



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



Département des Sciences de la Matière

N° de série :.....

Mémoire de fin d'études

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

Filière : chimie

Spécialité : chimie analytique

Intitulé :

**Elaboration et étude des propriétés catalytiques des
Couches minces de $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M =Co, Fe, et Ni]**

Réalisé par : **CHELTIT NESRINE**

Membres du jury :

Président : **Guerrab Fahima**

MCB. Univ. Abbès Laghrou Khenchela

Promoteur : **Roguai Sabrina**

MCA. Univ. Abbès Laghrou Khenchela

Examineur: **Malki Asma**

MCB. Univ. Abbès Laghrou Khenchela

Présenté le :09/07/2021

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Allah Tout-Puissant pour tout le courage et patience qu'il m'a donné pour terminer mes mémoires

Je voudrais dans un premier temps remercier, mon encadreur de mémoire Dr. ROQUI SABRI NA pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion

Je remercie responsable de laboratoire (LASPI²A) Pr. DJELLOUL ABDELKADER du l'Université de Abbes Laghrour, Khenchela

Je désire aussi remercier les membres des Jurys Dr. Malki Asma et Dr. Guerrab Fahima pour accepter de faire partie du jury

Je remercie également toute l'équipe pédagogique de laboratoire Saida Hoggas KHADIJA et MERIAM PR. SABRI NA

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon stage et qui m'ont aidée lors de la rédaction de ce mémoire.

Dédicaces

Je dédie ce travail

A ma famille CHELTIT spéciale mes grands – mère ROZA et

KHAMISA

A mon père AHMED et ma mère Um AL-KHIR qui sont restés éveillés

et fatigués pour ce moment

Je n'oublie pas mes oncles IBRAHIM ISSA, mes cousins ABDEL HAFID

ABDEL JABBAR BELKHEIR, mes tantes surtout FOFO

Je salue mes frères SOULIMAN et sa femme, ABDUL GHAFUOR et

FATEH, et mes jumeaux ISSAMEDIN ma sœur ZAHIA et ROUQAYA

Enfin, je remercie mes amis, notamment ZINEB qui m'a toujours

accompagné dans mon cheminement académique et mes tantes

GAZALA qui James boucaux .je n'oublie pas mes cousines HOUDA

IKREM HIEBA CHAIMA LOUJAIN RABAB SARA Pr HASNA

GHANIA HANAN karima nada kahina



NESRINE

Abréviation

Abréviations

SC : Semi-conducteurs

Sn : 'étain

O : Oxygène

SnO₂ : L'oxyde d'étain

Ni: nickel

Fe: Iron.

Co: Cobalt

OTCs : Les oxydes transparents conducteurs

BV : Bande de valence.

BC : Bande de conduction.

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

PVD : Dépôt physique en phase vapeur

UV-visibles : Ultra-violet visible

A : Absorbance (%)

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

λ : Longueur d'onde (nm)

n : Indice de réfraction du film

θ : L'angle de diffraction en degrés

T : Transmittance (%)

E_g : Gap optique

S : Coefficient Seebeck

DRX : Diffraction des rayons X.

BM : bleu de méthylène

Liste des figures

Liste des figures

Liste des figures

Liste des figures	Le titre	Page
Figure.I.1	Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux [02].	3
Figure.I.2	Diagramme énergétique d'un semi-conducteur: (A) de type n, (B) de type p	4
Figure.I.3	Défaut extrinsèque à la surface du solide : cas d'un semi-conducteur Type n. a et c : état initial, b et d : état d'équilibre	6
Figure.I.4	Diagramme des différentes méthodes de déposition des couches minces [15]	7
Figure.I.5	schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD.	8
Figure.I.6	Représentation schématique du principe de dépôt par spicoating (a) et dip-coating (b)	9
Figure.I.7	Schéma d'une installation de PACVD [24].Composition Ar/O ₂ (50-50%), température du substrat: 400°C.	10
Figure.I.8	Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray CVD selon la température de dépôt [25]	12
Figure.I.9	Technique de pulvérisation cathodique [25]	13
Figure.I.10	Le montage expérimental du dispositif de technique « SPRAY ».	14
Figure.I.11	Maille élémentaire du SnO ₂ (structure rutile) [30]	15
Figure.I.12	Diagramme schématique des processus de transition directe et indirecte dans un semi-conducteur (a), Structure de bande calculée (b) [32]. (Γ, A, M, Z, R, X sont des points critiques ou de haute symétrie de la zone de Brillouin).	16
Figure.I.13	Résistance de SnO ₂ en fonction de la température [36].	17
Figure. I.14	Diagramme énergétique de SnO ₂ . D'après [39].	18

Liste des figures

Figure. I.15	Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) ou l'énergie de gap des films SnO ₂ obtenu par pyrolyse par spray (spray pyrolytical grown) recuit à 425 °C [42].	19
Figure. I.16	Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO ₂ . [47]	21
Figure. I.17	principe de Photo catalyseur SnO ₂ [54].	23
Figure. II.1	Le dispositif complet de dépôt de couches minces par la technique de pulvérisation pyrolytique par ultrasons (USP).	29
Figure. II.2	Photos montrant des couches minces de SnO ₂ déposées sur substrat de verre par la technique USP.	30
Figure. II.3	Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck.	31
Figure. II.4	Principe de l'effet Seebeck.	31
Figure. II.5	Montage thermoélectrique de base.	33
Figure. III.6	Structure chimique du bleu de méthylène [05]	34
Figure II.07 :	bleu de méthylène	34
Figure II.08:	Photo réacteur	35
Figure II.09 :	Diffraction de faisceaux de rayons X incidents sur les plans	36
Figure II.10 :	Dispositif expérimental de la technique de la diffraction des rayons X	37
Figure II.11 :	La spectrométrie U SpectroScan 80D	38

Liste des figures

Figure III.1 :	.Fiche ASTM de l'oxyde d'étain	40
Figure III.2 :	Les spectres de diffraction des rayons X des couches minces de SnO ₂ , Sn _{0.90} M _{0.05} O ₂ [M = Fe, Co, et Ni].	41
Figure III.3 :	Le coefficient Seebeck des films minces de SnO ₂ et de SnO ₂ dopé avec Fe 5% et Co 5%, Ni 5% et Ni 2%.	43
Figure III.4 :	Absorbance de BM dans le domaine visible pour différents temps d'irradiation (min) UV en utilisant de SnO ₂ , Sn _{0.90} M _{0.05} O ₂ [M = Fe, Co, et Ni] comme matériau photo-catalyseur.	44
Figure III.5 :	le taux de dégradation (%) des échantillons sous irradiation pendant 5 h	45

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau	Le titre	Page
Tableau I.1	les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain.	20
Tableau II.1	Tableaux récapitulatifs	38-39
Tableau III .1	Paramètres structurels des couches minces de SnO ₂	41

Sommaire

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale	1
I.1.Introduction	3
I.2 Les oxydes transparents conducteurs (OTCs)	3
I.2.1. Définition des OTCs.....	3
I.2.2. Dopage des OTCs.....	4
I.2.3. Généralité sur l'état électronique de surface d'un semi-conducteur ...	5
I.2.4. Applications des Oxydes transparent conducteurs	6
I.3.Généralités sur les couches minces	7
I.3.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur CVD	8
I.3.2.2.Sol-Gel.....	8
I.3.2.5. Dépôts physiques en phase vapeur	12
I.3.2.6. Pulvérisation cathodique	13
I.3.2.7. <i>Spray pyrolyse</i> :	14
I.4. Propriétés générales de l'oxyde d'étain (SnO ₂)	14
I.4.1. Propriétés cristallographique	14
I.4.2 <i>Propriétés électriques</i>	15
I.4.4. Propriétés optiques des films de SnO ₂ :	18
I.4.5. <i>Propriétés physico-chimiques</i>	19
I.4.6 Les applications des couches minces de SnO ₂	20
I.4.6.1 Applications de la Photo catalyse	20
I.4.6.2 Électrodes transparentes conductrices	20
I.4.6.3Les détecteurs à gaz	20
I.4.6.4. Applications photovoltaïques	21
I.4.6.5. Application photo-catalytique	22
I.5. Généralités sur la photo catalyse.....	22
CONCLUSION.....	24
II.1. INTRODUCTION.....	25
II.4 Conditions expérimentales de dépôt.....	26
II.4.1. Choix du substrat de dépôt.....	26
II.4.2. Préparation des substrats	27

Sommaire

II.5. Spray pyrolyse	27
II.5.1. Principe général du procédé spray	27
II.5.2. Montage expérimental utilisé.....	28
II.6. Les effets thermoélectriques	30
II.6.1. Effet Seebeck	30
II.6.1.1. Définition.....	30
II.6.1.3. Explication du phénomène	31
II.7. Teste photo catalytiques.....	33
II.7.1. Photo réacteur :	33
II.7.2. Colorant bleu de méthylène(BM) :	33
II.7.3. Protocole expérimental.....	33
II.8. Techniques de caractérisations.....	35
II.8. 1. Diffraction des rayons X (DRX) :	35
II.8.2. La spectrométrie UV/visible	36
II.09. Tableaux récapitulatifs.....	37
II.10. Conclusion :	38
III.1. Introduction	39
III.2. Propriétés structurale	39
III.2.1. Analyses par diffraction des rayons X (DRX)	39
III.2.2. Détermination de la taille des gains	40
III.3. Coefficient Seebeck	41
III.4. La performance photo catalytique des films minces de SnO ₂ dopés avec Fe 5%et Co 5% et Ni 5%, Ni 5%	42
III.5. conclusion	44
conclusion generale.....	45

Références

Annexe

ملخص, Résumé, Abstract

Introduction générale

Introduction générale

Ces dernières années, en raison de sa structure particulière, de ses propriétés électriques et optiques, le développement de films d'oxyde conducteur transparent (TCO) a fait des progrès. Ces dernières années, en raison de sa structure particulière, de ses propriétés électriques et optiques.

En tant que l'un des oxydes transparents conducteurs (TCO) les plus utilisés au cours des dernières décennies l'oxyde d'étain (SnO_2), en raison de ses excellentes propriétés physiques, en particulier ses propriétés semi-conductrices de type n et sa bonne transparence optique, il a fait l'objet de plus en plus de recherches scientifiques dans le domaine de la lumière visible. Et les intérêts industriels. Zone de couche mince. Ces caractéristiques font également de ce matériau un candidat idéal pour diverses applications pratiques, telles que les capteurs de gaz, les cellules photovoltaïques et la photo catalyse.

Les propriétés physiques et chimiques des films d'oxyde d'étain dépendent du procédé de dépôt et des conditions permettant d'atteindre une qualité élevée. Pour les films minces de SnO_2 avec une transmission lumineuse élevée, une forte conductivité et un faible coût de fabrication, portez une attention particulière à l'influence des conditions de production, du traitement thermique, des propriétés du substrat et du dopage atomique. Diverses méthodes connues sont généralement utilisées pour obtenir des films minces de SnO_2 . Ce sont des procédés de dépôt physique (évaporation thermique, spray) et des procédés chimiques (sol-gel, pyrolyse par spray). Dans la méthode de production d'une couche mince de dioxyde d'étain, notre choix s'est formulé dans ce travail sur le procédé spray pyrolyse, Le procédé (disponibilité, simplicité, faible coût et bonne homogénéité du film obtenu) de l'équipement de dépôt LaSPI2A a largement prouvé la rationalité de cette méthode.

L'objectif de ce travail est l'élaboration des couches minces de SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M=Ni, Fe et Co], et étudier l'influence de la nature de dopants sur les propriétés structurales et ces applications photo catalytiques

Dans le premier chapitre : nous étudie bibliographique sur les oxydes transparents conducteur TCO et une petite définition sur les couches minces, aussi trouvée des propriétés de L'oxyde d'étain (propriétés optique propriétés cristallographique structure électronique ...) et des applications et des méthodes d'élaboration.

Le deuxième chapitre : est consacré aux étapes et technique expérimentales Les équipements et les méthodes expérimentales qui permettent de mettre en pratique ces recherches sont décrites en détail. Les méthodes, réactifs, analyseurs, catalyseurs et réacteurs photo catalytiques utilisés des

Introduction générale

techniques caractérisations [l'effet Seebeck, la diffraction des rayons X (DRX), La spectrométrie UV/visible.

Le dernier chapitre : nous présentons Les résultats expérimentaux obtenus et leur discussion sont présentés, et enfin une conclusion générale est tirée, qui montre l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et les perspectives de poursuite de cette recherche.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1.Introduction

Ce chapitre présente la recherche bibliographique sur l'oxyde conducteur transparent (TCO), la définition plus simple des couches minces, les méthodes d'élaboration et des applications (photo catalyse, photovoltaïque), puis la structure et les propriétés (optiques, physico- chimie, cristallographique) du dioxyde d'étain (SnO_2).

I.2 Les oxydes transparents conducteurs (OTCs)

I.2.1. Définition des OTCs

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : conducteur, isolant et semi-conducteur (figure I.2). Dans le conducteur, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant ainsi la libre circulation des électrons, Le semi-conducteur a, quant à lui, une bande interdite qui sépare BV et BC communément

Appelée gap et notée E_{OPT} . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans la BC. Pour un gap supérieur à 4 eV, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide [01].

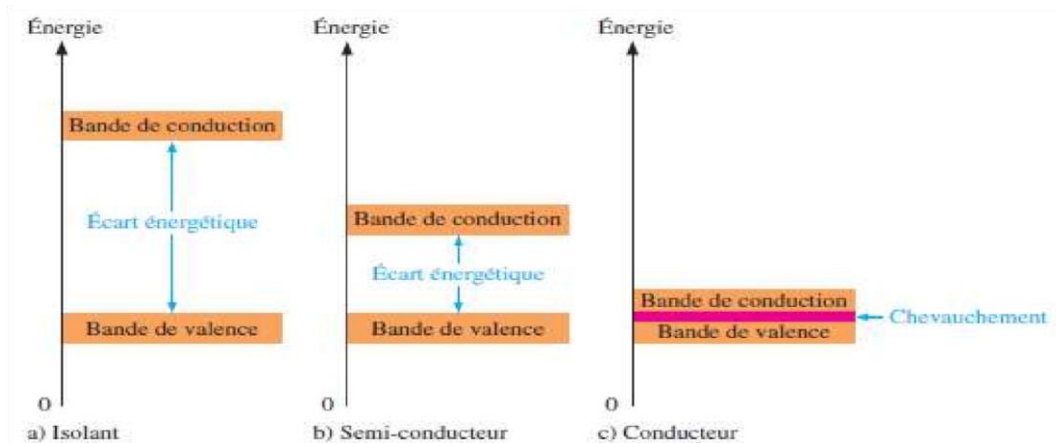


Figure I.1: Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux [02].

Un matériau, avec une transparence optique dans le visible et des propriétés de conduction, a des propriétés antinomiques d'un point de vue physique. En fait, les matériaux conducteurs, tels que les métaux, réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique dans la partie du visible grâce à leurs électrons libres. Les verres sont des matériaux communs transparents dans le visible. Un verre est un matériau amorphe, *i.e.* sa structure n'est pas cristallisée. Ce matériau a une valeur de gap très élevée et ne peut conduire un courant électrique. Il est alors dit isolant. A première

Chapitre I : Etude bibliographique

vue, l'association des deux propriétés est incompatible. Cependant, les semi-conducteurs possédant un large gap (au minimum supérieur à 3.1 eV correspondant à une longueur d'onde de 400 nm) sont théoriquement transparents dans le domaine du visible [03].

I.2.2. Dopage des OTCs

Le dopage provoque l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap, entre la bande de conduction et la bande de valence comme le montre la figure I.3.

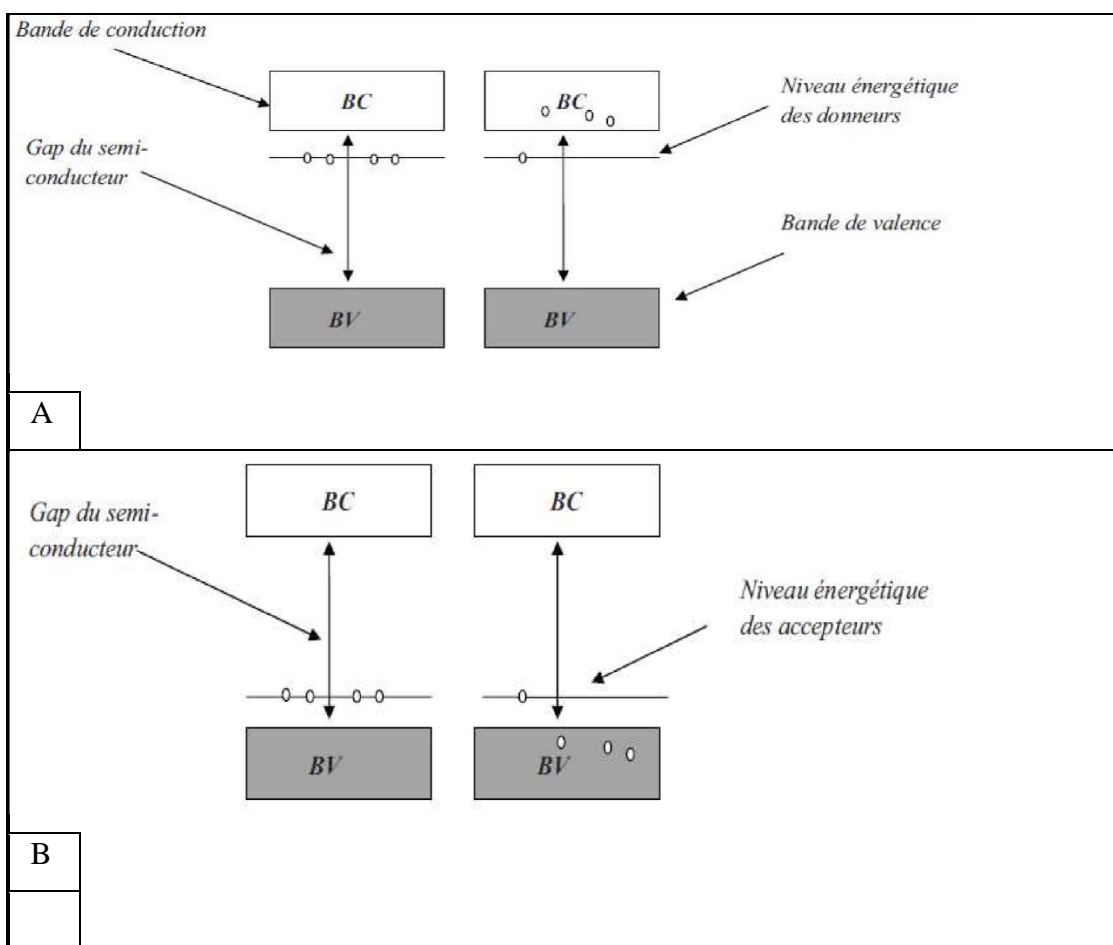


Figure I.2: Diagramme énergétique d'un semi-conducteur: (A) de type n, (B) de type p

Lors d'un dopage n, l'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction (BC). Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons migrent dans la bande de conduction est plus facilement atteinte, d'où l'augmentation de la conduction [04]. Par contre, lors d'un dopage p, l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence (BV). L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des

électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence. Le dopage de type p est actuellement un challenge important et une des clefs du développement des composants optoélectroniques. Ce type de dopage n'a été effectué que par les méthodes de dépôt physiques [04].

Selon la littérature, les oxydes transparents conducteurs (TCOs) ont été dopés avec plusieurs éléments tels que: l'aluminium (Al) [05], le cuivre (Cu) [06], le niobium (Nb) [07], le nickel (Ni) [08], l'antimoine (Sb) [09], l'indium (In) [10], le lithium (Li) [11], le fluor (F) [12], le fer (Fe) [13] et le cobalt (Co) [14].

I.2.3. Généralité sur l'état électronique de surface d'un semi-conducteur

En général, un semi-conducteur, imaginé infini, présente dans son volume des états énergétiques qui contribuent à déterminer son type de conduction. Ces états se forment généralement, après création de défauts structuraux provenant d'écarts à la stœchiométrie ou d'impuretés introduites par dopage.

Dans un cas réel, lorsqu'on coupe un cristal imaginé infini pour créer une nouvelle surface, des liaisons entre atomes à la surface sont brisées et des défauts de topologie (lacunes, marches) apparaissent. Ces surfaces sont qualifiées de surfaces propres et doivent être distinguées des surfaces réelles sur lesquelles des atomes provenant de la phase gazeuse environnante sont adsorbés. Dans ce cas, il apparaît alors, dans la bande interdite, des états énergétiques supplémentaires ou états de surface qui sont classés en deux catégories :

- Les états intrinsèques dus à la brusque discontinuité du réseau cristallin,
- Les états extrinsèques dus à la présence d'espèces étrangères à la surface du solide.

En présence d'un état accepteur, créé par exemple par l'adsorption d'oxygène, la surface se charge négativement et la concentration des électrons dans le semi-conducteur diminue. Dans le solide, au voisinage de sa surface, il y a donc apparition d'une zone de déplétion pauvre en porteurs majoritaires, comprenant uniquement des défauts ionisés positivement. La conductivité au voisinage de la surface est par conséquent faible. Inversement, si l'état est donneur, créé par exemple par l'adsorption d'hydrogène, la surface se charge positivement et il y a accumulation des porteurs libres à son voisinage. Dans les deux cas, le transfert d'électrons entre le volume et la surface s'arrête lorsque les niveaux de Fermi de la surface et du solide sont égaux. Mais ce transfert aura entraîné une courbure des bandes de conduction, de valence et du

Chapitre I : Etude bibliographique

niveau donneur principal afin d'assurer la continuité de ceux-ci entre la surface et le solide (figure I.6),.

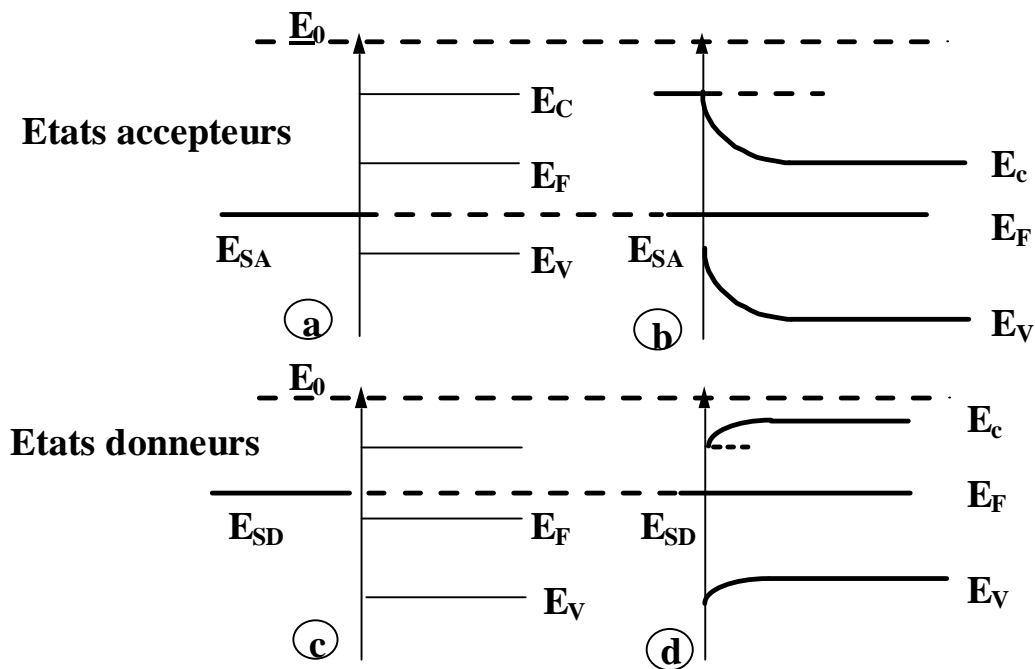


Figure I.3 : Défaut extrinsèque à la surface du solide : cas d'un semi-conducteur de type n. a et c : état initial, b et d : état d'équilibre

I.2.4. Applications des Oxydes transparents conducteurs

Ces TCO sont des matériaux largement utilisés car de nombreuses applications industrielles recherchent cette combinaison de transparence optique et de conductivité. Certaines de ces applications sont énumérées ci-dessous :

- Écran plat
- Vitres antigels
- Vitres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, etc.)
- Dispersion de la charge statique
- Cellule solaire :

En tant que contact frontal, la lumière doit la traverser pour pénétrer dans la cellule solaire. Pour chacune de ces applications, un TCO spécifique est sélectionné en fonction des exigences de production et d'autres attributs requis par l'application (résistance à certains éléments, etc.).

I.3. Généralités sur les couches minces

I.3.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince d'un certain matériau est un élément du matériau, sa taille (appelée épaisseur) a été considérablement réduite, elle s'exprime donc en nanomètres à 10^2 nm, et cette petite taille entre les deux interfaces Distance (presque bidimensionnel) provoque un changement dans la plupart des propriétés physiques

I.3.2. Techniques de dépôt des couches minces

Les méthodes de dépôt physique sont en général en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus.

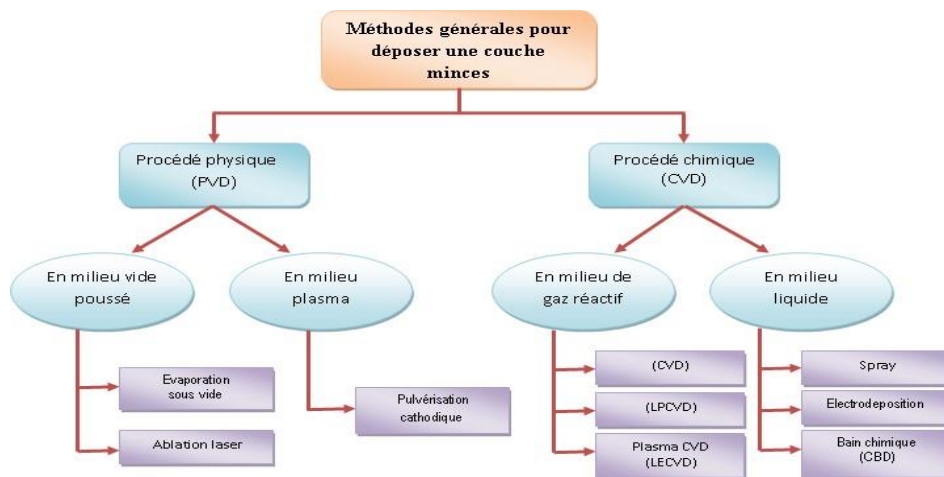


Figure I.4 : Diagramme des différentes méthodes de dépôt des couches minces [15]

I.3.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur CVD

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour Chemical Vapor Deposition) utilise des précurseurs gazeux. La première utilisation de ce procédé date de 1893 (dépôt de tungstène pour la réalisation de lampe à incandescence). Le principe consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau à déposer (précurseur) avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autres gaz [16]. Il se produit alors une ou plusieurs réactions chimiques donnant au moins un produit solide au niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur.

Le procédé de dépôt peut se résumer en 5 phases :

Chapitre I : Etude bibliographique

- transport du (ou des) espèces réactives gazeuses vers le substrat;
- adsorption des réactifs sur la surface;
- réaction en phase adsorbée et croissance du film;
- désorption des produits secondaires volatils;
- transport et évacuation des produits gazeux.

L'un des inconvénients majeurs de la CVD est la température nécessaire à l'activation de la réaction en surface, qui peut dépasser 1000°C et entraîner des modifications des propriétés du substrat. Afin de diminuer la température du substrat, plusieurs approches ont été développées telles que, l'utilisation de réactifs se décomposant à basse température MOCVD ¹, la CVD à basse pression LPCVD ⁵ ou encore le chauffage très localisé par laser LACVD [17]

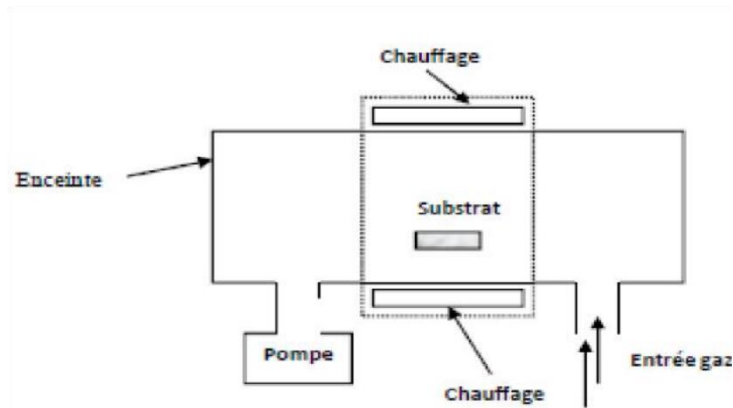


Figure I.5 : schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD.

I.3.2.2.Sol–Gel

L'une des techniques de dépôts des films minces de SnO_2 est et la technique Sol Gel [18], La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité donne à cette technique une grande importance dans des différents domaines technologiques comme l'optique [18,19], l'électronique [20], les biomatériaux [21]. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [22]. Le principe de base du procédé sol-gel est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se

Chapitre I : Etude bibliographique

transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

Il est nécessaire de rappeler quelques définitions [22.23] :

Sol est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.

Gel est un réseau solide tridimensionnel interconnecté, expansé au travers d'un milieu liquide d'une manière stable. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué d'unités chimiques sub-colloïdales (macromolécules), le gel est appelé polymérique.

Précipité est le résultat de la formation d'agglomérats séparés et denses, dans des conditions où ils ne peuvent pas être dispersés d'une manière stable au sein d'un liquide.

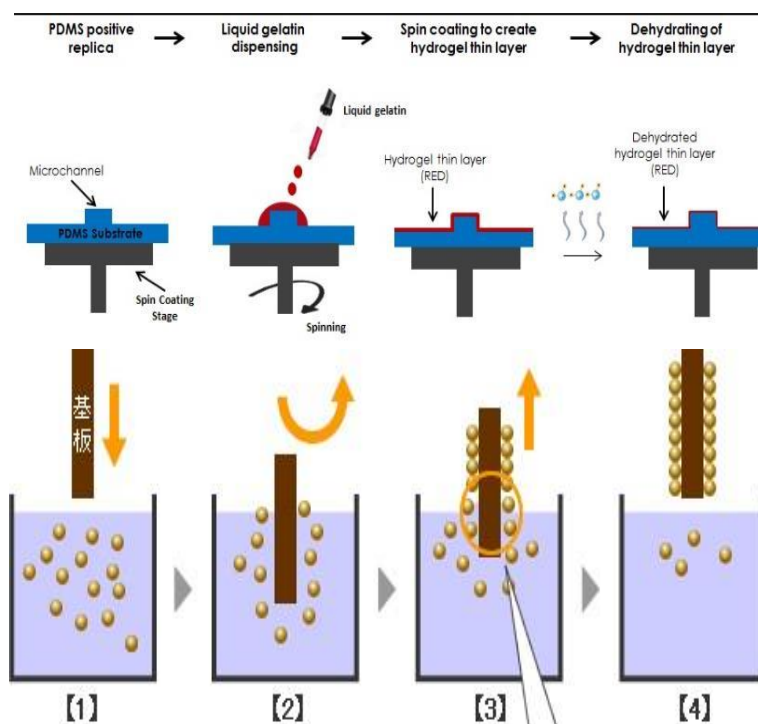


Figure I.6 : Représentation schématique du principe de dépôt par spin coating (a) et dip-coating (b)

I.3.2.3. Procédé par voie chimique assistée par plasma PECVD

Le procédé par voie chimique assistée par plasma PECVD¹ ou PACVD², est une technique qui permet de réaliser des dépôts solides à partir de précurseurs gazeux et de réactions chimiques assistées par une décharge électrique. Ces décharges électriques peuvent être de différents types : Soit des plasmas thermiques, tels que des arcs électriques à la pression atmosphérique, soit des plasmas *froids*, tels que les décharges entretenues (alternatives) à basses pressions : décharges basse fréquence, radiofréquence ou micro-onde. Le principal avantage du procédé PECVD par rapport au procédé non assisté est la possibilité de déposer des couches sur des substrats qui sont maintenus à des températures relativement basses (inférieures à 300°C). En effet, l'énergie thermique nécessaire aux réactions dans le cas du dépôt CVD non assisté est remplacée par l'action des électrons et des ions énergétiques du plasma qui permettent d'activer les réactions sur le dépôt en croissance. On peut donc déposer des matériaux sur des substrats qui ne supporteraient pas les températures imposées par le dépôt non assisté. La limitation principale du procédé PECVD est :

- ❖ la difficulté de déposer des matériaux purs;
- ❖ la température des substrats étant relativement basse;
- ❖ les gaz produits par la réaction ne sont pas désorbés et se trouvent donc incorporés dans la couche.

Par ailleurs, l'interaction du plasma avec les substrats peut éventuellement conduire à des inhomogénéités sur des pièces de géométrie complexe ou à des phénomènes de décharges électriques sur des pointes [23].

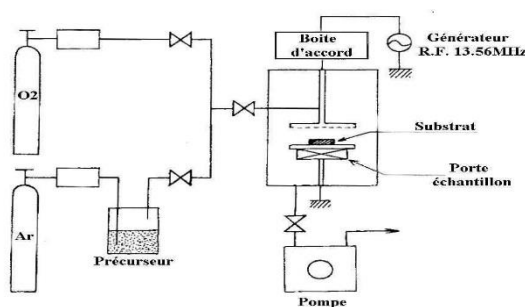


Figure I-7 : Schéma d'une installation de PACVD [24]. Composition Ar/O₂ (50-50%), température du substrat: 400°C.

I.3.2.4 Spray CVD

Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages :

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée;
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux;
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un Spray;
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé;
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique;
- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation du Spray généré. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de Spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray CVD attendu. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent avoir lieu, (Fig-2.3) illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient [25].

Processus I Les gouttes de l'aérosol sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses ($<1 \mu\text{m}$). Évidemment, ce processus nécessite du temps. De plus, quand l'épaisseur du film croît, la couche tend à devenir poreuse et des craquelures peuvent apparaître. Ce processus correspond au principe de Spray pyrolyse.

Processus II Le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré, sans passer par la phase gazeuse (Figure I.8.).

Chapitre I : Etude bibliographique

Processus III Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se décomposant et/ou suivant les réactions chimiques. Ce mécanisme est similaire au dépôt hétérogène des procédés de CVD. Ce procédé tend à produire des films denses avec une excellente adhésion.

Processus IV Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et/ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène (similaire à une réaction homogène de CVD). La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.

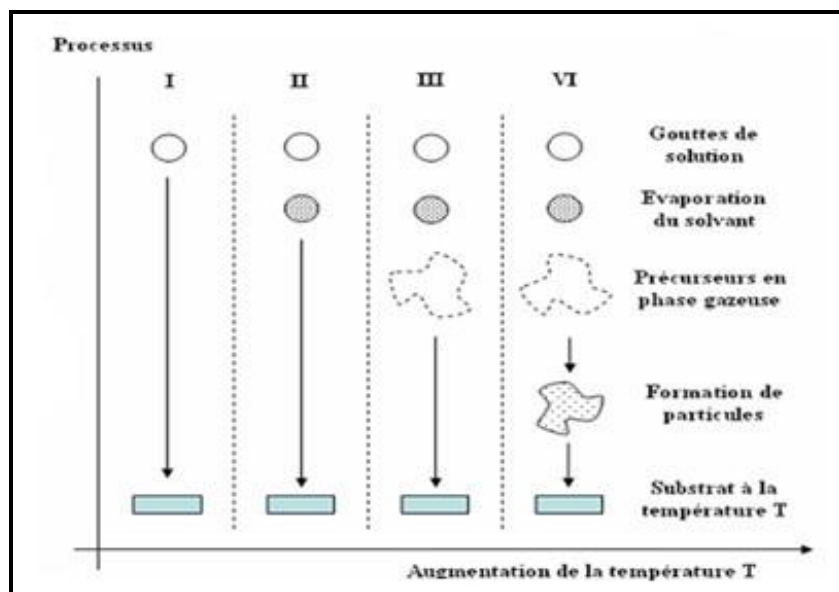


Figure I.8 : Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray CVD selon la température de dépôt [25]

I.3.2.5. Dépôts physiques en phase vapeur

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- la création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules);

Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat; — le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

I.3.2.6. Pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) [24,25]. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stoechiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [26]. L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques et réduites.

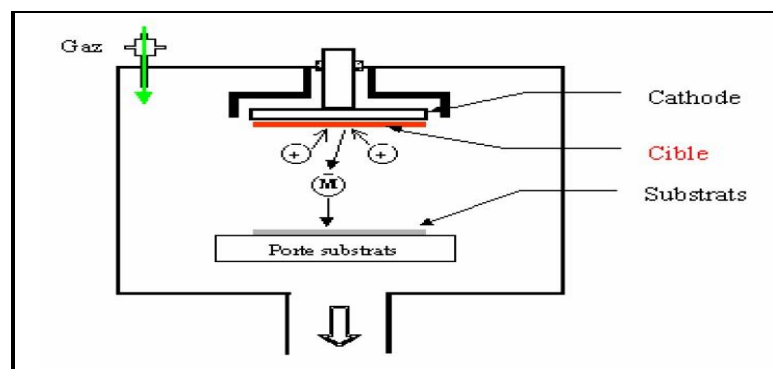


Figure I.09 : Technique de pulvérisation cathodique [25]

I.3.2.7. *Spray pyrolyse* :

Plusieurs équipes de recherche se sont penchées ces dernières années sur la préparation de couches minces des oxydes métalliques par des méthodes simples de fabrication (évaporation, sol-gel, pulvérisation chimique,.....) [27, 28].

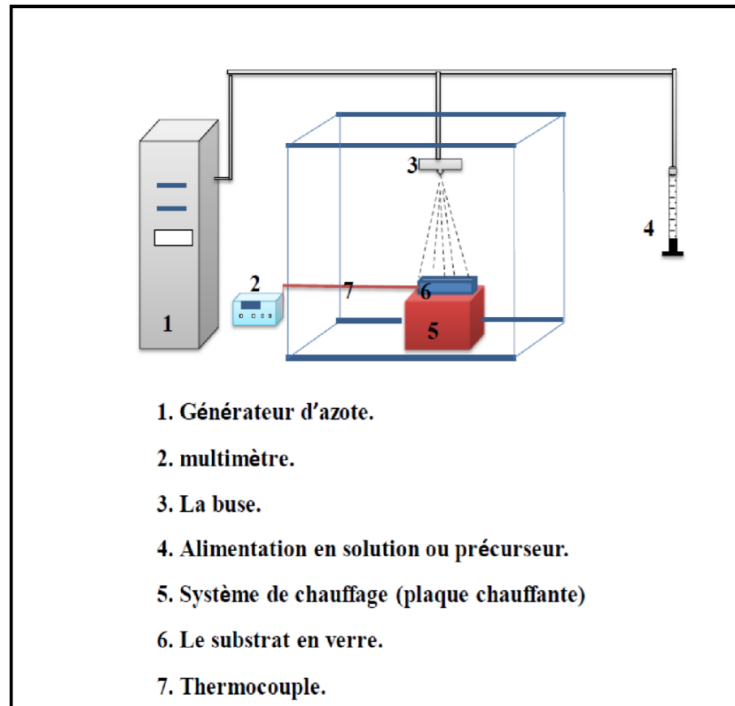


Figure I.10 : Le montage expérimental du dispositif de technique « SPRAY ».

I.4. Propriétés générales de l'oxyde d'étain (SnO_2)

I.4.1. Propriétés cristallographique

L'oxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante [29] appelée *cassitérite* et adopte une maille quadratique de type rutile. Son groupe d'espace est $P4/mnm$. La maille élémentaire a pour paramètres $a = b = 0,475$ nm et $c = 0,318$ nm et contient six atomes. Chaque ion étain Sn^{4+} , est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions oxygène, O^{2-} , tandis que chaque O^{2-} est entouré par trois

Sn^{4+} situés aux sommets d'un triangle isocèle (Figure.1.11).

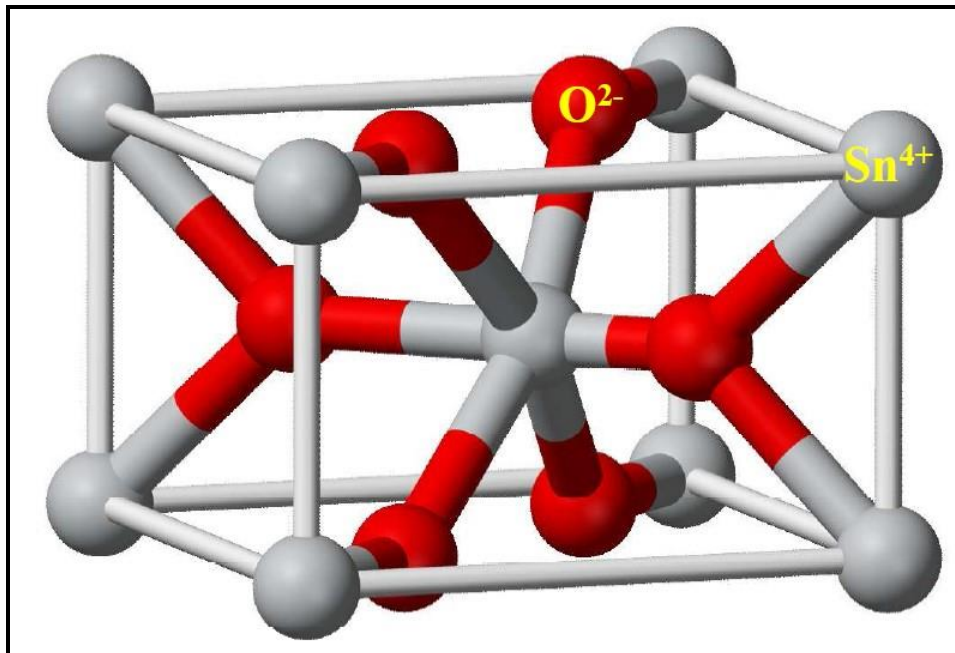


Figure 1.11 – Maille élémentaire du SnO₂ (structure rutile) [30]

Les rayons ioniques du cation Sn⁴⁺ et de l'anion O²⁻ ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm. L'oxygène est en position 4f (groupe d'espace P42/mnm) donnée par $(1 - u; 1 - u; 0)$, $(1/2 + u; 1/2 - u; 1/2)$ et $(1/2 - u; 1/2 + u; 1/2)$ avec étain occupe la position 2a, $(1/2; 1/2; 1/2)$ et $(0; 0; 0)$ [31].

1.4.2 Propriétés électriques

La notion de gap direct ou indirect (appelé aussi largeur de bande interdite), est liée à la position des extrema des bandes de valence et de conduction, dans le diagramme représentant ces énergies en fonction du vecteur d'onde \vec{k} . Dans le cas où ces extrema sont situés au même point de l'espace réciproque des vecteurs d'onde \vec{k} , la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction se fait verticalement, et la transition est dite directe (figure I.5.a). En revanche, lorsque ces extrema sont situés en des points différents de l'espace réciproque, la transition se fait avec l'assistance d'un phonon, et la transition est de type indirect.

La figure I.5.b montre la structure de bandes de l'oxyde d'étain cristallin rutile. Il s'agit d'un semi-conducteur de type N à gap direct, avec les extrema respectifs des bandes de valence et de conduction au centre de la zone de Brillouin Γ . La largeur de la bande interdite vaut 0,6 eV dans

Chapitre I : Etude bibliographique

le matériau massif. Cette valeur peut varier suivant le mode de préparation, la densité de lacunes oxygène ou encore la présence de dopants (élément du groupe III, Cl^- , F^- ...).

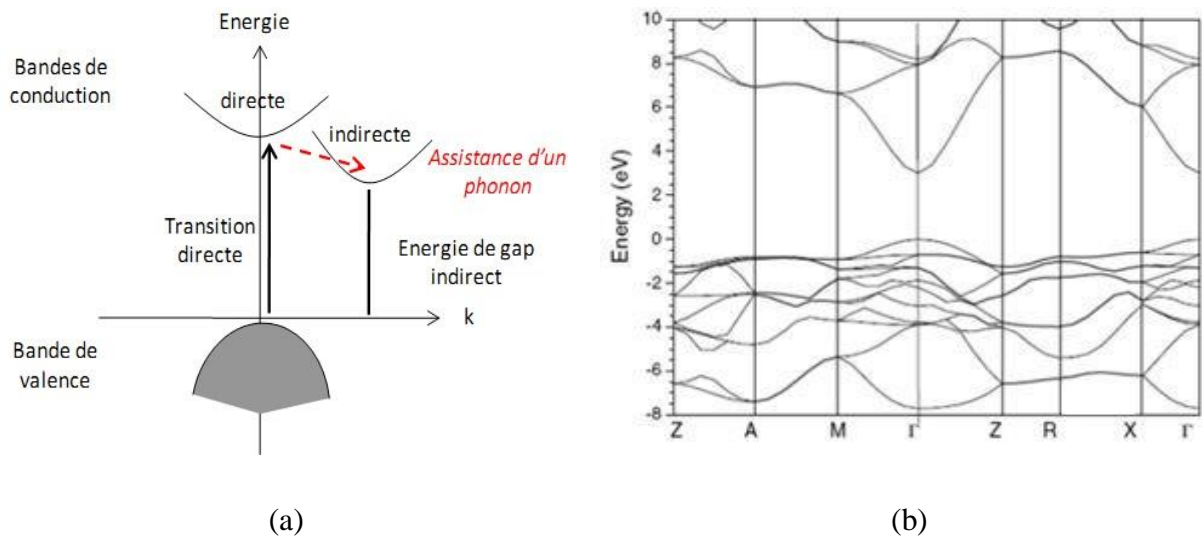


Figure I.12 : Diagramme schématisé des processus de transition directe et indirecte dans un semi-conducteur (a), Structure de bande calculée (b) [32]. (Γ , A, M, Z, R, X sont des points critiques ou de haute symétrie de la zone de Brillouin).

La densité en porteurs de charges et la mobilité de SnO_2 poly cristallin sont respectivement de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} et $18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [33]. Ces paramètres sont très dépendants du taux de cristallisation du matériau. La conductivité des couches d'oxydes SnO_2 purs varie de 10^2 à $10^5 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [34]. Elle est due à la formation de défauts intrinsèques engendrés par la présence de défauts d'oxygène dans la structure ou par celle des atomes Sn partiellement réduits [35]. La conductivité est non seulement fonction de la température, mais dépend aussi du taux de dopage, histoire du prétraitement de l'échantillon et de la pression partielle de l'oxygène pendant le recuit (figure I.6).

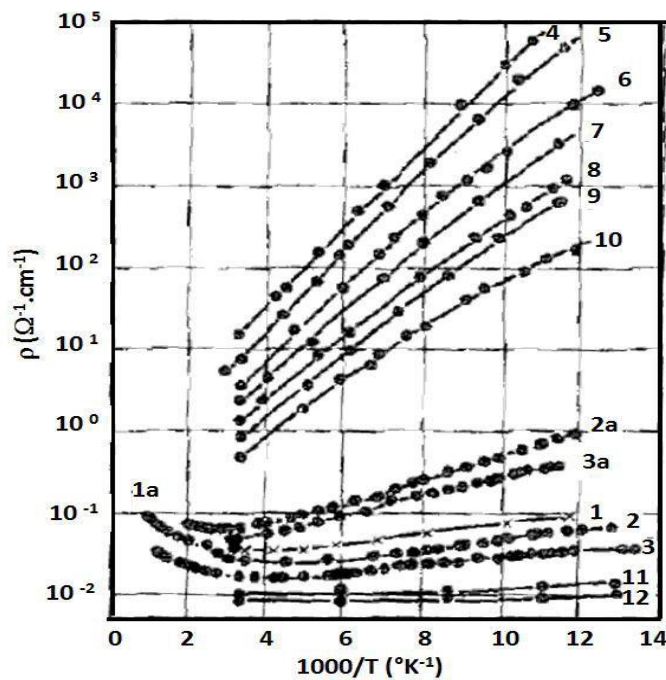


Figure I.13 : Résistance de SnO₂ en fonction de la température [36].

1 : SnO₂ sans recuit; 2 et 3 : recuits à l'air ; 2a et 3a : recuits sous Ar ; 4 : recuit sous 0,06 atm d'O₂ pendant 282h ; 5–10 : recuits sous 1 atm d'oxygène durant 71h et 161 h ; 11-12 : SnO₂ dopé avec Sb.

I.4.3. Structure électronique

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une bande interdite de 3,6 eV [37, 38]. Les lacunes d'oxygène formées par le transfert d'un atome d'oxygène, d'un site normal à l'état gazeux, permettent d'obtenir un semi-conducteur de type n. En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée possède 2 électrons - elle est alors dite neutre - qu'elle peut céder sous l'effet de la température. On a alors ionisation simple ou double de celle-ci [39]. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain Sn⁴⁺. Ils deviennent alors Sn²⁺ et se comportent Comme des donneurs d'électrons (figure I.5).

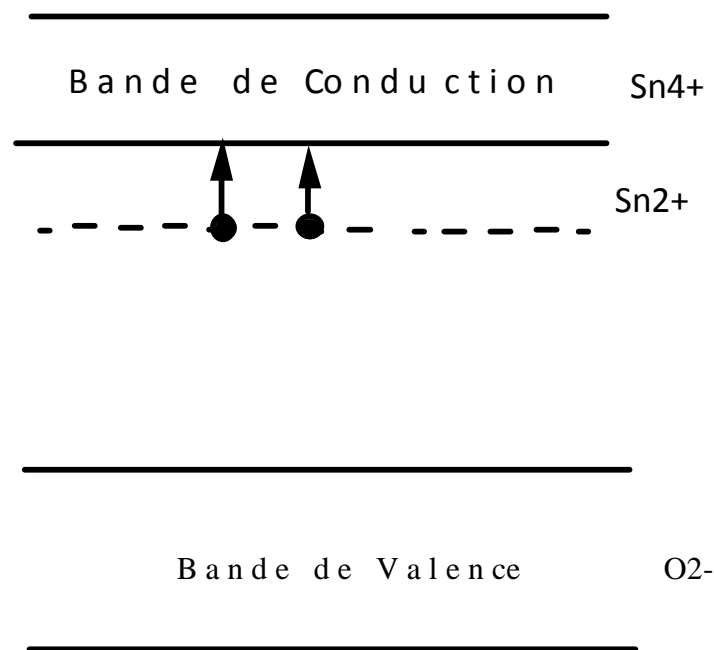


Figure I.14: Diagramme énergétique de SnO₂. D'après [39].

Dans la gamme de température 200-1350°C, Mizusaki *et al* [40], ont mis en évidence dans SnO₂, l'existence d'un déficit d'oxygène par rapport à sa composition stœchiométrique. La densité de lacunes (définie par x dans SnO_{2-x}), dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. Elle varie en général entre 10⁻³ et 10⁻² % at.

La concentration d'électrons dans SnO₂ pur est directement proportionnelle à celle des lacunes. De plus on peut montrer que, si on considère les lacunes d'oxygène doublement ionisées comme défaut majoritaire, la conductance électrique est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène et suit une loi en $P_{O_2}^{-1/6}$. En étudiant l'évolution de la conductance électrique de SnO₂ en fonction de la pression partielle d'oxygène, à plusieurs températures, Maier *et al* [41]

I.4.4. Propriétés optiques des films de SnO₂:

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

Chapitre I : Etude bibliographique

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

L'énergie de gap peut être déduite en traçant par exemple $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ (voir Figure I.15) et sa valeur s'obtient au point d'intersection de la droite avec l'axe (énergie).

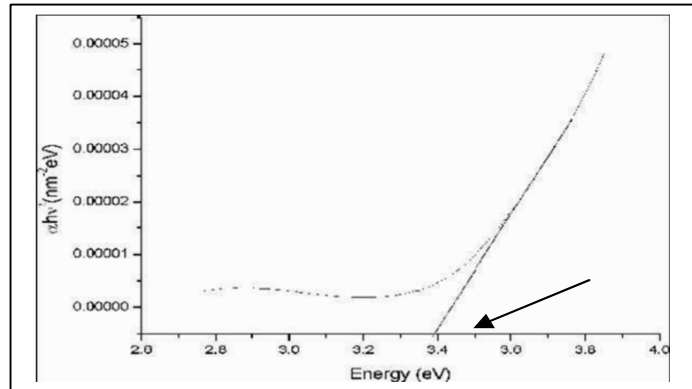


Figure I-15 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ ou l'énergie de gap des films SnO₂ obtenu par pyrolyse par spray (spray pyrolytical grown) recuit à 425 °C [42].

Les épaisseurs des films peuvent être calculées en utilisant une méthode des enveloppes à partir des spectres de transmission [42, 43,44].

1.4.5. Propriétés physico-chimiques

Dans le tableau I. 1, nous avons représenté les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain [45]:

Chapitre I : Etude bibliographique

<i>Masse moléculaire</i>	<i>150,70 g.mol-1</i>
<i>Densité spécifique</i>	<i>6,915</i>
<i>Point de Fusion</i>	<i>1630°C</i>
<i>Point d'ébullition</i>	<i>2330°C</i>
<i>Température de Debye</i>	<i>760°C</i>
<i>Masse effective</i>	<i>m*= 0.3m0</i>
<i>Résistivité à l'état pur</i>	<i>3 108 Ω.cm</i>
<i>Gap direct</i>	<i>3,5-3,8 eV</i>
<i>Indice de réfraction</i>	<i>2,093</i>
<i>Masse volumique</i>	<i>6,915 g.cm-3</i>

Tableau I. 1 : les données physico-chimique essentielles de l'oxyde d'étain.

I.4.6 Les applications des couches minces de SnO₂

I.4.6.1 Applications de la Photo catalyse

Les propriétés de dioxyde d'étain démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.

I.4.6.2 Électrodes transparentes conductrices

SnO₂ en couches minces est largement industrialisés et utilisés en tant qu'électrodes transparentes dans de nombreuses applications comme les écrans plats, les panneaux, les dégivreurs de vitres dans les automobiles, les dissipateurs d'électricité statique des photocopieurs, les écrans tactiles, les vitrages intelligents ou toutes autres applications optoélectroniques. [46]

I.4.6.3 Les détecteurs à gaz

Le dioxyde d'étain est utilisé dans le domaine de contrôle de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques. Il présente, en effet, des variations tout à fait remarquables de sa conductivité électronique en fonction de la nature des espèces chimiques adsorbées à sa surface. Pour avoir de bonnes propriétés, une détection efficace et sélective de gaz, le dioxyde d'étain doit posséder des lacunes d'oxygène pouvant s'ioniser et produire des électrons libres. Il doit donc être sous stœchiométrie en oxygène

Chapitre I : Etude bibliographique

(SnO_{2-x}), ses propriétés de conduction provenant de l'existence de ces défauts qui agissent comme donneurs ou accepteurs de charge (lacunes d'oxygène, impuretés,...) donc ces couches d'oxyde d'étain sont influencées par l'environnement chimique gazeux en contact avec la couche. Ainsi, l'adsorption par physisorption ou chimisorption d'espèces chimiques en surface de la couche modifie sa conductivité par une modification des états électroniques du semi-conducteur par déplacement d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

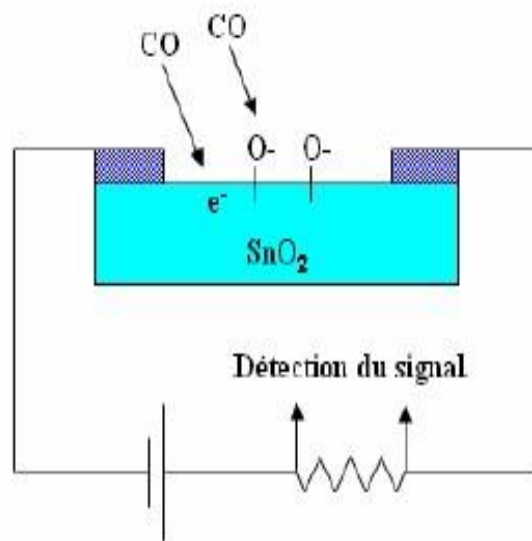


Figure I.16. : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO_2 . [47]

Un exemple de capteur à gaz à base de SnO_2 est présenté à la (figure I.5) pour la détection du monoxyde de carbone CO. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis [48].

I.4.6.4. Applications photovoltaïques

L'oxyde d'étain pourrait être utilisé dans une cellule, comme couche conductrice, s'il est dopé au fluor ou bien à l'antimoine. L'oxyde d'étain peut aussi être utilisé comme barrière de protection chimique, car il présente une bonne stabilité chimique ou encore comme couche antireflet. Le fait d'être à la fois transparent et très bon conducteur électrique, le SnO_2 est utilisé comme électrode transparente en remplaçant l'ITO, en raison de son faible coût [49, 50,51]. Il possède une conductivité et une mobilité électronique très élevées, sous irradiation solaire, la création des paires électrons trous est faible à cause de l'absorbance élevée dans le domaine de l'ultraviolet (inférieur

Chapitre I : Etude bibliographique

à 380nm) et un gap optique de 3,6eV. Dopé au fluor, le SnO₂ présente une bonne conductivité et une forte transmission (plus de 85 %) dans le visible. Des couches de dioxyde d'étain non dopées déposées par spray pyrolyse sont utilisées comme couches antireflet, dans une cellule solaire, afin de réduire la réflexion du rayonnement incident à la surface de la photopile et présente une réflectivité moyenne de 3 % dans une gamme de longueur d'onde de 600 à 1000 nm [52].

I.4.6.5. Application photo-catalytique

La photo catalyse hétérogène est une méthode alternative de traitement des polluants organiques présents dans l'eau. Les systèmes à base de SnO₂ peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Les plus anciens et les plus brevetés sont les catalyseurs à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composés aromatiques dans la synthèse d'acides organiques et anhydrides d'acides. Plus récemment, des oxydes mixtes Sb-Sn ont été employés dans l'oxydation sélective et l'Am oxydation du propylène en acroléine, acide acrylique et acrylonitrile. Il est également actif dans la réaction d'oxydation de CO à des températures inférieures à 150°C. Enfin, le dioxyde d'étain dopé ou non présente des propriétés intéressantes en catalyse de réduction des NOX (De NOX). Teraoka et collrapportés par Boufaa Nassima [53], ont en effet montré son activité et sa stabilité dans la réduction sélective du NO par les hydrocarbures à 400°C en présence d'un excès d'oxygène. De même un catalyseur à base de palladium déposé sur SnO₂ est actif dans des réactions de NOx par CO en présence d'O₂ à 180°C [53].

I.5. Généralités sur la photo catalyse

I.5.1 Principe et Mécanisme :

La photo catalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, souvent un semi-conducteur, qui peut être excité pour former un site électro donneur (site de réduction), et un site électro accepteur (site d'oxydation) fournissant ainsi de puissants agents redox. Ce processus est hétérogène puisqu'il implique deux phases actives : solide et liquide. [54] La structure de semi-conducteur contient trois bandes :

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

Lorsqu'on applique une radiation d'énergie supérieure à celle de la bande gap, le semi-conducteur à excité de façon les électrons de la bande de valence se déplacent vers la bande

Chapitre I : Etude bibliographique

de conduction et laissant une lacune vide appelée : trou positif. Après la séparation, le pair électron /trou positif peut se recombiner en dégageant une chaleur on peut s'impliquer dans des réactions de Transfert d'électrons avec d'autre espèces a la surface. [54]

Pour qu'une réaction d'oxydation puisse avoir lieu, la bande de valence doit avoir un potentiel d'oxydation plus grand que celui du substrat en considération. Le potentiel d'oxydoréduction de la bande de valence et de la bande conduction des différents semi-conducteurs varie entre 4 et 1 volt, celui de la bande de conduction varie entre 0.3 et -1.5 volts par rapport à l'électrode d'hydrogène. Dans le cas de l'utilisation d'un semi-conducteur (SnO_2), son activation se fait par un apport d'énergie lumineuse $h\nu \geq E_g$ (énergie de la bande interdite). Lors de cette étape d'activation il y a création d'un pair électron (e^-) /trou (h^+) (Eq I.1), dont il résultera le passage d'un e^- de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (un trou h^+ et un site de réduction (un électron e^-).

$\text{SnO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$ (Eq I.1) (La figure I.1) représentent du principe de Photo catalyseur SnO_2 .

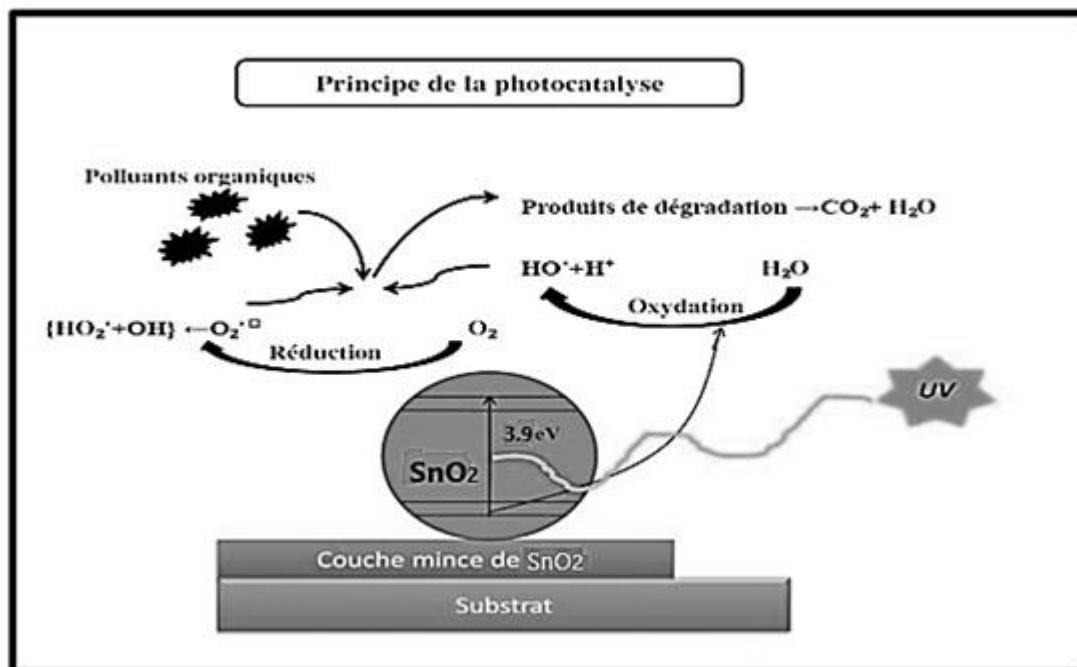


Figure I.17 : principe de Photo catalyseur SnO_2 [54].

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre consiste en l'étude des généralités et dopage sur les oxydes transparents conducteur (TCO) ; donnée la définition de couche mince plus des méthodes d'élaborations [procédé chimique (CVD) et procédé physique (PVD)] et des applications (photo-catalytique), aussi des propriétés optique électrique électronique de l'oxyde d'étain

Enfin nous allons expliquer les techniques de caractérisations des couches minces de (SnO_2)

Chapitre II : Elaboration et technique De caractérisation

II.1. INTRODUCTION

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

II.2. Elaboration des couches minces de SnO₂ [Co, Fe et Ni]

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

L'introduction des dopants peut améliorer les propriétés électriques de cette couche et peut donc modifier de façon plus ou moins importante, selon le dopant et le taux de dopage, la conductivité de matériau. [55] Dans ce travail, on a choisi les éléments suivants : (Ni, Fe et Ni). L'objectif de ce travail est l'étude des caractéristiques optiques des couches minces de SnO₂, Sn_{0.95}M_{0.05}O₂ [Co, Fe et Ni] élaborés par procédé pyrolyse. Celle-ci est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, les revêtements en céramique et les poudres. À la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de film, le spray pyrolyse représente une méthode très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement).

Il offre une technique extrêmement facile pour la préparation de couches de toute composition. Le spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, films poreux, et pour la production de poudres. Même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. [56]

II.3. Préparation de couches minces

II.3.1. Etude de la solution à pulvériser

Le procédé spray pyrolyse qui est une technique de dépôt intermédiaire entre la pulvérisation pneumatique et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), semble être très simple et relativement rentable particulièrement en ce qui concerne le coût d'équipement. Cette dernière nous permet de

Chapitre II : Elaboration et technique de caractérisation

préparer avec succès les couches minces de SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M=Ni, Fe et Co] à partir de solution de chlorure d'étain [$\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$] dissout dans l'éthanol absolu, divers mélanges éthanol-eau, et le méthanol. La procédure de préparation est maîtrisée depuis plusieurs années, et des films de SnO_2 performants ont été obtenus.

Les caractéristiques des films sont influencés généralement par les conditions de la préparation telle que la méthode de la déposition, la température de recuit, types de substrats ...etc. Dans ce travail, l'expérience de l'élaboration des couches minces de SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M=Ni, Fe et Co], a été effectuée sur des substrats en verre chauffés à une température fixe de 450 C° .

En utilisant le mélange de solutions suivantes :

- **Pour le SnO_2 non dopé :**

- 0.6g de chlorure d'étain [$\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$] (pureté 90~99%).
- 10 ml de méthanol (CH_3OH) (pureté 99.5%).
- 07 ml bi distillée (résistivité = $18.2\text{ M}\Omega\text{cm}$).
- 1 ml de HCL

- **Pour les couches minces de $\text{Sn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$:**

- 0,6g de chlorure d'étain [$\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$] (pureté 90~99%).
- 0,03g de Nickel

- **Pour les couches minces $\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$**

- 1,08553g de chlorure d'étain [$\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$] (pureté 90~99%).
- 0.03g de Cobalt (Chloride (III) hex hydrate ($\text{Cl}_2\text{Co}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$))

- **Pour les couches minces $\text{Sn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$**

- 0,6g de chlorure d'étain [$\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$] (pureté 90~99%).
- 0,03g Iron (III) Chloride hex hydrate ($\text{FeCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

II.4 Conditions expérimentales de dépôt

II.4.1. Choix du substrat de dépôt

Les couches de SnO_2 étudiés sont déposées sur un seul type de substrats, ces substrats sont des lames en verre microscopique coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant. (Dimensions, la longueur \times largeur \times épaisseur : $30\text{mm} \times 12\text{mm} \times 1,2\text{mm}$), Le choix du substrat dépend de la caractérisation à effectuer sur la couche. Les substrats en verre sont utilisés pour l'étude des

Chapitre II : Elaboration et technique de caractérisation

propriétés structurales et optiques, Tandis que celles en silicium pour l'étude des propriétés électrique et optique. Ce choix de verre est du à deux raisons

- Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.
- Un bon accord de coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le SnO_2 ($\alpha_{\text{verre}}=85.10^{-7} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{SnO}_2}=45.10^{-7} \text{ K}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, et pour des raisons économiques.

II.4.2. Préparation des substrats

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

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

II.5. Spray pyrolyse

II.5.1. Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est défragmentée par un atomiseur en fines gouttelettes, puis projetés sur un substrat chauffé. La haute température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés.

L'expérience peut être réalisée à l'aire libre si les constituants n'ont pas nocifs et peut être préparée dans une enceinte sous un vide, environ, de 50 Torr. [57]

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

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

II.5.2. Montage expérimental utilisé

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

Les principaux éléments du montage sont :

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

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

Fréquence de vibration ultrasonique est de 40 kHz et la puissance utilisée est de 130 W. La taille médiane de la goutte à 40 kHz est de 45 microns. La distance entre le bec de pulvérisation et le substrat est égale à 25 cm et pendant le dépôt, la solution s'est tenue à un débit constant de 20 ml / 1h.

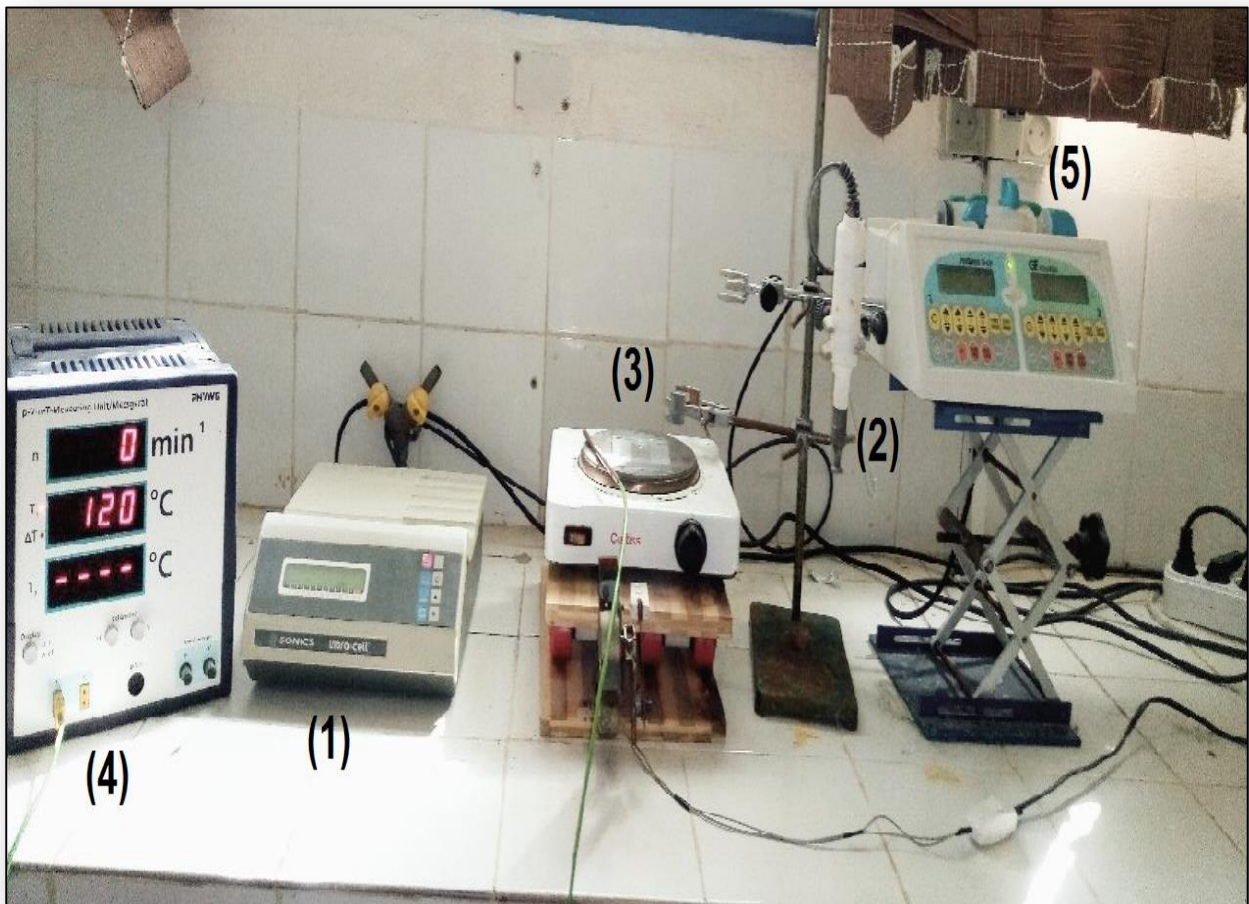


Figure II.1: Le dispositif complet de dépôt de couches minces par la technique de pulvérisation pyrolytique par ultrasons (USP).

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

Technique USP à la température du substrat de 450 °C. La quantité d'eau dans la solution de départ est de 50 ml et le temps de dépôt est de 30min

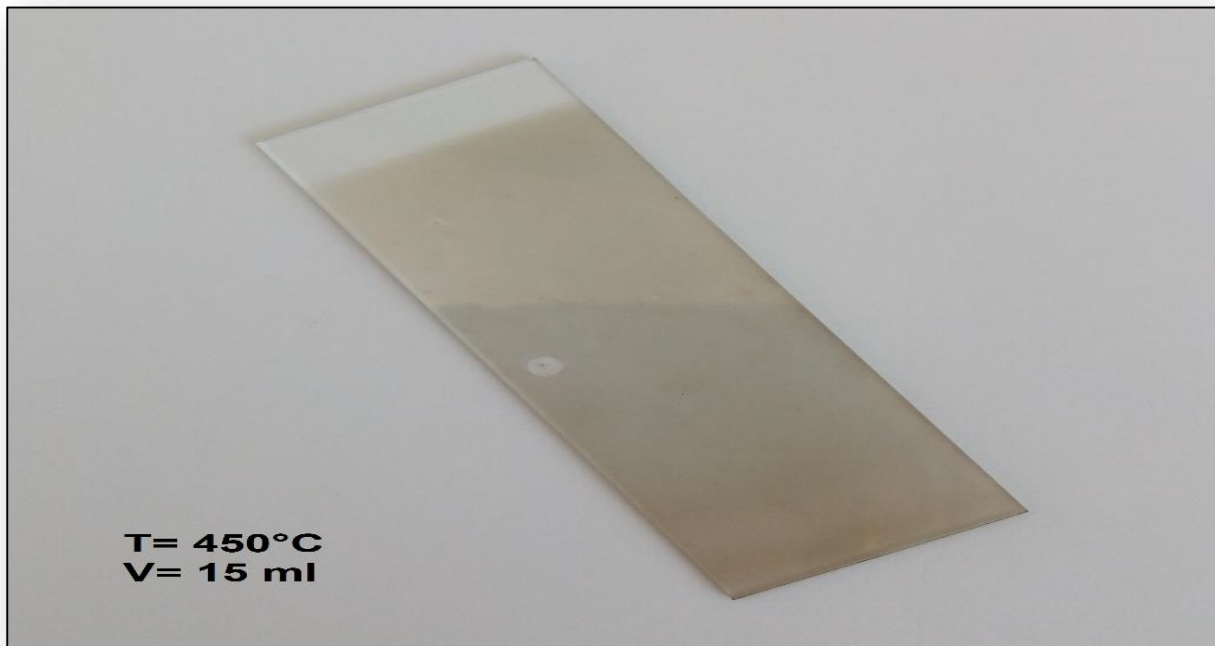


Figure II.2. Photos montrant des couches minces de SnO₂ déposées sur substrat de verre par la technique USP.

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

II.6. Les effets thermoélectriques

Les effets thermoélectriques sont des phénomènes associés à la présence simultanée de courant électrique et de flux de chaleur dans un système, en pratique dans un métal ou un semi-conducteur. Pour une description rigoureuse de ces effets

II.6.1. Effet Seebeck

II.6.1.1. Définition

En 1821, le physicien Allemand THOMAS SEEBECK remarqua qu'une aiguille Métallique est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs de natures différentes et soumis à un gradient de température. Plus tard, on expliquera le phénomène par l'apparition d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température

Chapitre II : Elaboration et technique de caractérisation

(Figure I. 1). Un matériau thermoélectrique va donc permettre de transformer directement la chaleur en électricité.

L'utilisation la plus connue de cet effet est la mesure de la température à l'aide d'un thermocouple.

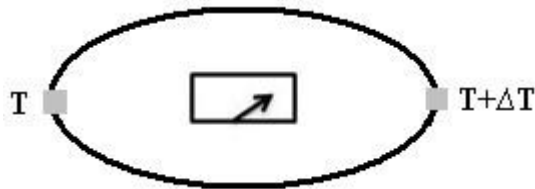


Figure II.3 : Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck.

II .6.1.2. Schéma de principe

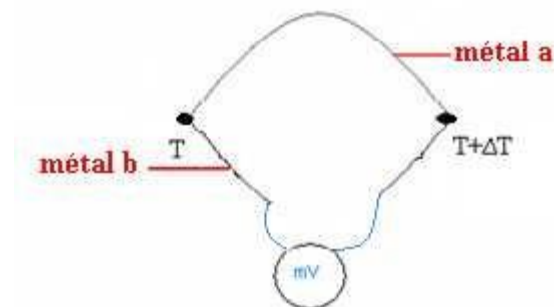


Figure II.4 : Principe de l'effet Seebeck.

Un gradient de température (dT) appliqué aux extrémités d'un barreau conducteur engendre spontanément une différence de potentiel (dV) proportionnelle à la différence

de température. La constante de proportionnalité constitue le coefficient Seebeck.

$$\alpha_{ab} S_{ab} \quad (I.1)$$

II.6.1.3. Explication du phénomène

Lorsqu'un métal est soumis à un gradient de température ΔT , l'énergie moyenne des électrons étant plus élevée du côté chaud que du côté froid, il en résulte un gradient énergétique. Celui-ci va donner naissance à une force qui va entraîner la diffusion des

Chapitre II : Elaboration et technique de caractérisation

électrons du côté chaud vers le côté froid. Cette diffusion entraîne la polarisation du matériau (accumulation des porteurs majoritaires négatifs du côté froid et les porteurs majoritaires positifs du côté chaud) qui induit un champ électrique E dont l'effet est d'aider les électrons froids à diffuser vers le côté chaud [58,59].

Le rapport de $\Delta V / \Delta T$ est défini comme le coefficient de Seebeck, ou thermopower, qui est défini par :

$$S_{AB} = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

Où S_{AB} est la différence entre les coefficients Seebeck absolus des matériaux A et B défini par :

$$S_{AB} = S_A - S_B$$



Figure II.5. Montage thermoélectrique de base.

Chapitre II : Elaboration et technique de caractérisation

La figure ci-dessus montre le circuit thermoélectrique de base. D'un matériau conducteurs des couche minces de SnO₂, Sn_{0.95}M_{0.05}O₂ [M=Fe, Co, et Ni] entre deux points différentes a et b. Dans le cas de l'effet Seebeck, une différence de température dT est appliquée entre a et b, ce qui entraîne l'apparition d'une différence de potentiel dV entre a et b.

En circuit ouvert, le coefficient Seebeck du couple de matériaux, S_{ab}, ou *pouvoir thermoélectrique*, est défini par :

$$S = -dV/dT$$

Le coefficient Seebeck s'exprime en V.K⁻¹ (ou plus généralement en μV.K⁻¹ au vu des valeurs de ce coefficient dans les matériaux usuels).

II.7. Teste photo catalytiques

II.7.1. Photo réacteur :

Dans ce mémoire, nous présentons l'expérience réalisée sur la dégradation photo catalytique du bleu de méthylène (BM), qui est un polluant organique, par les échantillons SnO₂

II.7.2. Colorant bleu de méthylène(BM) :

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique (basique), sa formule est C₁₆H₁₈N₃SCl et sa masse molaire est de 319.85 mol/g, sa solubilité dans l'eau est 40(g/l) a 20°C, ayant un point de fusion 180°C, C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique représente dans (la figure II.25). [60]

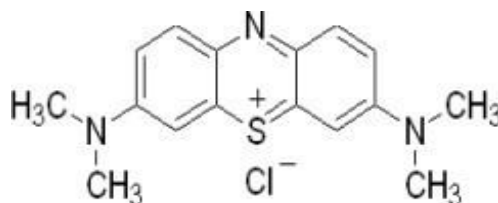


Figure II.6 : Structure chimique du bleu de méthylène [61]

II.7.3. Protocole expérimental

Les étapes de réalisation de la photo catalyse sont les suivantes :

Nous installons des échantillons sur le bicher

On ajoute un polluant (colorant) de bleu de méthylène figure II.07

Chapitre II : Elaboration et technique de caractérisation

Le dispositif est mis sous agitation pour homogénéiser la solution et sous irradiation UV. On enregistre les spectres d'absorption UV-Visible en fonction du temps de l'exposition pour quantifier la concentration du BM et sa dégradation

L'étude de la photo catalyse se fait dans la chambre du Photo réacteur (Source lumineuse)

Hermétique et protégée contre la lumière extérieure **figure II.07**



Figure II.07 : bleu de méthylène

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



Figure II.08 : Photo réacteur

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

II.8. Techniques de caractérisations

L'identification des matériaux nécessite des moyens de caractérisations, nous citons dans ce qui suit un aperçu des techniques utilisées pour caractériser nos couches minces de SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$, [M= Ni, Co, Fe], Nous présentons la technique de la spectrométrie (UV) visible et de l'infra-rouge à transformation de Fourier (FTIR) dans lesquelles nous avons en recours pour caractériser notre matériau.

II.8. 1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La technique de la diffraction des rayons X permet de déterminer principalement cristalline des couches déposées, la taille des cristallites et les contraintes internes exercées sur les films. [62]

II.8.1.1. Le principe de diffraction des rayons x et les lois de Bragg:

Le principe consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à enregistrer l'intensité de ces rayons qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace (Relation de Bragg). On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. Le principe de cette Méthode s'appuie sur la loi de Bragg [63].

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

λ : la longueur d'onde rayonnement incident θ :

Angle de Bragge.

n : ordre de la diffraction

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

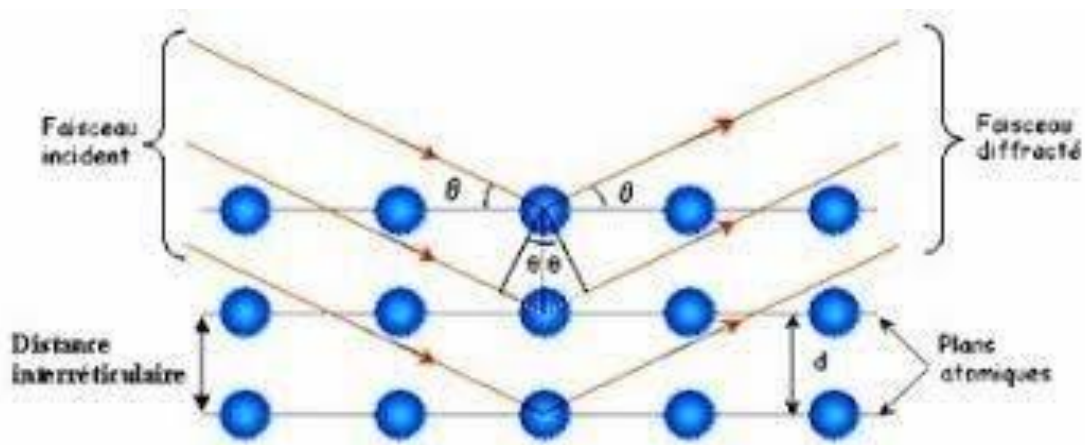


Figure II.09 : Diffraction de faisceaux de rayons X incidents sur les plans

Chapitre II : Elaboration et technique de caractérisation

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct (Figure II.9.). L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations :

- la ou les phases cristallines (position des pics);
- La taille des cristallites et/ou le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur);
- Les défauts d'empilement (forme des pics);
- L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions) [64].

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances inter réticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de la maille. Les positions et intensités des raies de diffraction de plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon [65].

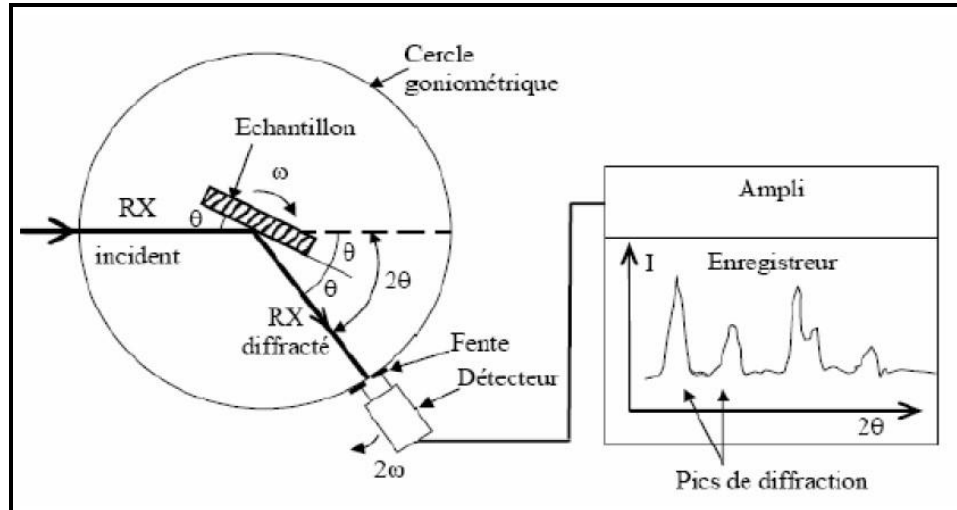


Figure II.10. Dispositif expérimental de la technique de la diffraction des rayons X

II.8.2. La spectrométrie UV/visible

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

Chapitre II : Elaboration et technique de caractérisation

UV/visible a été utilisée pour les dépôts de SnO_2 , $\text{Sn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$, [M Ni, Co, Fe,] et pour les substrats. Les spectres de transmission optique UV/visible ont été enregistrés au Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques(LASPI²A) du l'Université de Khenchela, sur un SpectroScan 80D spectrophotomètre UV-vis dans la gamme spectrale 663,8 nm.



Figure II.11. La spectrométrie U SpectroScan 80D

II.09. Tableaux récapitulatifs

	Rayonnement U- V-Visible	Infra Rouge Proche et moyen – lointain	
Longueur d'onde en nm	10 → 400 – 400 → 800	800 → 50000	50000 → 10 ⁶
Transitions énergétiques	Transitions électroniques + vibrationnelles + rotationnelles	transitions vibrationnelle + rotationnelles	transitions rotationnelles
Energie ΔE en eV	quelques eV	≈ 0.1	≈ 0.05

Chapitre II : Elaboration et technique de caractérisation

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

II.10. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons élaborés des couches minces de SnO₂, Sn_{0.95}M_{0.05}O₂ [M= Ni, Fe et Co] par la méthode de Spray Pyrolyse déposés sur des substrats en verre. Ainsi, nous avons les caractérisés par technique d'analyse diffraction des rayons (DRX), l'effet Seebeck, et U-V-Visible pour les applications photo catalytiques.

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction

Ce chapitre nous allons discuter les résultats obtenus des couches minces de SnO₂, Sn_{0.90} Mo_{0.05} O₂ [M = Fe, Co, et Ni]. Concernant l'effet de la nature de dopage sur les différentes propriétés structurel, électriques et photo-catalytiques.

III.2. Propriétés structurale

III.2.1. Analyses par diffraction des rayons X (DRX)

Tous les pics observés peuvent être indexés au sein de la structure tétragonale de type (rutile) du SnO₂ à l'aide de la carte de données JCPD N°01-077-0452 (fiche ASTM ((American Society for Testing and Matériels)) d'oxyde d'étain, Figure III.1.

<u>Name and formula</u>		<u>Peak list</u>						
Reference code:	01-077-0452	No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
Mineral name:	Cassiterite, syn	1	1	1	0	3,36243	26,487	100,0
Compound name:	Tin Oxide	2	1	0	1	2,65438	33,740	75,8
Common name:	Tin(IV) oxide - at 1100 K	3	2	0	0	2,37760	37,808	20,7
ICSD name:	Tin Oxide	4	1	1	1	2,31773	38,823	3,3
Empirical formula:	O ₂ Sn	5	2	1	0	2,12659	42,474	1,2
Chemical formula:	SnO ₂	6	2	1	1	1,77101	51,564	51,6
		7	2	2	0	1,68122	54,539	11,6
		8	0	0	2	1,59960	57,574	5,8
		9	3	1	0	1,50373	61,629	10,4
		10	2	2	1	1,48823	62,342	0,1
		11	1	1	2	1,44448	64,454	10,6
		12	3	0	1	1,42030	65,688	12,7
		13	3	1	1	1,36089	68,947	0,1
		14	2	0	2	1,32719	70,957	5,1
		15	2	1	2	1,27833	74,110	0,2
		16	3	2	1	1,21931	78,359	7,3
		17	4	0	0	1,18880	80,777	2,2
		18	2	2	2	1,15887	83,319	4,7
		19	4	1	0	1,15331	83,811	0,2
		20	3	3	0	1,12081	86,829	2,1
		21	3	1	2	1,09562	89,348	5,6
<u>Crystallographic parameters</u>								
Crystal system:	Tetragonal							
Space group:	P42/mnm							
Space group number:	136							
a (?):	4,7552							
b (?):	4,7552							
c (?):	3,1992							
Alpha (°):	90,0000							
Beta (°):	90,0000							
Gamma (°):	90,0000							
Calculated density (g/cm ³):	6,92							
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	72,34							
Z:	2,00							
RIR:	9,52							

Figure III.1. Fiche ASTM de l'oxyde d'étain

figure III.2. Montre les diagrammes de diffraction des rayons X des films minces de SnO₂, Sn_{0.90} Mo_{0.05} O₂ [M = Fe, Co, et Ni]. Dans tous les films minces de SnO₂, [M = Fe, Co, et Ni], on note la présence de pics situés à 2θ : 26.61°, 33.92°, 38.06°, 51.68°, 61.86°, 65.80°, et 81.22° par rapport aux lignes (110), (101), (200), (211), (310), (301), et (400) respectivement, révélant que les films ont une structure tétragonale de type rutile de SnO₂, qui sont indexés selon la carte de données de diffraction de poudre standard (JCPDS map no. : 77-0452, groupe spatial P42 / m nm) [66]. On note l'absence de pics supplémentaires des phases d'impuretés des types d'éléments dopants (Fe, Co et Ni) tels que Fe₂O₃, Fe₃O₄, CoO, NiO et NiO₂, respectivement dans ces

couches [67]. Ce résultat indique que (Fe, Co et Ni) ont été substitués dans le réseau hôte de SnO₂.

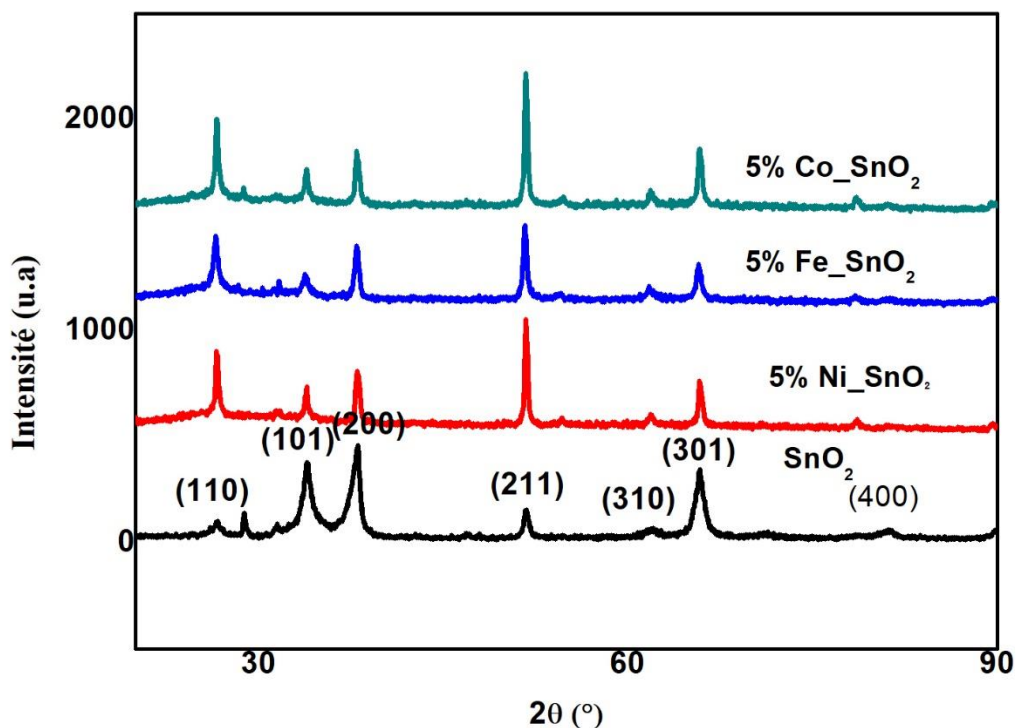


figure III.2. Les spectres de diffraction des rayons X des couches minces de SnO₂, Sn_{0.90} M_{0.05} O₂ [M = Fe, Co, et Ni].

III.2.2. Détermination de la taille des gains

échantillons	2θ _{hkl} (deg.)	d spacing (Å)	B (deg.)	Lattice Constants (Å)		D (nm)
				a	c	
SnO ₂	26.61	3.349	3.542	4.7364	3.1830	27.62
Sn _{0.95} Fe _{0.05} O ₂	26.53	3.359	2.362	4.7513	3.1937	41.29
Sn _{0.95} Co _{0.05} O ₂	26.61	3.349	1.771	4.7363	3.1885	52.92
Sn _{0.95} Ni _{0.05} O ₂	26.54	3.357	1.771	4.7483	3.1893	47.28

Tableau III.1. Paramètres structuraux des couches minces de SnO₂

Les paramètres du réseau et la taille des cristallites calculés à partir de la formule de Scherrer [68] :

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (01)$$

Où, D : est la taille moyenne des cristallites ([D] = nm), θ : est l'angle de diffraction en degré, 0,94 est un facteur de forme, λ représente la longueur d'onde des rayons X de la source de rayonnement utilisée pour la mesure ($\lambda_{Cu}=0,154$ nm), et β (rad) est la largeur de ligne pleine largeur à mi-hauteur (équation 2).

$$2dhkl \sin(\theta) = n\lambda \quad (02)$$

Où, h, k et l sont des entiers, d est l'espacement entre les plans dans le réseau atomique. En utilisant les équations standard [69], les paramètres de réseau 'a' et 'c', la densité de dislocation et le volume de cellule unitaire de la structure tétragonale des nanoparticules de SnO₂ ont été déterminés à partir des pics de diffraction de (110) et (101) ont été, respectivement, calculés à partir des équations suivantes :

$$\frac{1}{d^2} = \left[\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (03)$$

D'après le tableau 1, il a été observé que les paramètres du mailles de la cellule des couches minces de SnO₂, Sn_{0.90} M_{0.05} O₂ [M = Fe, Co, et Ni] ont augmenté par rapport à ceux des couches minces de d'oxyde d'étain pur.

III.3. Coefficient Seebeck

figure III. 3. Trace le ΔV en fonction de la température pour les films SnO₂ de 0 à 160 K. Clairement, les valeurs du coefficient Seebeck sont négatives avec la température. Le coefficient Seebeck négatif indique que le principal porteur de charge est l'électron au lieu du trou car le SnO₂ est un semi-conducteur de type n, Le coefficient Seebeck dans un métal typique contient généralement des contributions de deux mécanismes différents : la diffusion thermique des électrons et la traînée des phonons [70]. Si un gradient de température est disponible dans un échantillon, les électrons de l'extrémité la plus chaude auront tendance à diffuser vers l'extrémité la plus froide, de sorte qu'une différence de potentiel thermoélectrique entre les extrémités les plus chaudes et les plus froides ΔV est générée.

Alors, la magnitude du champ électrique peut être décrite comme, $E \sim S \nabla T$. $S \approx -\Delta V / \Delta T$ est le coefficient Seebeck

. Les coefficients Seebeck sont dans la gamme de $S = -76 \mu\text{V/K}$, $S = -110 \mu\text{V/K}$ et $S = -71 \mu\text{V/K}$, $S = -133$, pour SnO_2 et $\text{Sn}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.90}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.90}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$ respectivement.

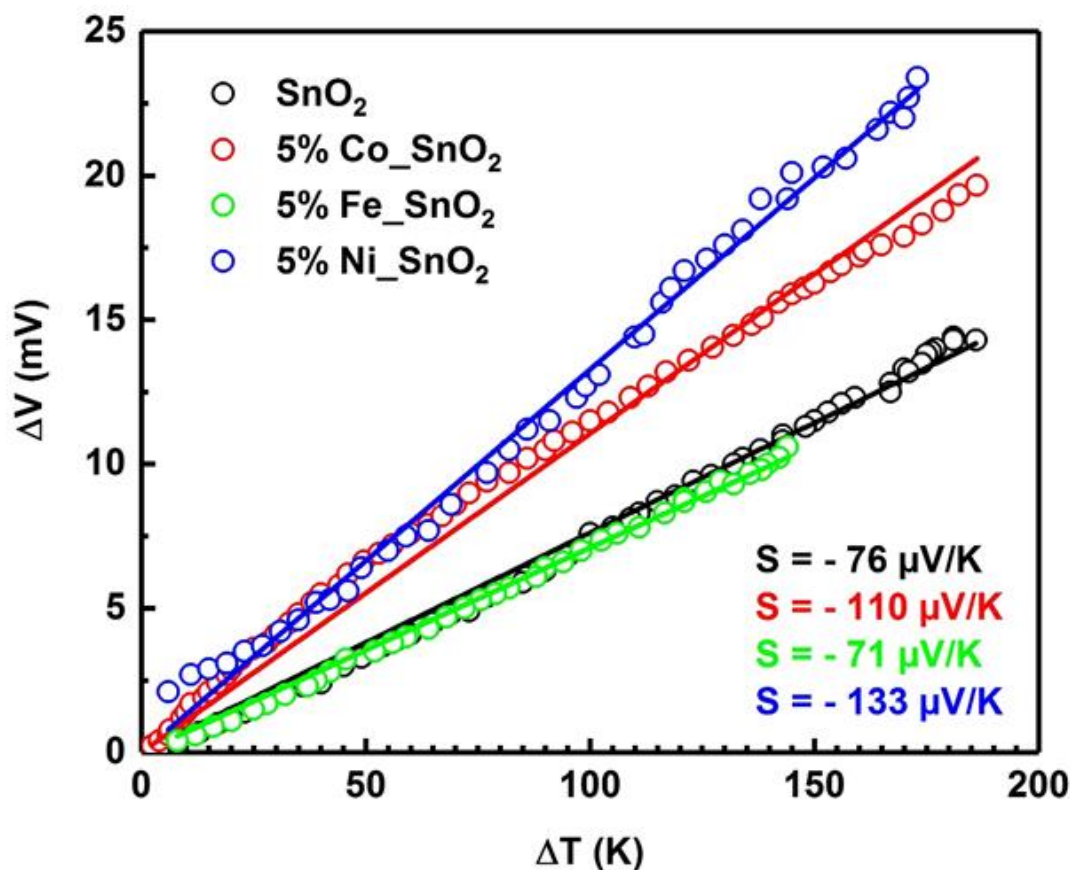


Figure III. 3. Le coefficient Seebeck des films minces de SnO_2 et de SnO_2 dopé avec Fe 5% et Co 5%, Ni 5% et Ni 2%.

III.4. La performance photo catalytique des films minces de SnO_2 dopés avec Fe 5% et Co 5% et Ni 5%, Ni 5%

Fig.III.4 illustre les changements de la concentration en MB avec l'augmentation du temps d'irradiation en utilisant des films minces de SnO_2 dopés au Fe 5%, Ni 5%, Ni 2%, Co 5% comme photo-catalyseurs. Dans tous les échantillons, ils révèlent la même tendance, c'est-à-dire que la concentration en MB diminue progressivement avec l'allongement du temps d'irradiation. Sous irradiation, le SnO_2 absorbe les photons et génère des électrons et des trous. Si ces électrons et ces trous peuvent se déplacer vers la surface des grains de SnO_2 , ils réagissent avec l'eau et produisent des radicaux hydroxyles [71-72]. Le radical hydroxyle est un puissant agent oxydant qui peut dégrader les polluants organiques. La Fig. 4 montre que le dopage au Fe, Co et Ni améliore les performances photo catalytiques des films minces de SnO_2 et accélère le processus de réaction de photo dégradation.

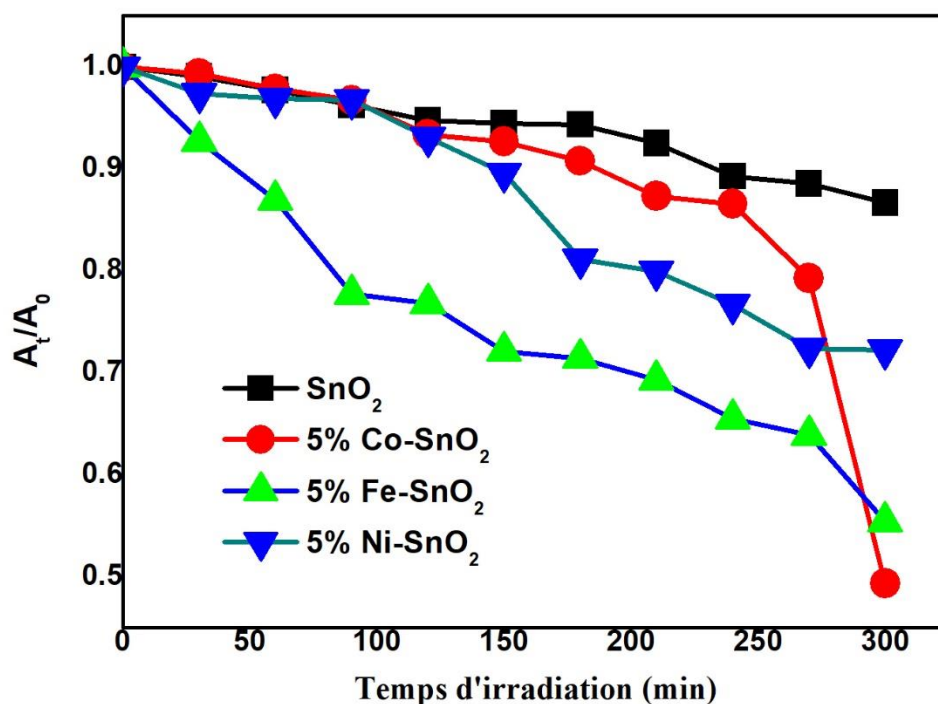


Figure III.4 les changements de la concentration en MB avec l'augmentation du temps d'irradiation

Fig. III. 5. montre le taux de dégradation (%) des échantillons sous irradiation pendant 5 h, les couches minces de SnO₂ non dopés et dopés au Co et Ni ont le même taux de dégradation (5%), et les couches minces de 5%Fe-SnO₂ ayant un taux de dégradation de 15%. Mais après ce temps, comparé aux films minces de SnO₂ non dopés, l'efficacité de dégradation des films minces de SnO₂ dopés au Ni, Co, Fe est améliorée, en particulier pour les échantillons de 5%Co_SnO₂ (50%). Quant aux échantillons de Fe_SnO₂ (47%) et de 5%Ni_SnO₂ (28%) et de SnO₂ (15%), l'amélioration de l'efficacité de la photo dégradation devrait résulter principalement de la réduction de la recombinaison des électrons et des trous photogènes

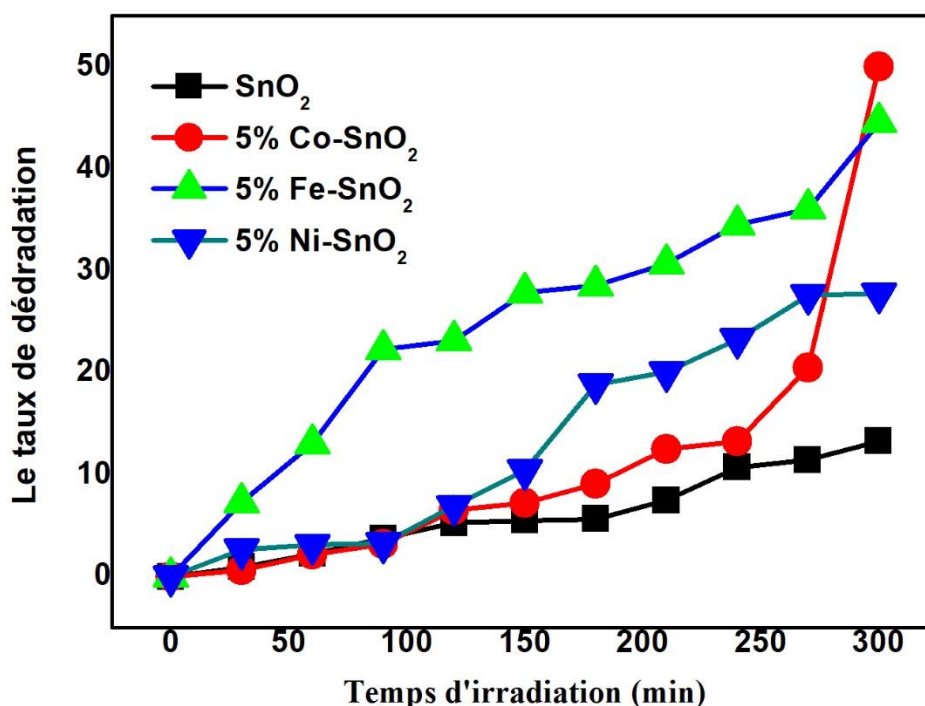


Figure III.5. Le taux de dégradation (%) des échantillons sous irradiation

III.5. conclusion

Ce chapitre est consacré à la discussion et à l'explication des résultats obtenus à partir des films SnO₂, Sn_{0.90} M_{0.05} O₂ [M = Fe, Co et Ni]. L'effet de la nature de dopage sur les différentes propriétés structures, électriques, et photo catalytiques a également été étudié. Pour les propriétés structurales, les couches minces de SnO₂, Sn_{0.90} M_{0.05} O₂ [M = Fe, Co, et Ni], sont cristallisent ont une structure tétragonale de type rutile de SnO₂. Pour les propriétés électriques les valeurs des coefficients Seebeck sont dans la gamme de $S = -76 \mu\text{V/K}$, $S = -110 \mu\text{V/K}$ et $S = -71 \mu\text{V/K}$, $S = -133$, pour SnO₂ et Sn_{0.90} Co_{0.05} O₂ Sn_{0.90} Fe_{0.05} O₂, Sn_{0.90} Ni_{0.05} O₂ respectivement. Pour les tests photo catalytiques, le meilleur rendement a été observé pour les échantillons de à environ de Sn_{0.90} Co_{0.05} O₂ (50%).

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce manuscrit est basé sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de SnO_2 , $\text{Sn}_{0.90}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M = Fe, Co, et Ni] sur des substrats en verre chauffé à 450°C durant le temps de dépôt 30 minutes par spray ultrasonique, cette technique est simple, peu coûteuse, et nous a permis de faire croître des couches minces avec un très bon contrôle des propriétés des éléments déposés.

Les films ainsi préparés ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), et la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (BM), et l'effet Seebeck.

- L'étude structurale des films par DRX a montré que les couches minces ont une structure cristalline tétragonale de type rutile avec une orientation préférentielle [110], avec une taille des cristallites dans la gamme de 27-52 nm.
- Pour les propriétés électriques les valeurs des coefficients Seebeck sont dans la gamme de $S = -76 \mu\text{V/K}$, $S = -110 \mu\text{V/K}$ et $S = -71 \mu\text{V/K}$, $S = -133$, pour SnO_2 et $\text{Sn}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.90}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.90}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$ respectivement.
- Pour les tests photocatalytiques, le meilleur rendement a été observé pour les échantillons de $\text{Sn}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ (50%).

Annex

Tin(II) oxide



Names

IUPAC name

Tin(II) oxide

Other names

Stannous oxide, tin monoxide

Identifiers

CAS Number

21651-19-4

3D model (JSmol)

Interactive image

ECHA InfoCard

100.040.439

EC Number

244-499-5

PubChem CID

88989

RTECS number

XQ3700000

UNII

JB2MV9I3LS

CompTox Dashboard (EPA)

DTXSID2066723

show

InChI

show

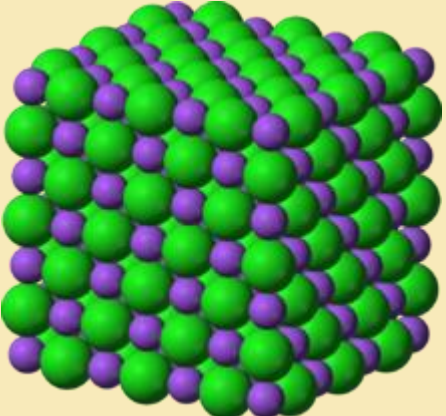

SMILES

Properties

Annex

Chemical formula	SnO
Molar mass	134.709 g/mol
Appearance	black or red powder when anhydrous, white when hydrated
Density	6.45 g/cm ³
Melting point	1,080 °C (1,980 °F; 1,350 K) ^[1]
Solubility in water	insoluble
Magnetic susceptibility (χ)	$-19.0 \cdot 10^{-6}$ cm ³ /mol
Structure	
Crystal structure	tetragonal
Thermochemistry	
Std molar entropy (S°_{298})	56 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹ ^[2]
Std enthalpy of formation ($\Delta_f H^{\ominus}_{298}$)	-285 kJ·mol ⁻¹ ^[2]
Hazards	
Safety data sheet	ICSC 0956
Flash point	Non-flammable
NIOSH (US health exposure limits):	
PEL (Permissible)	none ^[3]
REL (Recommended)	TWA 2 mg/m ³ ^[3]
IDLH (Immediate danger)	N.D. ^[3]
Related compounds	
Other anions	Tin sulfide Tin selenide Tin telluride

Annex

Other cations	Carbon Silicon Germanium(II) Lead(II) oxide	monoxide monoxide oxide
Related tin oxides	Tin dioxide	
Except where otherwise noted, data are given for materials in their standard state (at 25 °C [77 °F], 100 kPa).		
		
		
Names		
IUPAC name Nickel(II) oxide		
Other names Nickel Oxonickel		
Nickel monoxide		
Identifiers		
CAS Number	1313-99-1	
ECHA InfoCard	100.013.833	
PubChem CID	14805	
RTECS number	QR8400000	

Annex

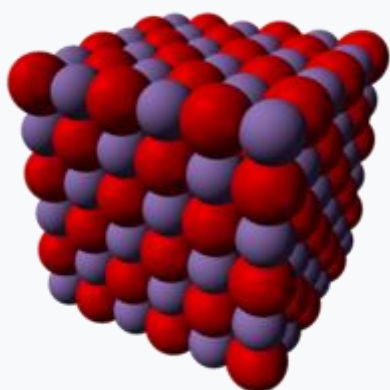
UNII	C3574QBZ3Y
CompTox Dashboard (EPA)	DTXSID7025710
Properties	
Chemical formula	NiO
Molar mass	74.6928 g/mol
Appearance	green crystalline solid
Density	6.67 g/cm ³
Melting point	1,955 °C (3,551 °F; 2,228 K)
Solubility in water	negligible
Solubility	soluble in KCN
Magnetic susceptibility (χ)	+660.0 · 10 ⁻⁶ cm ³ /mol
Refractive index (n_D)	2.1818
Thermochemistry	
Std enthalpy of formation ($\Delta_f H^\ominus_{298}$)	-240.0 kJ/mol
Hazards	
Safety data sheet	JT Baker
EU classification (DSD) (<i>outdated</i>)	Carc. Cat. 1 Toxic (T)
NFPA 704 (fire diamond)	[2]  2 0 0
Flash point	Non-flammable
Lethal dose or concentration (LD, LC):	

Annex

LD _{Lo} (lowest published)	5000 mg/kg (rat, oral) ^[1]
Related compounds	
Other anions	Nickel(II) selenide Nickel(II) telluride
Other cations	Palladium(II) oxide
Except where otherwise noted, data are given for materials in their standard state (at 25 °C [77 °F], 100 kPa)	

Iron(II) oxide

Iron(II) oxide



Names

IUPAC name

Iron(II) oxide


Other names

Ferrous oxide, iron monoxide

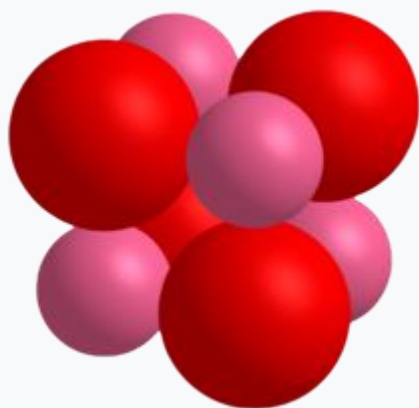
Annex

Identifiers	
CAS Number	1345-25-1 ✓
3D model (JSmol)	Interactive image
ChEBI	CHEBI:50820 ✓
ChemSpider	14237 ✓
ECHA InfoCard	100.014.292 
Gmelin Reference	13590
PubChem CID	14945
UNII	G7036X8B5H ✓
CompTox Dashboard (EPA)	DTXSID1041976 
show InChI	
show SMILES	
Properties	
Chemical formula	FeO
Molar mass	71.844 g/mol
Appearance	black crystals
Density	5.745 g/cm ³
Melting point	1,377 °C (2,511 °F; 1,650 K) ^[1]
Boiling point	3,414 °C (6,177 °F; 3,687 K)
Solubility in water	Insoluble
Solubility	insoluble in alkali, alcohol dissolves in acid
Magnetic susceptibility (χ)	+7200 · 10 ⁻⁶ cm ³ /mol
Refractive index (n_D)	2.23
Hazards	

Annex

Main hazards	can be combustible under specific conditions ^[2]
Safety data sheet	ICSC 0793
NFPA 704 (fire diamond)	 1 0 0
Autoignition temperature	200 °C
Related compounds	
Other anions	iron(II) fluoride, iron(II) sulfide, iron(II) selenide, iron(II) telluride
Other cations	manganese(II) oxide, cobalt(II) oxide
Related compounds	Iron(III) oxide, Iron(II,III) oxide
Except where otherwise noted, data are given for materials in their standard state (at 25 °C [77 °F], 100 kPa).	

Cobalt(II) oxide





Names

IUPAC name

Annex

Cobalt(II) oxide	
Other names	
Cobaltous	oxide
Cobalt monoxide	
Identifiers	
CAS Number	1307-96-6 ✓
3D model (JSmol)	Interactive image Interactive image
ChemSpider	8117730 ✓
ECHA InfoCard	100.013.777 
EC Number	215-154-6
PubChem CID	9942118
RTECS number	GG2800000
UNII	V9X9644V7Q ✓
UN number	3288
CompTox Dashboard (EPA)	DTXSID6051649 
show InChI	
show SMILES	
Properties	
Chemical formula	CoO
Molar mass	74.9326 g/mol
Appearance	olive or gray powder
Odor	odorless
Density	6.45 g/cm ³ ^[1]
Melting point	1,933 °C (3,511 °F; 2,206 K)

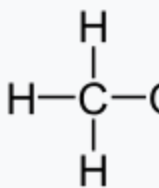

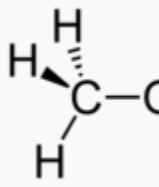
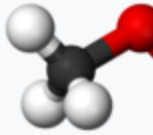

Annex

Solubility in water	insoluble in water ^[2]
Magnetic susceptibility (χ)	+4900.0·10 ⁻⁶ cm ³ /mol
Structure	
Crystal structure	cubic, cF8
Space group	Fm3m, No. 225
Hazards	
Safety data sheet	ICSC 1551
GHS pictograms	
GHS Signal word	Warning
GHS hazard statements	H302, H317, H400, H410
GHS precautionary statements	P260, P280, P284, P301+310+330, P304+340+310, P342+311, P403+233
NFPA 704 (fire diamond)	 3 0 0
Flash point	Non-flammable
Lethal dose or concentration (LD, LC):	
LD ₅₀ (median dose)	202 mg/kg
Related compounds	
Other anions	Cobalt(II) sulfide Cobalt(II) hydroxide
Other cations	Iron(II) oxide Nickel(II) oxide

Annex

Related compounds	Cobalt(II,III) oxide Cobalt(III) oxide
Except where otherwise noted, data are given for materials in their standard state (at 25 °C [77 °F], 100 kPa).	


Methanol

	
	
	
Names	
Pronunciation	<i>/ˈmɛθənl/</i>
Preferred IUPAC name	Methanol ^[1]
Other names	



Annex

Carbinol	
Columbian	spirits
Hydroxymethane	
MeOH	
Methyl	alcohol
Methyl	hydroxide
Methylic	alcohol
Methylol	
Methylene	hydrate
Pyroligneous	spirit
Wood	alcohol
Wood	naphtha
Wood spirit	
Identifiers	
CAS Number	<ul style="list-style-type: none">67-56-1 ✓
3D model (JSmol)	<ul style="list-style-type: none">Interactive image
3DMet	<ul style="list-style-type: none">B01170
Beilstein Reference	1098229
ChEBI	<ul style="list-style-type: none">CHEBI:17790 ✓
ChEMBL	<ul style="list-style-type: none">ChEMBL14688 ✓
ChemSpider	<ul style="list-style-type: none">864 ✓
ECHA InfoCard	100.000.599 
EC Number	<ul style="list-style-type: none">200-659-6
Gmelin Reference	449
KEGG	<ul style="list-style-type: none">D02309 ✓
MeSH	Methanol
PubChem CID	<ul style="list-style-type: none">887
RTECS number	<ul style="list-style-type: none">PC1400000
UNII	<ul style="list-style-type: none">Y4S76JWI15 ✓

Annex

UN number	1230
CompTox Dashboard (EPA)	<ul style="list-style-type: none">DTXSID2021731 
show InChI	
show SMILES	
Properties	
Chemical formula	CH 3OH or CH 4O
Molar mass	32.04 g mol ⁻¹
Appearance	Colourless liquid
Odor	Sweet and pungent
Density	0.792 g/cm ³ [2]
Melting point	-97.6 °C (-143.7 °F; 175.6 K)
Boiling point	64.7 °C (148.5 °F; 337.8 K)
Solubility in water	miscible
log <i>P</i>	-0.69
Vapor pressure	13.02 kPa (at 20 °C)
Acidity (p <i>K</i> _a)	15.5 ^[3]
Conjugate acid	Methyloxonium ^[4]
Conjugate base	Methanolate ^[5]
Magnetic susceptibility (χ)	-21.40·10 ⁻⁶ cm ³ /mol
Refractive index (<i>n</i> _D)	1.33141 ^[6]
Viscosity	0.545 mPa·s (at 25 °C) ^[7]
Dipole moment	1.69 D
Hazards ^{[12][13]}	

Annex

Main hazards	Methanol and its vapours are flammable. Moderately Toxic for small animals – Highly Toxic to large animals and humans — May be fatal/lethal or cause blindness and damage to the liver, kidneys, and heart if swallowed – Toxicity effects from repeated over exposure have an accumulative effect on the central nervous system, especially the optic nerve – Symptoms may be delayed, become severe after 12 to 18 hours, and linger for several days after exposure ^[9]
Safety data sheet	<i>See: data page [1]</i>
GHS pictograms	 [8]
GHS Signal word	Danger ^[8]
GHS hazard statements	H225, H301, H311, H331, H370 ^[8]
GHS precautionary statements	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P270, P271, P280, P301+330+331, P310, P302+352, P312, P303+361+353, P304+340, P311, P305+351+338, P307+311, P337+313, P361, P363, P370+378, P403+233 ^[8]
NFPA 704 (fire diamond)	<p data-bbox="863 1682 938 1711">[12][14]</p>  <p data-bbox="863 1917 879 1946">1</p> <p data-bbox="863 1973 879 2002">3</p>

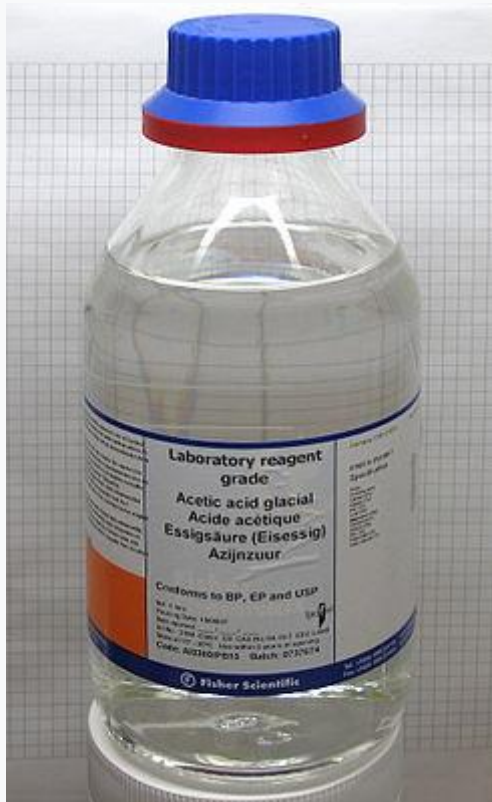
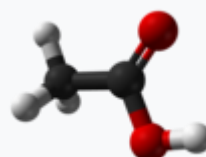
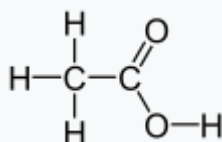
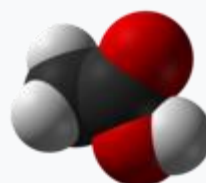
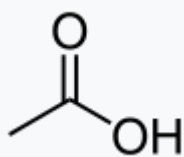
Annex

	0
Flash point	11 to 12 °C (52 to 54 °F; 284 to 285 K)
Autoignition temperature	470 °C (878 °F; 743 K) ^[15] 385 °C (725 °F; 658 K) ^[16]
Explosive limits	6–36% ^[10]
Lethal dose or concentration (LD, LC):	
LD ₅₀ (median dose)	5628 mg/kg (rat, oral) 7300 mg/kg (mouse, oral) 12880 mg/kg (rat, oral) 14200 mg/kg (rabbit, oral) ^[11]
LC ₅₀ (median concentration)	64,000 ppm (rat, 4 h) ^[11]
LC _{Lo} (lowest published)	33,082 ppm (cat, 6 h) 37,594 ppm (mouse, 2 h) ^[11]
NIOSH (US health exposure limits):	
PEL (Permissible)	TWA 200 ppm (260 mg/m ³) ^[10]
REL (Recommended)	TWA 200 ppm (260 mg/m ³) ST 250 ppm (325 mg/m ³) [skin] ^[10]
IDLH (Immediate danger)	6000 ppm ^[10]
Related compounds	
Related compounds	Methanethiol Silanol Ethanol
Supplementary data page	
Structure and properties	Refractive index (<i>n</i>), Dielectric constant (ϵ_r), etc.
Thermodynamic data	Phase behaviour solid–liquid–gas
Spectral data	UV, IR, NMR, MS

Annex

Except where otherwise noted, data are given for materials in their standard state (at 25 °C [77 °F], 100 kPa).

Acetic acid




Names

Preferred IUPAC name



Annex

Acetic acid ^[3]	
Systematic IUPAC name Ethanoic acid	
Other names Vinegar (when dilute); Hydrogen acetate; Methanecarboxylic acid ^{[1][2]}	
Identifiers	
CAS Number	<ul style="list-style-type: none">64-19-7 ✓
3D model (JSmol)	<ul style="list-style-type: none">Interactive image
3DMet	<ul style="list-style-type: none">B00009
Abbreviations	AcOH
Beilstein Reference	506007
ChEBI	<ul style="list-style-type: none">CHEBI:15366 ✓
ChEMBL	<ul style="list-style-type: none">ChEMBL539 ✓
ChemSpider	<ul style="list-style-type: none">171 ✓
DrugBank	<ul style="list-style-type: none">DB03166 ✓
ECHA InfoCard	100.000.528 
EC Number	<ul style="list-style-type: none">200-580-7
E number	E260 (preservatives)
Gmelin Reference	1380
IUPHAR/BPS	<ul style="list-style-type: none">1058
KEGG	<ul style="list-style-type: none">D00010 ✗
MeSH	Acetic+acid
PubChem CID	<ul style="list-style-type: none">176
RTECS number	<ul style="list-style-type: none">AF1225000
UNII	<ul style="list-style-type: none">Q40Q9N063P ✓
UN number	2789

Annex

CompTox Dashboard (EPA)	• DTXSID5024394 
show InChI	
show SMILES	
Properties	
Chemical formula	C ₂ H ₄ O ₂
Molar mass	60.052 g·mol ⁻¹
Appearance	Colourless liquid
Odor	Heavily vinegar-like
Density	1.049 g cm ⁻³ (liquid); 1.27 g cm ⁻³ (solid)
Melting point	16 to 17 °C; 61 to 62 °F; 289 to 290 K
Boiling point	118 to 119 °C; 244 to 246 °F; 391 to 392 K
Solubility in water	Miscible
log <i>P</i>	-0.28 ^[4]
Vapor pressure	11.6 mmHg (20 °C) ^[5]
Acidity (p <i>K</i> _a)	4.756
Conjugate base	Acetate
Magnetic susceptibility (χ)	-31.54·10 ⁻⁶ cm ³ /mol
Refractive index (<i>n</i> _D)	1.371 (<i>V</i> _D = 18.19)
Viscosity	1.22 mPa s
Dipole moment	1.74 D
Thermochemistry	
Heat capacity (<i>C</i>)	123.1 J K ⁻¹ mol ⁻¹
Std entropy (<i>S</i> ⁰ ₂₉₈)	molar 158.0 J K ⁻¹ mol ⁻¹

Annex

Std enthalpy of formation ($\Delta_f H^\ominus_{298}$)	of	-483.88–483.16 kJ mol ⁻¹
Std enthalpy of combustion ($\Delta_c H^\ominus_{298}$)	of	-875.50–874.82 kJ mol ⁻¹
Pharmacology		
ATC code	G01AD02 (WHO) S02AA10 (WHO)	
Hazards		
Safety data sheet	<i>See: data page</i>	
GHS pictograms		
GHS Signal word	Danger	
GHS hazard statements	H226, H314	
GHS precautionary statements	P280, P305+351+338, P310	
NFPA 704 (fire diamond)	 <p>3 2 0</p>	
Flash point	40 °C (104 °F; 313 K)	
Autoignition temperature	427 °C (801 °F; 700 K)	
Explosive limits	4–16%	
Lethal dose or concentration (LD, LC):		
LD ₅₀ (median dose)	3.31 g kg ⁻¹ , oral (rat)	
LC ₅₀ (median concentration)	5620 ppm (mouse, 1 hr) 16000 ppm (rat, 4 hr) ^[7]	
NIOSH (US health exposure limits):		

Annex

PEL (Permissible)	TWA 10 ppm (25 mg/m ³) ^[6]
REL (Recommended)	TWA 10 ppm (25 mg/m ³) ST 15 ppm (37 mg/m ³) ^[6]
IDLH (Immediate danger)	50 ppm ^[6]
Related compounds	
Related carboxylic acids	Formic acid Propionic acid
Related compounds	Acetaldehyde Acetamide Acetic anhydride Acetonitrile Acetyl chloride Ethanol Ethyl acetate Potassium acetate Sodium acetate Thioacetic acid
Supplementary data page	
Structure and properties	Refractive index (<i>n</i>), Dielectric constant (ϵ_r), etc.
Thermodynamic data	Phase behaviour solid–liquid–gas
Spectral data	UV, IR, NMR, MS
Except where otherwise noted, data are given for materials in their standard state (at 25 °C [77 °F], 100 kPa).	

Référence

Référence

- [01] laire pour optimisation et mesures industrielles, Thèse de Doctorat, Université Paris Sud, 2015.
- [02] Public.iutenligne.net/chAmir FATH ALLAH, Regroupement de techniques de caractérisation de matériaux destinés à l'énergie soimie/valls/chimie-du-solide/propri_semiconducteurs_1.htm
- [03] Jérôme GARNIER, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse de Doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers de paris, 2009.
- [04] Amara SAAD, Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2015.
- [05] F. Hanini, Y. Bouachiba, F. Kermiche, A. Taabouche, A. Bouabellou, International Journal of Nanoparticles 6 (2013) 132-142.
- [06] M. Mittal, M. Sharma, O.P. Pandey, Solar Energy 110 (2014) 386–397.
- [07] S. Mohammadi, H. Abdizadeh, M. R. Golobostanfard, Ceramics International 39 (2013) 4391–4398.
- [08] A. Ranjitha, N. M. Umarasamy, M. Thambidurai, D. Velauthapillai, R. Balasundaraprabhu, S. Agilan, Solar Energy 106 (2014) 159–165.
- [09] S. Gürakar, T. Serin, N. Serin, Applied Surface Science 352 (2015) 16-22.
- [10] L. Peng, L. Fang, Y. Zhao, W. Wu, H. Ruan, C. Kong, Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. 32 (4) (2017) 866–870.
- [11] Y. Li, X. Li, Z. Wang, H. Guo, T. Li, Ceramics International 42 (13) (2016) 14565-14572.
- [12] S. Kerli, U. Alver, Crystallography Reports, 59 (7) (2014) 1103–1106.
- [13] S. M. H. AL-Jawad, A. A. Taha, M. M. Salim, Optik - International Journal for Light and Electron Optics 142 (2017) 42-53.
- [14] F. Bayansal, T, Taşköprü, B. Şahin, H. A. Çetinkara, Metallurgical and Materials Transactions A 45 (8) (2014) 3670–3674.
- [15] G. Huertas, Étude des nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme des couches minces pour micro batteries au Lithium, Thèse Doctorat.
- [16] H. Hidalgo, Dépôt chimique en phase vapeur des couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde, Thèse doctorat, université de Limoges, (2003).
- [17] M. Salhi, Thèse de magistère, université M'Hamed Bougarra – Boumerdes, (2006).

Référence

- [18] S. Nam, Y. Yoon, W. Cho, B. Cho, H. Chun, K. Yun, Charge/discharge performances of Sn/Li₂O layered structured tin oxides thin film for negative electrode , Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto, (2000).
- [19] F. Hellegouarc'h, Procédé plasma CVD de dépôt des couches minces d'oxyde d'étain pour l'élaboration de capteurs chimiques, Thèse Doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, (1998).
- [20] F. Hellegouarc'h, F. Arefi-Khonsari, R. Planade, J. Amouroux, PECVD prepared SnO₂ thin films for ethanol sensors, Sensors and Actuators, B 3574, (2000), p.1.
- [21] P. Wei, G. Li, S. Zhao, L. Chen, Gas-sensing properties of Th/SnO₂ thin film gas sensor to tetramethylamine , Journal of the Electrochemical Society, 146(1999), p.3536.
- [22] G. Williams, G. Coles, The gas-sensing potential of nanocrystalline tin dioxide produced by a laser ablation technique, Materials Research Society Bulletin, (1999), p.25.
- [23] S. Shirakata, A. Yokoyama, S. Isomura, Preparation of SnO₂/CuInSe₂ Heterojunction, Japanese Journal of Applied Physics, 32, Suppl 32-3, (1993), p.77.
- [24] C. Terrier, J.P. Chatellon et J.A. Rojer, Thin Solid Films, 295, pp. 95, 1997.
- [25] S. B. Sinnott, E. C. Dickey, Ceramic/metal interface structures and their relationship to atomic- and mesoscale properties, Mat. Sci. Eng. R 43, (2003), 1.
- [26] D. Wolfe, J. Love, K. Paul, M. Chabinyk, G. Whitesides, Fabrication of palladium-based microelectronic devices by microcontact printing, Appl. Phys. Lettres. (2002), p.22222224.
- [27] M. Krunk and E. Mellikov, Thin Solid Films, 270, 1-2, 33 (1995) [42] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothe, A. Kachouane and M. Troyon, Mat. Chem. And Phys., 80, 2003.
- [28] J.E. Hill, and R.R. Chamberlin, US Patent 3, 148, 084 (1964).
- [29] Y. Kim, T. Hsu, A reflection electron microscope (REM) study of α - Al₂O₃(001) surfaces, surf. Sci. 258(1991)131.
- [30] P. R. Rebec, G. Bratina, Behavior of the (0001) surface of sapphire upon hightemperature annealing, Surf. Sci. 601(2007)44.
- [31] M. Gaidi, Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques, Thèse Doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, (1999).

Référence

- [32] K.C. Mishra, K.H. Johnson, P.C. Schmidt, Electronic-structure of antimony-doped tin oxide, *Physical Review B* 51(20) (1995) 13972-13976.
- [33] N. Barsan, U. Weimar, Conduction model of metal oxide gas sensors, *Journal of Electroceramics* 7(3) (2001) 143-167.
- [34] P.S. Raghupathi, J. George, C.S. Menon, Effect of substrate temperature on the electrical and optical properties of reactively evaporated tin oxide thin films, *Indian Journal of Pure & Applied Physics* 43(8) (2005) 620-623.
- [35] K.G. Godinho, A. Walsh, G.W. Watson, Energetic and electronic structure analysis of intrinsic defects in SnO₂, *Journal of Physical Chemistry C* 113(1) (2009) 439-448.
- [36] Book Review: *Chemistry of Tin*, 2nd edition, P.J. Smith (ed). Blackie Academic & Professional, London, 1997. 578 pages. ISBN 0-7514-0385-7.
- [37] [FON71] : O.G. Fonstad et R.H. Rediker, *J. Appl. Phys*, 42 (1971), 2911.
- [38] [HAG84] : W. Hagen, R.E. Lambrich et J. Lagois,
- [39] [PIJ86] : C. Pijolat, Thèse Grenoble 1986.
- [40] [MIZ90] : J. Mizusaki, H. Koinuma, Y.I. Shimoyama, K. Kawasaki et K. Fueki, *J. Solid State Chem*, 88 (1990) 443.
- [41] [MATU88] : S. Matsushima, Y. Teraoka, N. Miura et N. Yamazoe,
" *Japanese Journal of Applied Physics*, 27 (1988), 1798.
- [42] C.H. Peng et S. B. Desu, *J. Am. Ceram. Soc*, 77, pp. 929, 1994.
- [43] A. Hartridge, M. G. Krishna, et A. K. Bhattacharya, *J. Phys. Chem. Solids*, 59(6/7), pp.859, 1998.
- [44] R. Swanepoel, *J. Phys. E, Sci. Instrum.* 16, pp. 1214, 1983.
- [45] U. Diebold, "The Surface Science of Titanium Dioxide"., *Surface science reports*. 48 (2003) 53-229.
- [46] Naima, BEN MOUSSA RAHMANI, and B. E. L. G. A. C. E. M. Samiya. "Etude des propriétés vibrationnelles des couches minces." (2017).
- [47] GATTAL, Somia. "Synthèse et étude des propriétés physiques."
- [48] Garnier, J. (2009). *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques* (Doctoral dissertation, Paris, ENSAM).
- [49] Min, Bong-Ki, and Soon-Don Choi. "SnO₂ thin film gas sensor fabricated by ion beam deposition." *Sensors and Actuators B: Chemical* 98.2-3 (2004): 239-246.

Référence

- [50] Seo, K. D., You, B. S., Choi, I. T., Ju, M. J., You, M., Kang, H. S., & Kim, H. K. (2013). Dual-channel anchorable organic dye with triphenylamine-based core bridge unit for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 99(3), 599-606.
- [51] Hatem, D., F. Nemmar, and M. S. Belkaid. "Cellules solaires organiques: choix des matériaux, structures des dispositifs et amélioration du rendement et de la stabilité." *Revue des Energies Renouvelables* 12.1 (2009): 77-86.
- [52] Tala-Ighil, R., Boumaour, M., Melhani, K., Amar, F. A., & Iratni, A. (2008). Contribution à la réduction de la réflectivité par texturisation acide du silicium multi cristallin et dépôt d'une couche d'oxyde d'étain non dopé. *Revue des Energies Renouvelables*, 11(2), 277-280.
- [53] N. Boufaa, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, 2012
- [54] Z. Assai – B. Asma, « Traitement des effluents issus de l'industrie pharmaceutique par photo-catalyse (cas de vert de méthyle) » mémoire master.2018
- [55] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, *Jpn. J. Appl. Phys.* (1998) pp. L 288–L 290
- [56] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 ; (2003).
- [57] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156. *IEEE* (1991).
- [58] J.G.Stockholm « La thermoélectricité applications et perspectives », matériaux 2006,13-17 novembre, Dijon, France, 2008.
- [59] A. LINDER « la Thermoélectricité » presse universitaire de France n°1381, 1970.
- [60] I. Zidani, « Synthèse et caractérisation de films d'oxydes TiO₂/NiO » mémoire de master, Université Frères Mentouri, Constantine 2017.
- [61] M. ROUMILI, « Élaboration et caractérisations des couches minces d'oxyde de zinc déposées par voies chimique et physique », mémoire de master, 2016 Université Abderrahmane Mira –Béjaia.
- [62] S. Lakhache, « Adsorption de Blue Méthylène sur des argiles brute et sodée », » mémoire de master, UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR –SAÏDA, 2017.
- [63] <http://www.ifgdg.org>. Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bio adsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsisannii* Naudin.
- [64] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photo protection du polycarbonate. Thèse doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (2004).

Référence

- [65] M. Khachane, Étude des matériaux ferroélectriques céramiques et couche minces à base de nimbâtes alcalino-terreux et multicouches ferroélectriques catalytiques pour capteur de gaz, Thèse doctorat. Université du Sud Toulon- Var, (2007).
- [66] M.I. Amer, S.H. Moustafa, M. El-Hagary, Materials Chemistry and Physics 248 (2020) 122892.
- [67] L. Soussia, T. Garmim, O. Karzazi, A. Rmili, A. El Bachiria, A. Louardi, H. Erguig, Surfaces and Interfaces 19 (2020) 100467.
- [68] B. D. Cullity, S. R. Stock, Elements of X-ray Diffraction, Printice-Hall, NJ. 2, 3rded (2001) 388.
- [69] Bannur, M.S.; Albin Antony, K.I.; Maddani, P.; Poornesh, P.; Ashok Choudhari, K.S. Tailoring the nonlinear optical susceptibility $\chi(3)$, photoluminescence and optical band gap of nanostructured SnO₂ thin films by Zn doping for photonic device applications. Physica: E (2018) DOI: 10.1016/j.physe.2018.06.025
- [70] D. K. C. MacDonald, Thermoelectricity: an introduction to the principles (Wiley, New York, London, 1962).
- [71] N.W.C. Jusoh, A.A. Jalil, S. Triwahyono, A.H. Karim, N.F. Salleh, N.H.R. Annuar, N.F. Jaafar, M.L. Firmansyah, R.R. Mukti, M.W. Ali, Appl. Surf. Sci. 330 (2015) 10.
- [72] V.K. Jayaraman, A. Hernández-Gordillo, M. Bizarro, Mater. Sci. Semicond. Process. 75 (2018) 36.

Résumé

ملخص

تترسب طبقات الأكسيد الرقيقة لـ SnO_2 و $\text{Sn}_{0.90}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [Ni و Co و M = Fe] بواسطة تقنية الرش بالموجات فوق الصوتية على ركائز زجاجية عند درجة حرارة 450 درجة مئوية.

ينصب اهتمامنا على دراسة تأثير طبيعة المنشطات على الخصائص الهيكلية والكهربائية والحفز الضوئية المختلفة.

أظهرت الدراسة الهيكلية للأغشية بواسطة XRD أن الرواسب لها هيكل بلوري رباعي الزوايا يشبه الروتيل مع حجم بلوري في حدود 27-52 نانومتر. بالنسبة للخصائص الكهربائية، تكون قيم معاملات Seebeck في نطاق $S = -76 \mu\text{V} / \text{K}$ ، $S = -110 \mu\text{V} / \text{K}$ و $S = -71 \mu\text{V} / \text{K}$ ، $S = -133$ ، لـ SnO_2 و $\text{Sn}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ و $\text{Sn}_{0.90}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$ ، $\text{Sn}_{0.90}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$ على التوالي. بالنسبة لاختبارات التحفيز الضوئي، لوحظ أفضل أداء لعينات من حوالي 0.90 درجة مئوية 0.05 أكسجين (50%).

الكلمات الدالة: SnO_2 ؛ $\text{Sn}_{0.90}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [Ni و Co ، M = Fe] ، رذاذ الانحلال الحراري ، حيود الأشعة السينية؛ معاملات سيبك، أزرق الميثيلين

Résumé

Les couches minces d'oxyde de SnO_2 , $\text{Sn}_{0.90}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M = Fe, Co, et Ni] ont été déposées par la technique de spray ultrasonique sur des substrats en verre à une température de 450°C. Notre intérêt consiste à étudier l'influence de la nature de dopage sur les différentes propriétés structurales, électriques, et photo catalytiques.

L'étude structurale des films par DRX à montrer que les dépôts ont une structure cristalline tétragonale de type rutile, avec une taille des cristallites dans la gamme de 27-52nm. Pour les propriétés électriques les valeurs des coefficients Seebeck sont dans la gamme de $S = -76 \mu\text{V}/\text{K}$, $S = -110 \mu\text{V}/\text{K}$ et $S = -71 \mu\text{V}/\text{K}$, $S = -133$, pour SnO_2 et $\text{Sn}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ $\text{Sn}_{0.90}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.90}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$ respectivement. Pour les tests photo catalytiques, le meilleur rendement a été observé pour les échantillons de à environ de $\text{Sn}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ (50%).

Mots clés : SnO_2 ; $\text{Sn}_{0.90}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M = Fe, Co, et Ni] ; spray pyrolyse ; la diffraction des rayons X ; coefficients Seebeck ; bleu de méthylène

Abstract

The thin oxide layers of SnO_2 , $\text{Sn}_{0.90}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M = Fe, Co, and Ni] were deposited by the ultrasonic spray technique on glass substrates at a temperature of 450 ° C. Our interest consists in studying the influence of the nature of doping on the various structural, electrical, and photo catalytic properties.

The structural study of the films by XRD showed that the deposits have a tetragonal rutile-like crystal structure, with a crystallite size in the range of 27-52nm. For the electrical properties the values of the Seebeck coefficients are in the range of $S = -76 \mu\text{V} / \text{K}$, $S = -110 \mu\text{V} / \text{K}$ and $S = -71 \mu\text{V} / \text{K}$, $S = -133$, for SnO_2 and $\text{Sn}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ $\text{Sn}_{0.90}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.90}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$ respectively. For the photo catalytic tests, the best performance was observed for samples of around $\text{Sn}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ (50%).

Keywords : SnO_2 ; $\text{Sn}_{0.90}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ [M = Fe, Co, and Ni] ; pyrolysis spray ; X-ray diffraction; Seebeck coefficients ; methylene blue