bibliographiques :

Troisième Chapitre

- [1] S. Iaiche and A. Djelloul, “ZnO/ZnAl₂O₄ Nanocomposite Films Studied by X-Ray Diffraction, FTIR, and X-Ray Photoelectron Spectroscopy”, *J. Spectr.* (2015).
- [2] J. Zhao, J. Ni, X. Zhao and Y. Xiong, “Preparation and characterization of transparent conductive zinc doped tin oxide thin films prepared by radio-frequency magnetron sputtering”, *Univ. Technol. Mater Sci*, vol. 26, pp. 388-392 (2011).
- [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] V. Postica, J. Gröttrup, R. Adelung, O. Lupan, A. K. Mishra, N. H. de Leeuw, N. Ababii, J. F. C. Carreira, J. Rodrigues, M. Ben Sedrine, M. R. Correia, T. Monteiro, V. Sontea and Y. K. Mishra, “Multifunctional Materials: A Case Study of the Effects of Metal Doping on ZnO Tetrapods with Bismuth and Tin Oxides”, *Adv. Funct. Mater.* 2017, 27, 1604676.
- [7] T. J. Coutts, D. L. Young, X. Li, W. P. Mulligan, and X. Wu, “Search for improved transparent conducting oxides: A fundamental investigation of CdO, Cd₂SnO₄, and Zn₂SnO₄”, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 18, 2646 (2000).
- [8] L. Shi, Y. Dai, “Synthesis and photocatalytic activity of Zn₂SnO₄ nanotubes array”, *Journal of Materials Chemistry A*, (2013). DOI: 10.1039/C3TA12388J.
- [9] M. Dhingra, L. Kumar, S. Shrivastava, P-S. Kumar, S. Annapoorni, “Impact of interfacial interactions on optical and ammonia sensing in zinc oxide/polyaniline structures”, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 36, No. 4, August 2013, pp. 647–652. *Indian Academy of Sciences*, 647-652.
- [10] M. Andrew, S. Nie and S. Nie, “Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering”, *Accounts Of Chemical Research : A*, American Chemical Society, (2009), 10.1021/ar9001069

*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 l'environnement, 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 ZnO/ZnAl₂O₄ et d'étudier l'effet du recuit sur les propriétés structurales, optiques et catalytiques. Au cours de ces travaux.

Des couches minces du composite ZnO/ZnAl₂O₄ ont été synthétisées par la technique de spray ultrasonique (température de chauffage du substrat de 450°C) déposées sur substrat de verre avec variation du recuit entre; 450, 500, 550 et 650°C pendant 2 heures 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) et le méthyle orange (MO) en solution diluée en polluants. Les principaux résultats obtenus sont tel que :

- ✓ L'analyse optique des couches de ZnO/ZnAl₂O₄ a révélé que ces dernières ont une transmittance élevées dans le visible qui varie entre 65% et 75%. Les énergies du gap optique de ZnO et ZnAl₂O₄ sont comprises entre 3.232 – 3.316 eV et 3.752 – 3.948 eV, respectivement
- ✓ L'analyse par spectroscopie Raman des couches minces ZnO/ZnAl₂O₄ converge avec la DRX. Les modes Raman-actifs typiques de ZnO et ZnAl₂O₄ après le recuit de 650°C sont plus importants en nombre et en intensité. L'augmentation de la température de recuit entre 550 et 650°C engendrer une amélioration de la cristallinité des deux phases.

L'analyse structurale des couches de ZnO/ZnAl₂O₄ a révélé que ces dernières sont polycristallin ayant des tailles de cristallites nanométriques entre 19 - 26 nm et de ZnAl₂O₄ entre 10 - 12 nm, respectivement.

- ✓ Le système ZnO/ZnAl₂O₄ est plus efficace dans la dégradation de la molécule du BM que pour le MO.

Conclusion générale

- ✓ Le taux de dégradation de ZnO/ZnAl₂O₄ recuit à (650°C) = 74% du BM est important en comparaison avec le MO ZnO/ZnAl₂O₄ recuit à (650°C) = 53 %, c'est le meilleur photocatalyseur du MO parmi les autres films suivis du système ZnO/ZnAl₂O₄ recuit à 500°C ensuite 550°C.
- ✓ Le système ZnO/ZnAl₂O₄ en couches minces possède un potentiel photo-catalytique important pour la dégradation du bleu de méthylène en comparaison avec le méthyl orange.

Résumé

Study of metal oxide nanostructures for their application in the environment

Abstract:

In this work, we have studied the nanostructures of metal oxides for their application in the ZnO/ZnAl₂O₄ composite environment synthesized by simple ultrasonic spray technique deposited on glass substrates. The annealing effect with the temperature variation of the treatment between; 450 - 650 °C for 2 hours at the ambient atmosphere on structural, optical and catalytic properties was investigated. . The DRX revealed that ZnO has a Wurtzite hexagonal structure with a preferential orientation (002) along the axis C and ZnAl₂O₄ is polycrystalline. The size of the crystallites of the ZnO varies between 19 - 26 nm and ZnAl₂O₄ between 10 - 12 nm.

Raman spectroscopy analysis of thin layers ZnO / ZnAl₂O₄ converges with DRX. The typical Raman-active modes of ZnO and ZnAl₂O₄ after the annealing of 650 °C are more important in number and intensity. The increase in the annealing temperature between 550 and 650 °C generate an improvement in the crystallinity of the two phases. UV-visible spectroscopy allows the calculation of ZnO and ZnAl₂O₄ optical gap energies between 3.232 - 3.316 eV and 3.752 - 3.948 eV, respectively. The application of ZTO thin layers has the degradation of methylene blue (BM) and orange methyl (MB) has been achieved. The best photo-catalytic efficiency of the BM (84%) is obtained after 4 hours with a degradation constant $K = 0.00848 \text{ min}^{-1}$ for the ZnO / ZnAl₂O₄ - 550 °C and ZnO / ZnAl₂O₄ composite - 500 °C (76 %) followed by ZnO / ZnAl₂O₄ - 500 °C (65%). The best photo-catalytic efficiency of the MO (47%) is obtained after 2 hours for the ZnO / ZnAl₂O₄ - 650 °C composite with a degradation constant $K = 0.0047 \text{ min}^{-1}$ and ZnO / ZnAl₂O₄ - 500 °C (44 %) followed by ZnO / ZnAl₂O₄ - 550 °C (20%). The ZnO / ZnAl₂O₄ film annealing at (500 °C) degrades the MB up to a rate of 70% after 4 hours.

The ZnO / ZnAl₂O₄ system has excellent photo-catalyst potential to the BM de-coloring compared to the MO

Key words: ZnO/ZnAl₂O₄ thin films, Photocatalysis, Ultrasonic spray, Annealing, Raman spectroscopy, DRX. Methylene blue and orange methyl.

دراسة أكاسيد المعادن النانوية وتطبيقها البيئية

ملخص:

في هذا العمل، درسنا نانويات أكاسيد المعادن $ZnO/ZnAl_2O_4$ لتطبيقها في البيئة بتقنية رذاذ بالموجات فوق الصوتية المودعة على ركائز الزجاج. تأثير التلدين مع تباين درجة الحرارة للعلاج بين؛ 450 - 650 درجة مئوية لمدة ساعتين على الخصائص الهيكلية والبصرية والمحفزة كشفت DRX أن ZnO لديه هيكل سداسي Wurtzite مع اتجاه تفضيلي (002) على طول المحور c و $ZnAl_2O_4$ هو متعدد الاتجاهات. يتراوح حجم بلورات ZnO بين 19 - 26 نانومتر و $ZnAl_2O_4$ بين 10 - 12 نانومتر.

التحليل الطيفي Raman للطبقات الرقيقة $ZnO / ZnAl_2O_4$ يتقارب مع DRX. إن أوضاع رامان النشطة من ZnO و $ZnAl_2O_4$ بعد التلدين 650 درجة مئوية هي أكثر أهمية في العدد والكثافة. تولد الزيادة في درجة حرارة التلدين بين 550 و 650 درجة تحسن في بلورة الاكسيدات. يتيح التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية لحساب طاقات الفجوة البصرية ZnO و $ZnAl_2O_4$ بين 3.232 - 3.316 eV و 3.752 - 3.948 eV على التوالي. يحتوي تطبيق الطبقات على تدهور ميثيلين أزرق (BM) والمثيل البرتقالي (MO) قد تحقق. يتم الحصول على أفضل كفاءة من BM (84%) بعد 4 ساعات مع $K = 0.00848 \text{ min}^{-1}$ للعينات $ZnO / ZnAl_2O_4 - 550$ درجة مئوية و $ZnO / ZnAl_2O_4$ المركب - 500 درجة مئوية (76%) تليها $ZnO / ZnAl_2O_4 - 500$ درجة مئوية (65%). يتم الحصول على أفضل كفاءة (47%) بعد ساعتين لمركبة $ZnO / ZnAl_2O_4 - 650$ درجة مئوية مع $K = 0.0047 \text{ min}^{-1}$ و $ZnO / ZnAl_2O_4 - 500$ درجة مئوية (44%) تليها $ZnO / ZnAl_2O_4 - 550$ درجة مئوية (20%). يلمح الفيلم $ZnO / ZnAl_2O_4$ في (500 درجة مئوية) ميغابايت بمعدل 70% بعد 4 ساعات. يحتوي نظام $ZnO / ZnAl_2O_4$ على إمكانات ممتازة لتحفيز BM مقارنة MO.

الكلمات المفتاحية: الاغشية الرقيقة $ZnO / ZnAl_2O_4$ التحليل الضوئي، رذاذ بالموجات فوق الصوتية، التلدين، رامان الطيفي، DRX. أزرق الميثيلين ، المثيل البرتقالي

Étude des nanostructures d'oxydes métalliques pour leur application dans l'environnement

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié les nanostructures d'oxydes métalliques pour leur application dans l'environnement du composite ZnO/ZnAl₂O₄ en couches minces synthétisés par simple technique de spray ultrasonique déposés sur des substrats de verre. L'effet du recuit avec la variation de température du traitement entre; 450 - 650°C pendant 2 heures à l'atmosphère ambiante sur les propriétés structurales, optiques et catalytiques a été investigué. . La DRX a révélé que ZnO a une structure hexagonale Wurtzite avec une orientation préférentielle (002) suivant l'axe c et ZnAl₂O₄ est polycristallin. La taille des cristallites du ZnO varie entre 19 - 26 nm et de ZnAl₂O₄ entre 10 - 12 nm.

L'analyse par spectroscopie Raman des couches minces ZnO/ZnAl₂O₄ converge avec la DRX. Les modes Raman-actifs typiques de ZnO et ZnAl₂O₄ après le recuit de 650°C sont plus importants en nombre et en intensité. L'augmentation de la température de recuit entre 550 et 650° engendrer une amélioration de la cristallinité des deux phases. La spectroscopie UV-visible permet le calcul des énergies de gap optique de ZnO et ZnAl₂O₄ qui sont comprises entre 3.232 – 3.316 eV et 3.752 – 3.948 eV, respectivement. L'application des couches minces ZTO a la dégradation du bleu méthylène (BM) et du méthyle orange (MO) a été réalisé. La meilleure efficacité photo-catalytique du BM (84%) est obtenue après 4 heures avec une constante de dégradation $k = 0,00848 \text{ min}^{-1}$ pour le composite ZnO/ZnAl₂O₄ - 550°C et ZnO/ZnAl₂O₄ - 500°C (76%) suivie de ZnO/ZnAl₂O₄ - 500°C (65%). La meilleure efficacité photo-catalytique du MO (47%) est obtenue après 2 heures pour le composite ZnO/ZnAl₂O₄ - 650°C avec une constante de dégradation $k = 0,0047 \text{ min}^{-1}$ et ZnO/ZnAl₂O₄ - 500°C (44%) suivie de ZnO/ZnAl₂O₄ - 550°C (20%). Le film ZnO/ZnAl₂O₄ recuit à (500°C) dégrade le MO jusqu'à un taux de 70% après 4h.

Le système ZnO/ZnAl₂O₄ présente un excellent potentiel photo-catalytique à la dé-colorisation du BM comparativement au MO.

Mot clés : Couches minces ZnO/ZnAl₂O₄, Photocatalyse, Spray ultrasonique, Recuit, Spectroscopie Raman, DRX. Bleu de méthylène et méthyle orange.