



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE «ABBES LAGHROUR» DE KHENCHELA
FACULTE 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

**Elaboration et étude des propriétés
catalytiques des couches minces de
ZnO: Sn.**

Réalisé par :

Siad Naima.

Members du jury:

President: Djelloul Abdelkader

Pr.

Univ. Abbas Laghrou Khenchela

Promoter: Roguai Sabrina

MCA.

Univ. Abbas Laghrou Khenchela

Examination: Maamria Leila

MCB.

Univ. Abbas Laghrou Khenchela

10/07/2021



REMERCIEMENTS

Merci

A la fin de ce travail, je voudrais d'abord remercier DIEU Il m'a guidé et m'a donné la force, le courage et la patience de faire le travail.

*Je tiens à exprimer ma plus profonde et profonde gratitude Je voudrais exprimer ma plus profonde gratitude à mon superviseur, le encadreur **Dr. Rogua. sabrina** Pour sa patience, ses précieux conseils et sa bonne volonté dans la préparation de ce travail.*

*Monsieur **djelloul. A**, professeur à l'Université Abbes laghrour, département de science et technologie pour son accueil et son aide à contribué ce travail.*

*Monsieur **Boumaaza .A**, Professeur à l'Université Abbes Laghrour, Département de Science et Technologie.*

*On voudrait remercier aussi les membres jury «**Pr. Djelloul Abdelkader et Dr. Maamria Leila** » qui nous font le grand honneur d'évaluer ce travail.*

Nous remercions

*Laboratoire (**LASPI2A**) à l'Université Abbas Laghrour KHENCHELA.*

*Nous adressons aussi nos remerciements à tous nos enseignants, l'encadrement et le personnel du Département de chimie et laboratoire (**LASPI2A**), à tous ceux qui nous ont soutenu de près ou de loin Nos vifs remerciements aussi et surtout à nos parents qui nous ont beaucoup aidés par leur précieux soutien moral et qui n'ont ménagé aucun effort durant toute notre formation.*



Dédicaces

Je dédie ce travail:

À mes chers parents...

Ma mère et mon père M hamed, Grâce à eux que je suis là.

Et grâce à eux que je.

...À mon frère

...Et mes sœurs

... pour toute ma famille.

Table Des Matières

Table Des Matières

Abréviations.....I
Liste des figures..... VIII
Liste des tableaux.....XI

Sommaire

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction.....3
I. Généralités sur les couches minces.....3
I.1. Définition d'un couche mince.....3
I.1.2. Mécanisme de croissance des couches minces3
I.1.3. Modes de croissance.....3
I.1.4. La croissance bidimensionnelle (dite de Frank Van-der-Meme).....3
I.1.5. La croissance tridimensionnelle (dite de Volmer-Weber).....4
I.1.6. La croissance de Stranski-Krastanov.....4
I.1.7. Technique de dépôt des couches minces.....5
I.1.8. Processus physique.....6
I.1.9. L'évaporation sous vide.....6
I.1.10. L'ablation laser..... 7
I.1.11. Epitaxie par jets moléculaires.....8
I.1.12. Pulvérisation cathodique.....9
I.1.13. Processus Chimique.....9

Table des matières

I.1.14. Dépôts chimiques en phase vapeur.....	9
I.1.15. Sol –gel.....	10
I.1.16. Dépôt par spray pyrolytique.....	11
I.2. L'oxyde de zinc.....	11
I.2.1.L'oxyde de zinc : propriétés et applications.....	13
I.2.2.La structure cristalline de l'oxyde de zinc.....	13
I.2.3. Propriétés électriques.....	15
I.2.5. Propriétés optiques de ZnO.....	16
I.2.6. Propriétés chimiques et catalytiques.....	16
I.2.7.Applications de l'oxyde de zinc en couche mince.....	17
I.2.8. ZnO dopé Sn.....	17
I.3. Généralités sur la photo-catalyse.....	18
I.3.1. Principe et Mécanisme.....	18
I.3.2. Applications de la Photo-catalyse.....	19
I.4. Paramètres influençant l'activité photo catalytique.....	20
I.4.1. Effet de la surface spécifique.....	20
I.4.2. Influence du Ph.....	20
I.4.3 .Influence du flux lumineux.....	20
I.4.4. Influence de la température.....	21
I.4.5. Influence du rendement quantique.....	21
Conclusion.....	22

Chapitre II : Elaboration et techniques de caractérisation

Introduction.....	24
II.1. Elaboration des couches minces de ZnO, Zn _{1-x} Sn _x O [x =1%, 3%, et 5%].....	24
II.1.1. Préparation de couches.....	25
II.1.2. Etude de la solution à pulvériser.....	25
II.1.3. Conditions expérimentales de dépôt.....	26
II.1.4. Choix du substrat de dépôt.....	26
II.1.5. Préparation des substrats.....	26
II.1.6. Spray pyrolyse.....	27
II.1.7. Principe général du procédé spray.....	27
II.1.8. Montage expérimental utilisé.....	27
II.2. Techniques de caractérisations.....	30
II.2.1. Caractérisation structurale.....	30
II.2.2. Diffraction de rayon X.....	30
II.2.3. Taille des grains.....	31
II.2.4. L'effet Seebeck ou pouvoir thermoélectrique S.....	32
II.2.6. La spectroscopie UV-visible.....	33
II.3. Teste photo –catalytique.....	35
II.3.1. Photo réacteur.....	35
II.3.2. Colorant bleu de méthylène(BM).....	35
II.3.3. Protocole expérimental.....	36
Conclusion.....	37

Chapitre III : Résultats et discussions

Introduction.....	39
III.1. Propriétés structurale.....	39
III.1.1. Analyses par diffraction de RX.....	39
III.2. Détermination de la taille moyenne des grains.....	40
III.2.1. Taille des grains.....	40
III.3. Coefficient Seebeck.....	41
III.4. Photo-catalyse.....	43
Conclusion.....	45
Conclusion générale.....	47
Référence de chapitre I.....	48
Référence de chapitre II.....	52
Référence de chapitre III.....	53
Annexe.....	54
Résumé, Abstract, ملخص	

Abréviations

Liste des abréviations

OTC	Oxyde transparents conducteurs.
ZnO	Oxyde de zinc.
H.C	Hexagonale compacte.
Zn	Zinc.
O	Oxygène.
Sn	L'étain.
σ	Conductivité.
ρ	Résistivité électrique.
<i>hkl</i>	Plans réticulaire.
<i>dhkl</i>	Distance inter réticulaire.
BC	Bande de conduction.
BV	Bande de valence.
μ	Mobilité.
T	Temps moyen entre deux collisions.
m*	Masse effective de l'électron.
FTC	Facteur de mérite des OTC.
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur.
PVD	Dépôt physique en phase vapeur.
λ	Est la longueur d'onde du rayon X utilisé.
θ	L'angle d'incidence.
D	La taille des grains.
ns	Indice de réfraction du substrat.

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1. Relation entre la forme de l'îlot et l'énergie superficielle et interfaciale dans la croissance tridimensionnelle.....	4
Figure I.2. Mode de croissance de Stranski-krastanov.....	4
Figure I.3. Energie en fonction de nombre de couche présentant un point d'inflexion.....	5
Figure I.4. Les trois principaux modes de croissance des couches mince.....	5
Figure I.5. Technique de dépôt des couches minces [4].....	6
Figure I.6. Schéma conventionnel d'une évaporation thermique [6].....	7
Figure I.7. Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.....	8
Figure I.8. Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [15].....	9
Figure I.9. Schéma de principe d'une installation phase vapeur chimique.....	10
Figure I.10. Schéma du dispositif expérimental d'un dépôt par de Spin-coating.....	11
Figure I.11. Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray pyrolytique selon la température de dépôt [19].....	13
Figure I.12. Représentation des phases Rocksalt, zinc blende et wurtzite.....	14
Figure I.13. Structure cristallographique du ZnO (wurtzite).....	14
Figure I.14. Principe de Photo catalyseur ZnO [41].....	19
Figure II.1. Le dispositif complet de dépôt de couches minces par la technique de pulvérisation Pyrolytique par ultrasons (USP).....	28
Figure II.2. Photos montrant des couches minces de ZnO déposées sur substrat de verre par la Technique USP.....	29
Figure II.3. Photos montrant des couches minces de ZnO Sn déposées sur substrat de verre.....	29
Figure II.4. Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.....	30
Figure II.5. Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8.....	31
Figure II.6. Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe De diffraction Des rayons X.....	32
Figure II.7. Schéma illustrant l'effet Seebeck.....	32
Figure II.8. Dispositif expérimental de mesure du coefficient Seebeck pour de ZnO: Sn couches minces.....	33
Figure II.9. Représentation schématique du spectrophotomètre UV Visible.....	34
Figure II.10. Dispositif expérimental de la spectroscopie UV-visible.....	34
Figure II.11. Structure chimique du bleu de méthylène [8].....	36
Figure II.12. Bleu de méthylène.....	36

Liste des figures

Figure II.13. Photoréacteur.....	37
Figure III.1. Fiche ASTM d'oxyde de Zinc.....	39
Figure III.2. Spectres de diffraction de rayons X de couches minces de ZnO, $Zn_{1-x}Sn_xO$ [$x=1\%$, 3%, et 5%].....	40
Figure III.3. Le coefficient Seebeck des films minces de ZnO et de ZnO dopé au Sn avec différentes Concentration de Sn.....	42
Figure III.4. Absorbance de BM dans le domaine visible pour différents temps d'irradiation (min) UV en utilisant ZnO, $Zn_{1-x}Sn_xO$ [$x=1\%$,3%, et5%] comme matériau photo-catalyseur.....	44
Figure III.5. Le taux de dégradation (%) des échantillons sous irradiation pendant 5h.....	44

Liste des tableaux

Liste des Tableaux

Tableau I.1. Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO13

Tableau I.2. Quelques propriétés optiques de ZnO16

Tableau II.3. Tableaux récapitulatifs.....35

Tableau III.4. Récapitulatif des résultats obtenus par DRX, pour les dépôts ZnO : Sn.....41

Introduction générale

Introduction générale

Les oxydes transparents et conducteurs sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines d'applications. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque et en optoélectronique. L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur de type n faisant partie de cette famille de OTC, ils présentent des propriétés électroniques, électriques et optiques intéressantes pour les applications optoélectroniques notamment dans le domaine photovoltaïque.

L'objectif de ce travail est la synthèse des couches minces de l'oxyde de zinc pur et dopé avec l'étain à des concentrations différentes [1%, 3%, et 5%] par la technique de spray pyrolyse déposées sur des substrats en verre à 450°C pendant 30min et étudier l'influence de la concentration de dopage de l'étain sur les différentes propriétés structurales, électriques et photocatalytiques

Ce travail est organisé en trois chapitres :

- Dans le premier chapitre nous présenterons une étude bibliographique consacrée aux oxydes transparents conducteurs. Nous précisons ensuite les propriétés générales d'oxyde de zinc (cristallographiques, optiques et électriques) et quelques applications de cet oxyde.
- Dans le deuxième chapitre est consacré à la méthode d'élaboration des couches minces, ainsi que les méthodes de caractérisations structurales, électriques et photo catalytiques.
- Le troisième chapitre est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats Obtenues des Couches minces élaborées.

Chapitre I :
Etude bibliographique

Introduction

Dans ce chapitre on commencera dans un premier temps par des notions générales sur les couches minces et leur différentes techniques de déposition, puis on exposera ensuite d'une façon succincte les propriétés générales de l'oxyde de zinc "ZnO". Nous parlerons de ces structures cristallographiques, ces structures électroniques, des bandes et ses propriétés électriques et optiques, les applications de cet oxyde et le dopage avec le Sn. Enfin nous évoquerons quelques généralités sur la photo-catalyse.

I. Généralités sur les couches minces

I.1. Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions de ce dépôt -à savoir- l'épaisseur a été fortement réduite (varie de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres). C'est cette quasi-bidimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Par conséquent l'effet des interfaces jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau.

I.1.2. Mécanisme de croissance des couches minces

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes :

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat
- La condensation sur ce même substrat soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction

Chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide

I.1.3. Modes de croissance

Classiquement, on distingue 3 modes de croissance :

I.1.4. La croissance bidimensionnelle (dite de Frank Van-der-Merwe)

Sur une face d'un cristal, les couches atomiques croissent les unes après les autres et la surface reste plane au cours du dépôt. En terme d'énergie superficielle γ , on s'attend à avoir ce type de croissance si : $\gamma_{sv} > \gamma_{sd} + \gamma_{vd}$ où s, v et d désignent respectivement le substrat, le vide et le dépôt [1].

I.1.5. La croissance tridimensionnelle (dite de Volmer-Weber)

Cette fois-ci, il y a formation d'îlots formés de plusieurs couches atomiques (figure I.1). A l'équilibre thermodynamique, on peut relier les énergies superficielles et interfaciales à la forme de l'îlot à l'aide de la formule de Young (a) [2] ou du théorème de Wulff (b), selon l'anisotropie de l'énergie superficielle [3].

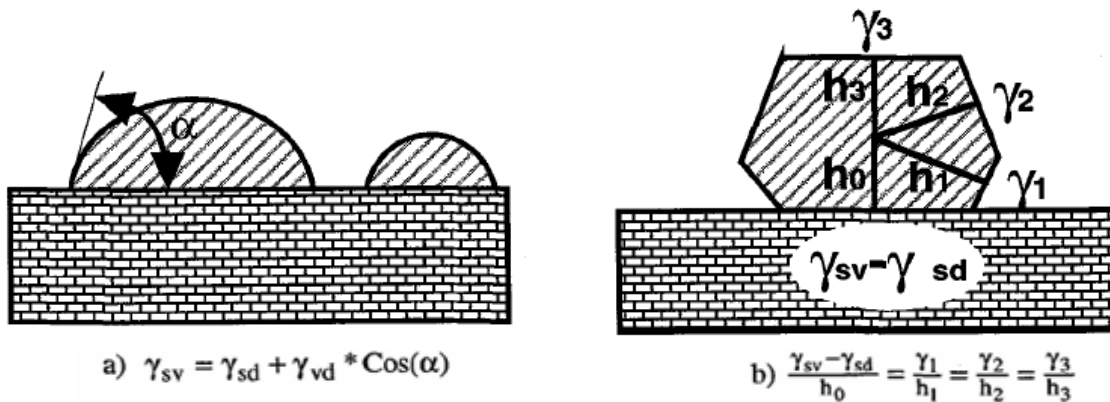


Figure I.1. Relation entre la forme de l'îlot et l'énergie superficielle et interfaciale Dans la croissance tridimensionnelle.

I.1.6. La croissance de Stranski-Krastanov

C'est une croissance qui débute comme celle de Frank Van-der-Merve (Croissance 2D) mais après quelques couches atomiques, la croissance devient tridimensionnelle (figure I.2). On peut modéliser la transition de régime de croissance à partir de la courbe donnant l'énergie de la couche déposée en fonction du nombre des couches, n (figure I.3). Si elle présente un point d'inflexion, le système sera instable vis à vis de fluctuations des hauteurs au-delà de ce point d'inflexion, ce qui tendra vers la Formation d'îlots 3D quand l'épaisseur critique sera dépassée.

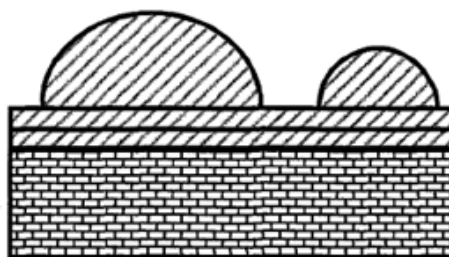


Figure II.2. Mode de croissance de Stranski-krastanov.

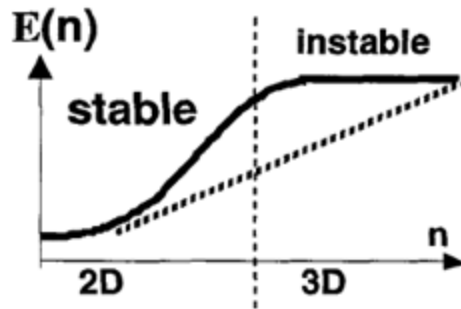


Figure II.3. Energie en fonction de nombre de Couche présentant un point d'inflexion

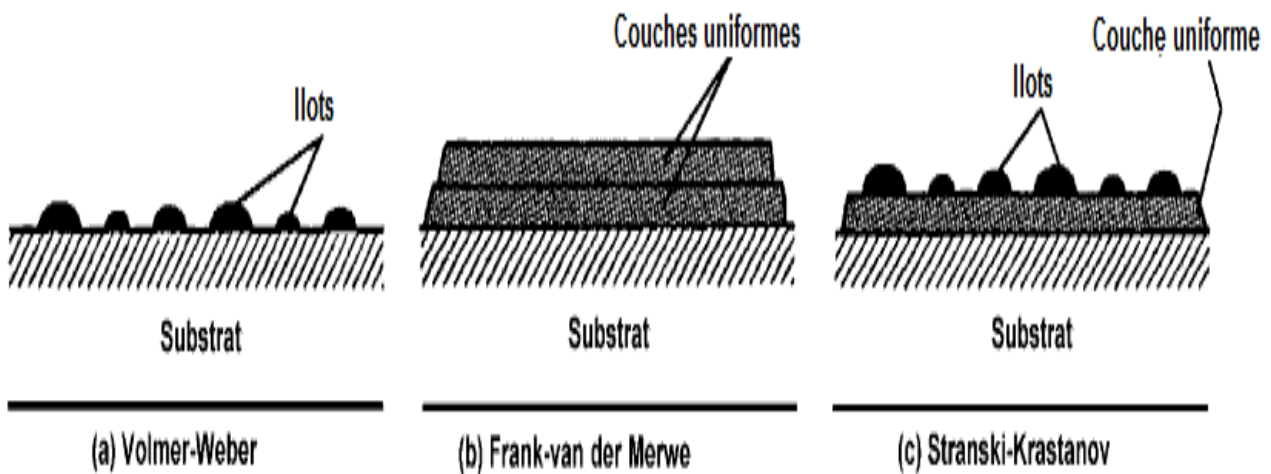


Figure I.4. Les trois principaux modes de croissance des couches minces

I.1.7. Technique de dépôt des couches minces

Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Evapor Déposition) et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Déposition) la classification des, méthode est présentée sur le schéma de la figure I.5.

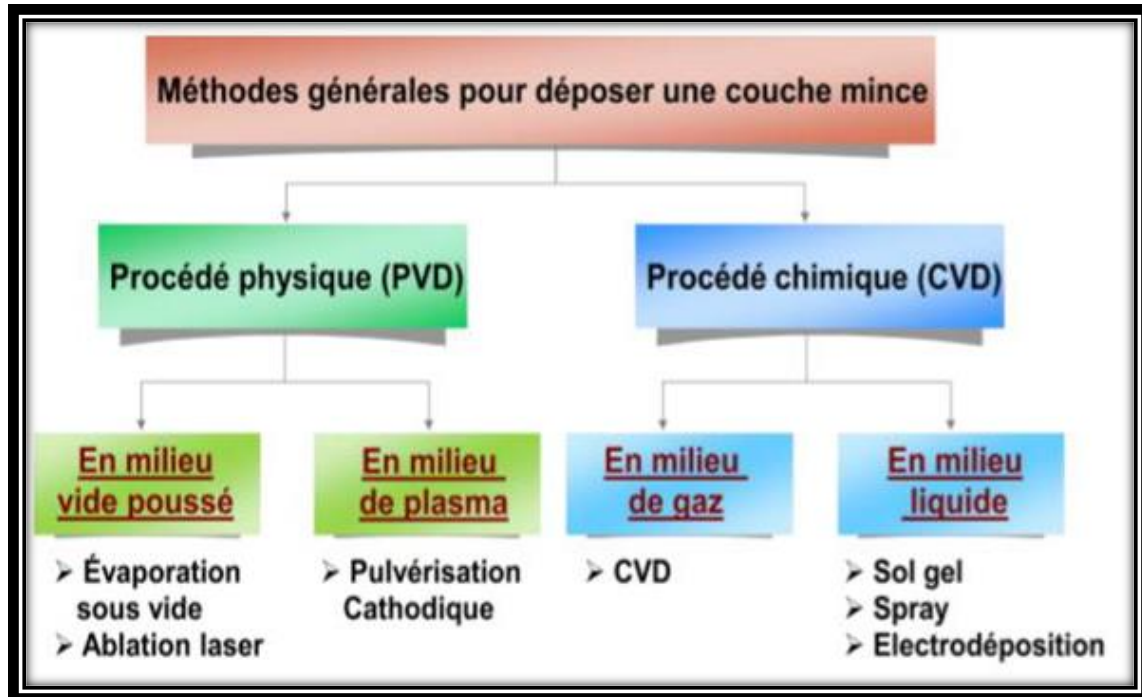


Figure I.5. Technique de dépôt des couches minces [4].

I.1.8. Processus physique

Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque. Ces procédés regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche mince, 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. Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique déjà parce que les films sont plus denses et le processus est relativement facile à contrôler.

I.1.9. L'évaporation sous vide

L'évaporation sous vide est une technique métallique utilisée dans la fabrication microélectronique. Le matériau à déposer est évaporé sous vide dans une enceinte hermétique, le vide permettant aux particules d'atteindre directement le support où elles se condensent à l'état solide. Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température (figure I.6). Le matériau évaporé est déposé donc, par condensation sur le substrat à recouvrir d'où la Formation d'une couche. La vitesse de dépôt dépend :

- De la température de la source.
- De la distance entre le creuset et le substrat.
- Du coefficient de collages espèces évaporées sur les substrat [5].

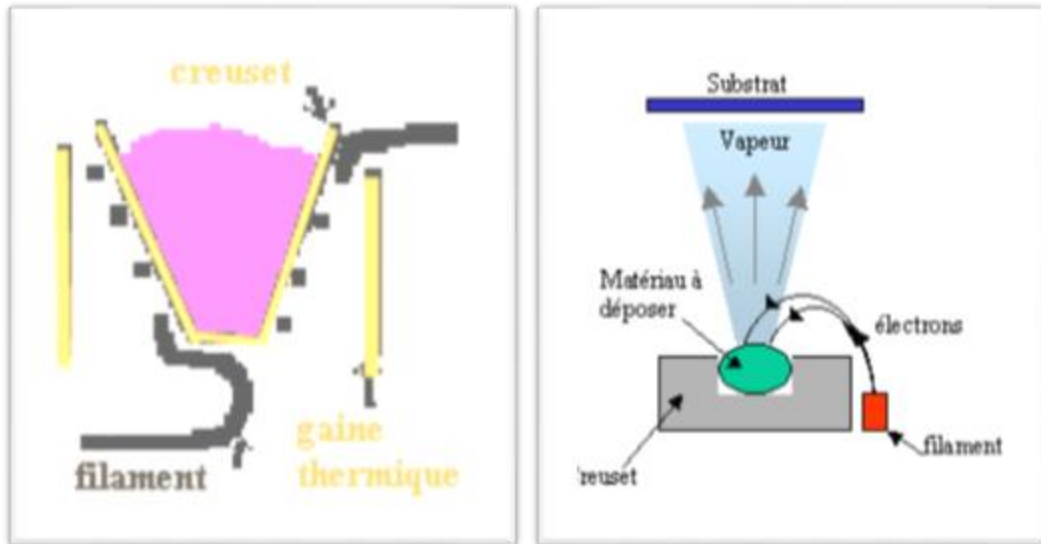


Figure I.6. Schéma conventionnel d'une évaporation thermique [6].

I.1.10. L'ablation laser

L'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Déposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non (figure I.7). Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts). Le dépôt des couches minces de TCO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [7]. Matsubara et al [8]. Ont montré que la conductivité et la transmission optique croissent avec la pression partielle d'oxygène. Ceci est dû à l'augmentation de la réactivité moléculaire du gaz d'oxygène incorporé dans les couches de ZnO.

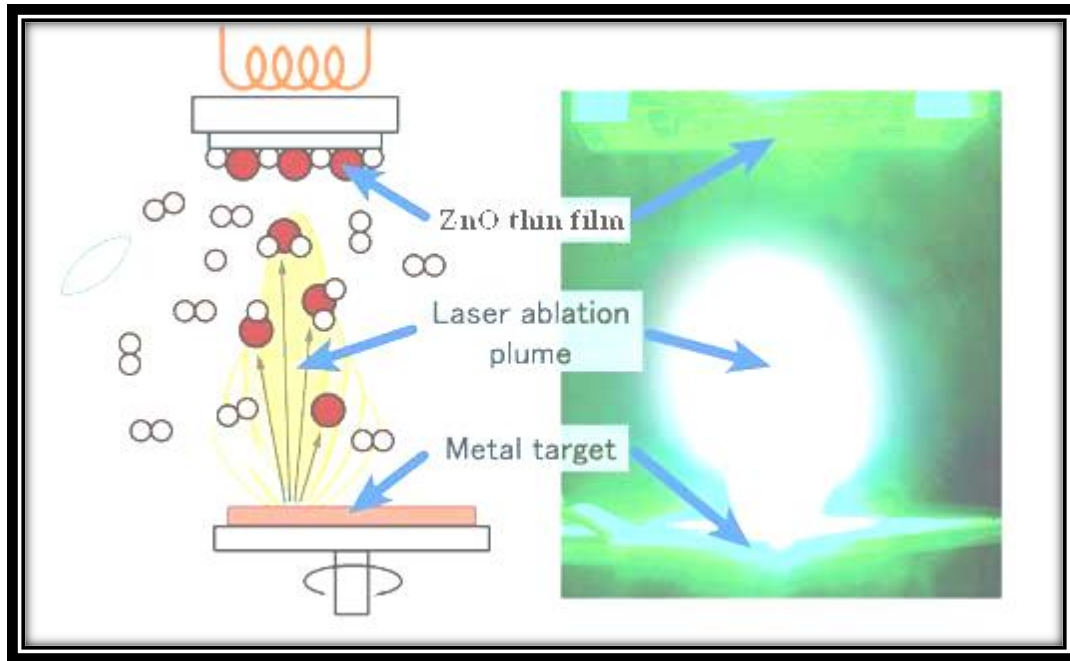


Figure I.7. Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser

I.1.11. Epitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaire (MBE molecular beam epitaxy) a été décrite vers la fin des années 50. Il aura malgré tout fallu attendre les années 60 avec le développement des techniques de l'ultravide [9] et les travaux de A.choy [10] et J.Arthur [11], pour que la technique MBE prenne son essor. C'est une technique de dépôt de façon ordonnée d'atomes d'un matériau dans une enceinte où la pression Résiduelle est de l'ordre de 10^{-9} mbar. Un flux atomique ou moléculaire très faible (correspondant à une vitesse de dépôt de $0.1 \mu\text{m/h}$ à $10\mu\text{m/h}$) est émis par une cellule de Knudsen [12]. Cette méthode de dépôt est particulièrement adaptée à la préparation des matériaux en couches ultraminces avec une grande pureté où une croissance bidimensionnelle est contrôlée in situ, planes par plan atomique, par réflexion électronique (RHEED) ou par analyse Auger [13]. L'épitaxie est donc la croissance ordonnée et pure d'un cristal sur un autre cristal. L'épitaxie est dite cohérente si on réalise une coïncidence des paramètres cristallographiques des deux cristaux si non elle est dite incommensurable. Cette technique a été mise en œuvre au départ dans le domaine des semi-conducteurs, puis étendue à d'autres domaines et en particulier au magnétisme où on peut, par exemple, faire pousser du fer γ à température ambiante, alors que cette phase n'existe habituellement qu'à des températures supérieures à 910°C . C'est le seul procédé qui assure une croissance strictement bidimensionnelle sans formation des germes.

I.1.12. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau voir (la figure I.8) Lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particule très énergétiques pour les déloger par collision simple ou multiple. Cette technique présente l'avantage de pouvoir fournir des espèces réactives sans avoir à chauffer ni le substrat, ni la cible, ce qui permet de déposer en films minces toutes sortes de matériaux, notamment les matériaux réfractaires ou les alliages Puis qu'il s'agit d'un processus mécanique [14].

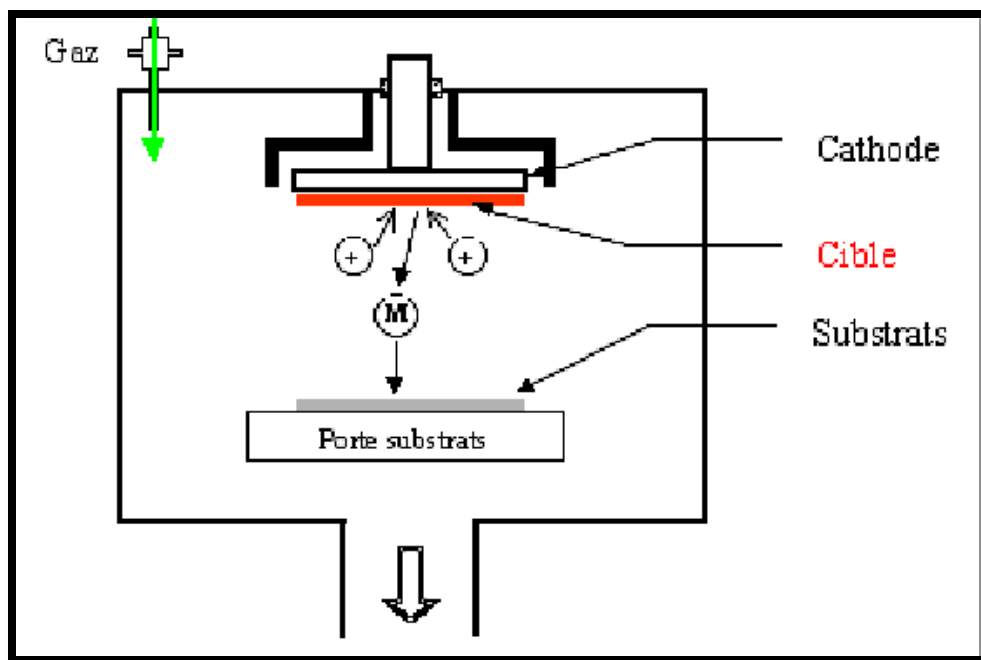


Figure I.8. Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [15].

I.1.13. Processus Chimique

I.1.14. Dépôts chimiques en phase vapeur

Parmi les dépôts en phase gazeuse on peut citer le dépôt chimique en phase vapeur ou "Chemical Vapeur Déposition" (CVD). Cette technique consiste à entraîner, à l'aide d'un flux gazeux inerte (Ar, ou N₂) par deux voies, des vapeurs chimiques contenant deux précurseurs réactifs dans une enceinte où se trouvent plusieurs substrats. La réaction des précurseurs peut être activée par chauffage et doit se faire au voisinage des substrats pour former le matériau solide en couche. L'avantage de cette méthode est sa capacité de fabriquer différents matériaux en couches minces et sur divers substrats [16]. On rajoute à cela, quelques principaux avantages qui sont la possibilité de cristallisation des films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Cependant

ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée. La température nécessaire pour provoquer les réactions chimiques dépend du type de réactants utilisés, et du type de réactions désirées. Cette Température est souvent très élevée, de l'ordre de 800°C-1000°C.

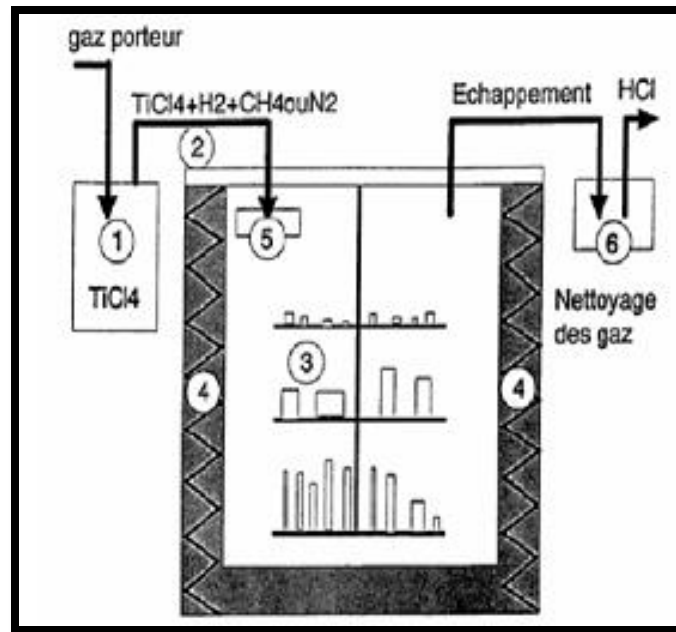


Figure I.9. Schéma de principe d'une installation phase vapeur chimique.

I.1.15. Sol -gel

Le principe de base du procédé sol gel (correspondant à l'abréviation de «solution gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante [17]. Ce procédé est généralement utilisé pour fabriquer par voie chimique, des couches minces d'oxyde métalliques ou des verres, par exemple l'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain). On doit disposer d'une solution (SOL) en suspension stable à partir des précurseurs chimiques, qui peut être obtenue par un mélange de deux autres solutions stables. Le SOL est ensuite mélangé à un solvant pour constituer le GEL. Le substrat est placé sur le plateau d'une centrifugeuse, au fond d'une cuve contenant le 'SOL+GEL'. Les SOLS évoluent au cours de l'étape de gélification et donne naissance à un réseau solide qui se forme sur le substrat. Le solvant est évacué par centrifugation. La manipulation peut être répétée plusieurs fois après séchage et recuit pour réaliser des multicouches [18].

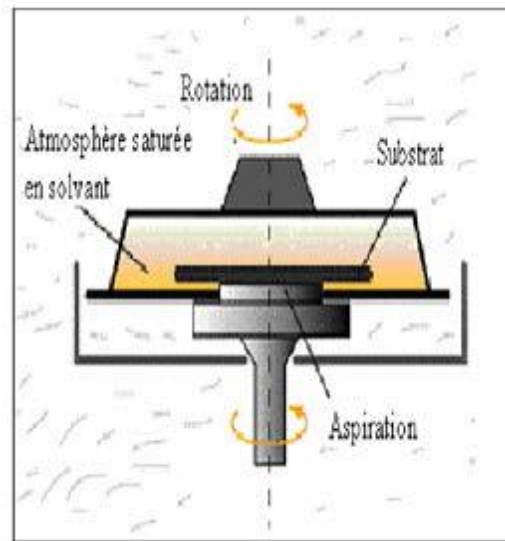


Figure I.10. Schéma du dispositif expérimental d'un dépôt par de Spin-coating.

I.1.16. Dépôt par spray pyrolytique

Le choix de cette technique pour notre travail 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 des gouttelettes générées [19]. 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 attendu. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent

avoir lieu, la figure I.11 illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient.

Processus I : Les gouttes de la solution 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 ($<1 \mu\text{m}$). Evidemment, ce processus nécessite du temps. 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. Il ne passe pas par la phase gazeuse.

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.

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.

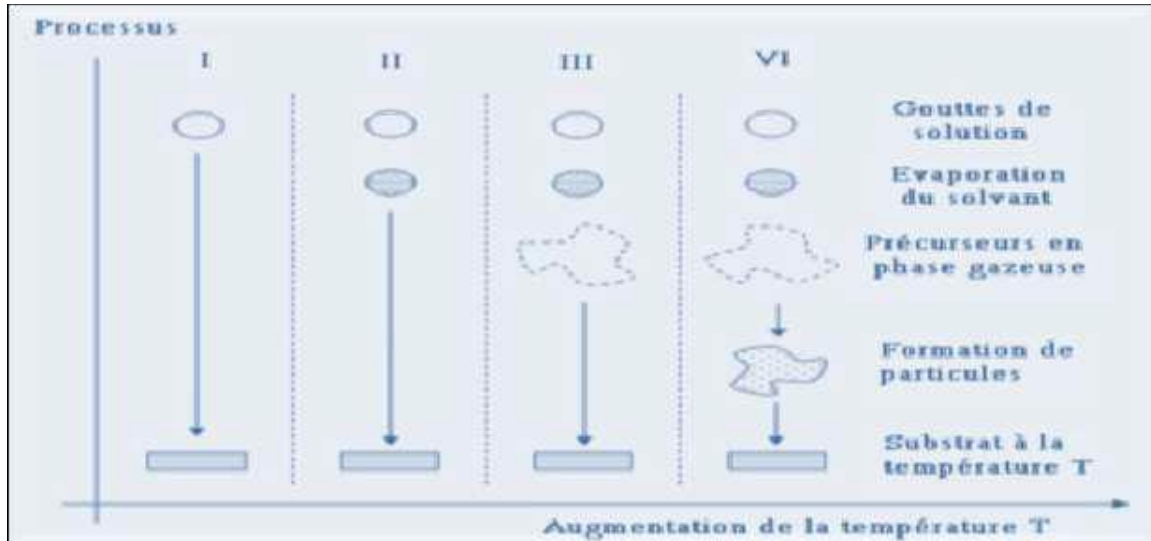


Figure I.11. Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray pyrolytique selon la température de dépôt [19].

I.2. L'oxyde de zinc

I.2.1. L'oxyde de zinc : propriétés et applications

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe Fortement les rayonnements ultraviolets

Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn ²⁺ : 0,70 Å Zn ²⁺ : 0,78 Å Zn ²⁺ : 0,60 Å	O ²⁻ : 1,32 Å (Pauling) [20] O ²⁻ : 1,24 Å (Goldsmith) [21] O ²⁻ : 1,38 Å (Shannon) [22]

Tableau 1. Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.

II.2.3. La structure cristalline de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur binaire II-VI, qui cristallise sous trois structures : Wurtzite, zinc blende et Rocksalt (figure I.12). Cependant, la structure la plus stable thermodynamiquement est l'hexagonale de type wurtzite.

La structure hexagonale correspond au groupe d'espace P63mc dont la maille est constituée [23].

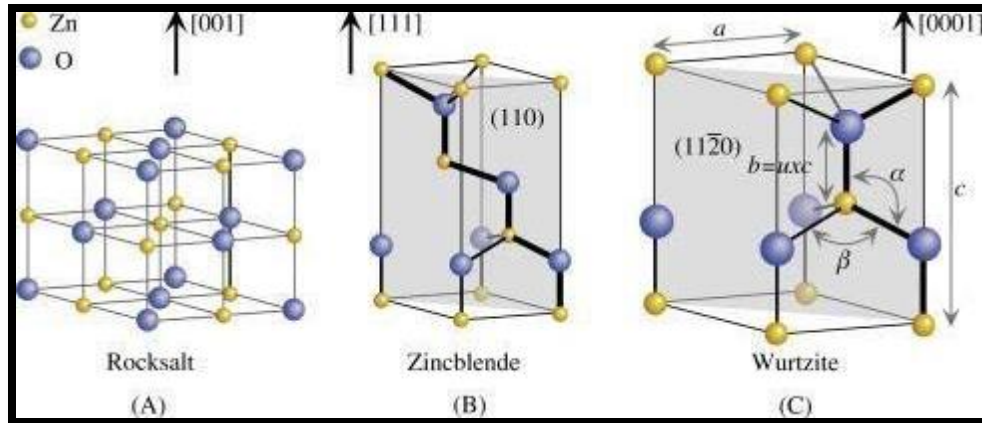


Figure I.12. Représentation des phases Rocksalt, zinc blende et wurtzite.

De quatre (04) atomes de zinc et de quatre atomes d’oxygène (figure I.13 (c)). Les anions et les cations forment deux sous-réseaux de structure hexagonale dense décalés parallèlement à la direction [0001], appelé axe c. La maille prismatique est constituée de 4 atomes dont les coordonnées sont : $O^{2-} : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2)$ et $Zn^{2+} : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8)$. Chaque cation est entouré de quatre (04) anions (et vice versa) placés aux sommets d’un tétraèdre ce qui donne une coordinence de 4. (La figure I.13) montre la répartition des atomes de Zn et de O pour former la structure cristallographique wurtzite de ZnO. Les valeurs expérimentales de taux c/a et de u s’écartent légèrement de valeurs idéales. Ces deux grandeurs sont par ailleurs liées par l’équation suivante L’oxyde de zinc a une structure anisotrope. Il présente aussi un caractère piézoélectrique [24].

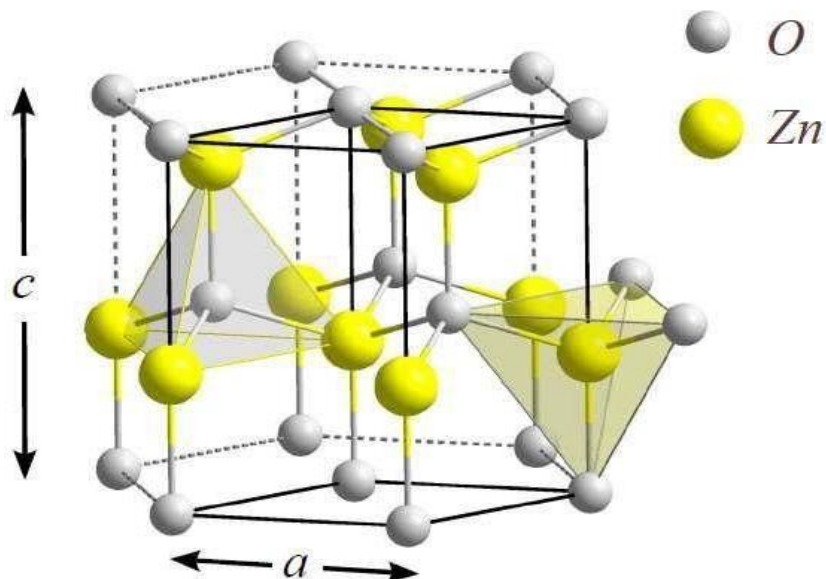


Figure I.13. Structure cristallographique du ZnO (wurtzite).

Dû à la présence de plans de charge selon les directions [0001] et [000⁻1]. Ces derniers sont respectivement chargés positivement et négativement puisqu’ils correspondent à des plans d’atomes de zinc et d’oxygène. La structure wurtzite porte ainsi une polarisation spontanée Le long de l’axe c. Les

chercheurs n'estiment que le moment dipolaire associé à cette structure est de 0.057 C/m^2 . De ce fait, le ZnO possède l'un des plus importants tenseurs piézoélectrique. L'oxyde de zinc peut cristalliser dans une structure Rocksalt (cubique), lorsqu'une pression Hydrostatique allant de 10 à 15 GPa appliqué sur la structure wurtzite. Cette dernière est métastable et peut persister à pression atmosphérique. La structure connue à l'état massif de ZnO est le zinc blende, qui est assez proche de celle de diamant avec un paramètre de maille estimé entre 0.437 nm à 0.460 nm [25].

II.2.4. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe $A^{II} B^{IV}$ qui présente une bande interdite d'environ $3,3 \text{ eV}$, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [26]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre $3,30 \text{ eV}$ et $3,39 \text{ eV}$ [27,28]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par
 - l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la
 - création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors
 - comme des donneurs d'électrons) [29] ;
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F^- , Cl^-).

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [30]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de $10^{20} \text{ atomes/cm}^3$), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) [31].

II.2.5. Propriétés optiques de ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau transparent ayant un indice de réfraction de l'ordre de 2. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra-violet. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées. Elles vont du proche UV ($\lambda = 350$ nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de ($\lambda = 550$ nm) [32].

Propriétés	Valeurs
Transmittance (%)	> 85%
Coefficient d'absorption α (cm⁻¹)	104
Indice de réfraction n	1.90 et 2.20

Tableau I.2. Quelques propriétés optiques de ZnO.

II.2.6. Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [33]. L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [34,35]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniac en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [36], ou encore l'oxydation des phénols [37]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [38]. Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques.

Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $Zn(OH)_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $Zn(OH)_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [39].

II.2.7. Applications de l'oxyde de zinc en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image. En particulier, avec le Développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits. Nanto et al. Montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente Sélectivité pour des gaz aminés de type di éthylamine et triméthylamine Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles. D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électro-chromes utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al.

Ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les Dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Les travaux réalisés dans notre laboratoire montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly(éthylène-téréphtalate) (PET) ou le poly(éther éther cétone) (PEEK) contre la photo dégradation. Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD. D'autres polymères, comme le polyester et le poly (éthylène-naphthalate) (PEN), revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires Après avoir montré les nombreuses propriétés et applications de l'oxyde de zinc, nous allons maintenant décrire quelques méthodes de préparation qui permettent d'élaborer des couches minces de cet oxyde [40].

II.2.8. ZnO dopé Sn

Le choix des dopants est également régi par le type d'application recherchée. Certains sont destinés à améliorer les propriétés électriques comme l'aluminium (Al) et l'indium (In) d'autre à améliorer les

propriétés magnétiques comme le cobalt (Co)... dans notre cas nous avons utilisé l'étain (Sn). L'étain est connu pour sa capacité à réduire le gap optique du matériau, ce qui nous a motivés pour l'amélioration des propriétés optiques des couches minces ZnO.

I.3. Généralités sur la photo-catalyse

I.3.1. 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 [41].

La structure de semi-conducteur contient trois bandes :

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

Lorsqu'on applique une radiation d'énergie supérieure à celle de la bande gap, le semi conducteur à excité de façon les électrons de la bande de valence se déplacent vers la bande de conduction et laissant une lacune vide appelée : trou positif. Après la séparation, le pair électron /trou positif peut se recombiner en dégageant une chaleur on peut s'impliquer dans des réactions de Transfert d'électrons avec d'autre espèces a la surface [41].

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 (ZnO), 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-).

$ZnO + h\nu \rightarrow e^- + h^+$ (Eq I.1) (La figure I.14) représentent du principe de Photo-catalyseur ZnO.

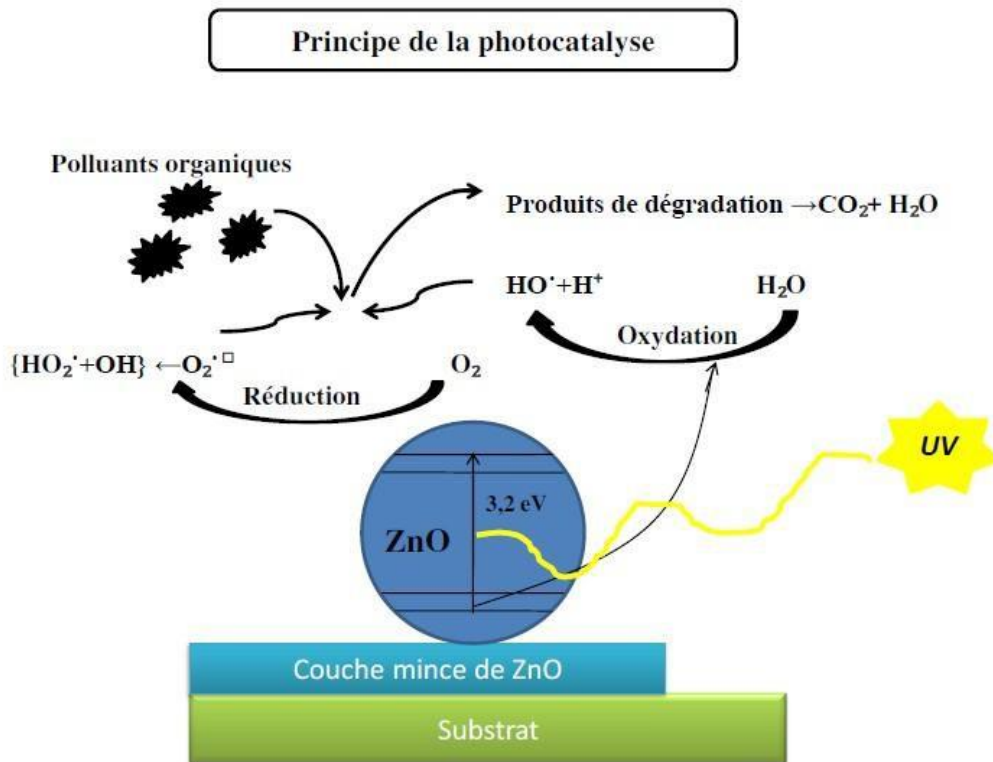


Figure I.14. Principe de Photo catalyseur ZnO [41].

I.4. Applications de la Photo-catalyse

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

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

- La détoxification des eaux de rinçage du matériel agricole ou industriel,
- La décoloration d'effluents aqueux colorés des industries textiles [41].

I. 5. Paramètres influençant l'activité photo-catalytique

I.5.1. Effet de la surface spécifique

Dans de nombreuses réactions photocatalytiques il est possible de trouver une relation linéaire entre la vitesse de dégradation et la quantité de substrat adsorbé la surface du photo-catalyseur. Quand on augmente la surface spécifique (aire développée par unité de masse de solide photo-catalytique), sans en changer les propriétés de surface la vitesse de réaction entre les e^- et les h^+ avec le substrat devient plus rapide du fait du nombre plus important de molécules adsorbées entourant les aires e^- - h^+ . Ainsi une surface spécifique plus grande permet d'envisager une activité photo-catalytique plus importante [42].

I.5.2. Influence du pH

Selon le pH de la solution la surface du catalyseur peut être chargée positivement négativement ou neutre. En effet, Le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle ne s'appelle Point de zéro Charge (pHPZC) ou point isoélectrique (PIE). Influence de la concentration du polluant : modèle de Langmuir-Hinshelwood Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photo-catalytique. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Ce modèle a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse. Il a été employé par la suite pour la première fois par Ellis pour décrire des réactions liquide-solide [43].

I.5.3. Influence du flux lumineux

Des expériences ont montré qu'au-dessus d'un certain flux photonique, l'influence de l'intensité du flux sur la vitesse de réaction diminue l'ordre de réaction de 1 vers l'ordre 0,5 Cette diminution peut être associée à la formation d'un excès d'espèces photo générées (e^- , h^+ et OH^\bullet). D'autre part, pour des flux lumineux trop importants, on obtient même des vitesses d'ordre indiquant que la réaction photo catalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de masse. Actuellement, ce phénomène apparaît plus fréquemment dans des travaux effectués sur des photo catalyseurs. Supportés, et/ou lorsque l'agitation est faible, ce qui implique une plus petite surface en contact avec la solution. L'intensité à laquelle se produit le changement d'ordre est différente suivant les conditions expérimentales du système.

I.5.4. Influence de la température

Le système photo catalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation vraie est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente soit très faible (quelques J.mol⁻¹) pour une gamme de températures comprises entre 20°C et 50°C. Cependant, à très faible température (entre -40°C et 0°C), l'activité diminue et l'énergie d'activation devient positive. A l'inverse, à plus haute température, entre 70°C et 80°C, pour différents types de réactions photo-catalytique, l'activité diminue et l'énergie d'activation devient négative. Ce comportement peut être expliqué à partir des mécanismes de Langmuir-Hinshelwood. La diminution de la température favorise l'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique (variation de l'enthalpie négative). De plus, la faible température favorise également l'adsorption des produits de réaction. Au contraire, quand la température augmente au dessus de 80°C, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée [44]. Cette absence d'apport de chaleur est très attractive pour le traitement de l'eau car il n'est pas nécessaire de la refroidir après le traitement photo-catalytique.

I.5.5. Influence du rendement quantique

En photochimie, le terme rendement quantique, Φ est utilisé pour évaluer les résultats obtenus et comparer différentes conditions expérimentales. Φ est défini comme le rapport entre le nombre de molécules qui ont réagi, Δn , et la quantité de photons absorbés par le système a

$$\Phi = \frac{\Delta n}{N_a} \quad (1)$$

En pratique, la quantité de photons absorbés par le catalyseur est très difficile à déterminer. Pour la calculer, il faudrait que l'on soit capable pour chaque expérience :

- D'évaluer l'absorption de la lumière d'un mélange réactif très complexe qui change de composition

Au cours de la réaction,

- De déterminer le flux de photons qui arrive à la surface du catalyseur,
- D'estimer la part de photons qui sont absorbés et diffusés.

Dans la partie expérimentale, nous n'étudierons pas ce paramètre.

Avantages de la photo-catalyse : La photo-catalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- C'est une technologie destructive et non sélective

- Minéralisation totale possible : formation de H₂O et CO₂ et autres espèces
- Elle fonctionne à température et pression ambiante
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie [45].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné des généralités sur les couches minces, ses méthodes d'élaboration et application. Puis, nous avons étudiés un matériau dans le cadre de ce travail qui est le (ZnO Sn), ses différentes propriétés telles que, les propriétés optiques, structurales, électriques, et photocatalytiques des couches minces de ZnO: Sn. Et on termine par quelques généralités sur la photo-catalyse.

Chapitre II :

***Elaboration et techniques de
caractérisation***

Introduction

Dans ce chapitre, nous portons un intérêt particulier aux techniques expérimentales que nous avons utilisées pour élaborer les films de l'oxyde de zinc "ZnO". 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 Laghrou, Khenchela, ainsi que les techniques de caractérisation des couches minces.

II.1. Elaboration des couches minces de ZnO, Zn_{1-x}Sn_xO [x =1%, 3%, et 5%]

Dans les dernières années, l'oxyde de zinc (ZnO) 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 [1]. Dans ce travail, on a choisi le Sn.

L'objectif de ce travail est l'étude des caractéristiques structurales, électriques et photo catalytiques des couches minces de ZnO, Zn_{1-x}Sn_xO [x =1%, 3%, et 5%], 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 [2].

II.1.1. Préparation de couches

II.1.2. Etude de la solution à pulvériser

Le procédé spray pyrolyse qui est une technique de dépôt intermédiaire entre la pulvérisation pneumatique et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), semble être très simple et relativement rentable particulièrement en ce qui concerne le coût d'équipement. Cette dernière nous permet de préparer avec succès les couches minces de ZnO, $Zn_{1-x}Sn_xO$ [$x=1\%$, 3% , et 5%] à partir de solution d'acétate de zinc [$C_4H_6O_4Zn \cdot 2 H_2O$] dissout dans le méthanol absolu. La procédure de préparation est maîtrisée depuis plusieurs années, et des films de ZnO 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 ZnO, $Zn_{1-x}Sn_xO$ [$x=1\%$, 3% , et 5%] 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 ZnO non dopé :

1.2gde acétate de zinc [$C_4H_6O_4Zn \cdot 2 H_2O$] (pureté 90~99%).

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

-Quelque goutte d'acide acétique ($C_2H_4O_2$).

Série de films de ZnO dopés : $Zn_{1-x}Sn_xO$ [$x=1\%$, 3% , et 5%]

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

-Quelque goutte d'acide acétique ($C_2H_4O_2$).

Avec la variation de l'élément de dopage.

•Pour la couche $Zn_{0.99}Sn_{0.01}O$:

-0.012g de chlorure d'étain [$SnCl_2 \cdot H_2O$] (pureté 90~99%).

•Pour la couche $Zn_{0.97}Sn_{0.03}O$:

-0.036g de chlorure d'étain [$SnCl_2 \cdot H_2O$] (pureté 90~99%).

•Pour la couche $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$:

-0.06g de chlorure d'étain [$\text{SnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$] (pureté 90~99%).

II.1.3. Conditions expérimentales de dépôt

II.1.4. Choix du substrat de dépôt

Les couches de ZnO 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 : 30mm \times 12mm \times 1,2mm), Le choix du substrat dépend de la caractérisation à effectuer sur la couche. Les substrats en verre sont utilisés pour l'étude des propriétés structurales et optiques, Tandis que celles en silicium monocristallin pour l'étude des propriétés électriques et optiques. Ce choix de verre est dû à deux raisons :

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

II.1.5. 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.1.6. Spray pyrolyse

II.1.7. Principe général du procédé spray

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. [3] 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.1.8. 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 5cm et pendant le dépôt, la solution s'est tenue à un débit constant de 10 ml / 1h.

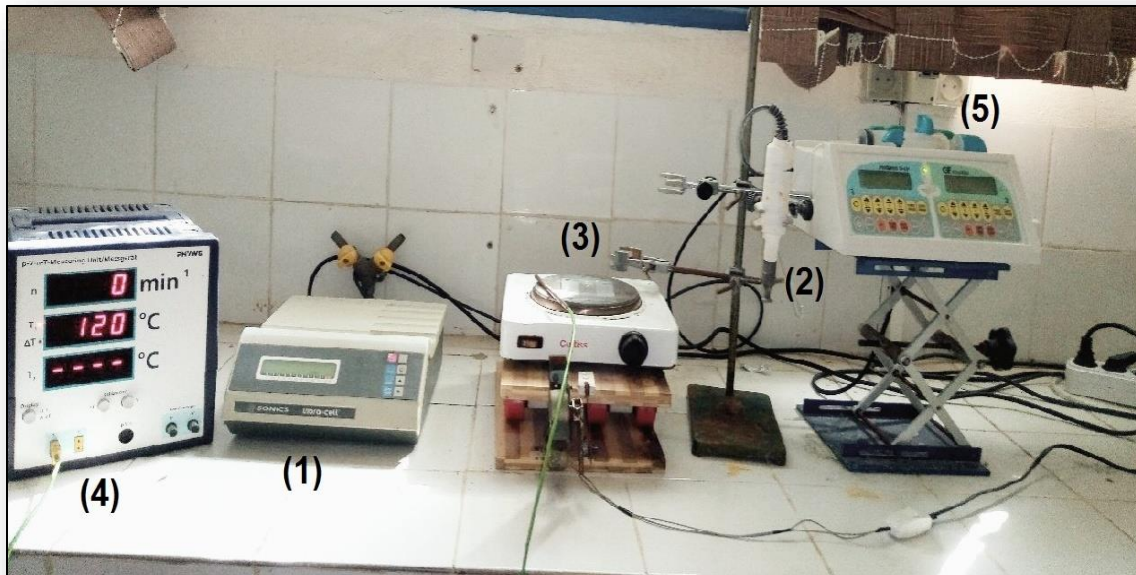


Figure II.1. Le dispositif complet de dépôt de couches minces par la technique de pulvérisation pyrolytique par ultrasons (USP).

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

La Figure II.2. Montre des couches minces de ZnO déposées sur substrat de verre par la 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 1 h et 1 h 30 min



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



Figure II.3. Photos montrant des couches minces de ZnO Sn déposées sur substrat de verre.

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.2. Techniques de caractérisations

II.2.1. Caractérisation structurale

II.2.2. Diffraction de rayon X

Nous avons utilisé un diffractomètre de poudre standard $\theta - 2\theta$ en géométrie classique de Bragg-Brentano (figure II.4). C'est le montage le plus courant. L'échantillon se présente comme une plaquette; cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan. Le détecteur effectue un angle 2θ alors que la plaquette porte échantillon tourne d'un angle θ .

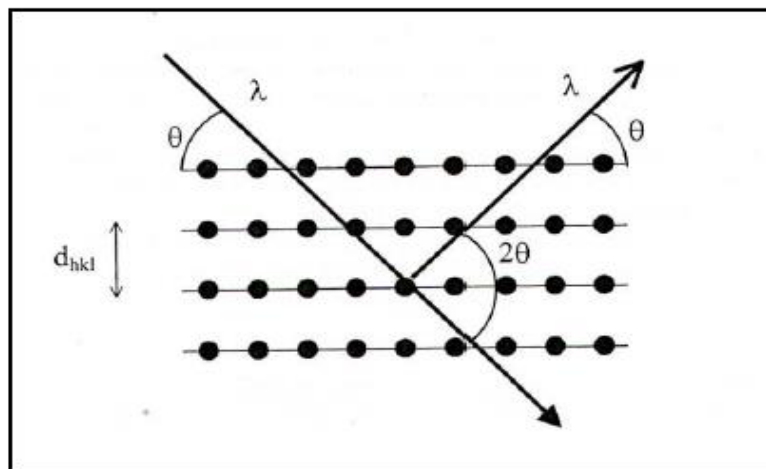


Figure II.4. Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.

Il y a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte échantillon ($\theta - 2\theta$) ou pour le tube à rayons X ($\theta - \theta$). Ce dispositif s'appelle un «goniomètre» (figure II.5), puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction.



Figure II.5. Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8.

On utilise un faisceau incident la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) obtenue par un monochromateur germanium. La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée concomitamment par W.L. Bragg et G. Wulff : on l'appelle la relation de Wulff-Bragg. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (hkl) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg tel que [4] :

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

Où d_{hkl} est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l), θ l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et, enfin, λ la longueur d'onde des photons X.

II.2.3. Taille des grains

Dans un premier temps, il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer [5,6] donnée par la relation :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Où :

D : est la taille des grains en (nm).

λ : La longueur d'onde des rayons X (\AA).

β : Est la largeur à mi-hauteur du pic calculé en radians (FWHM : full width at half maximum), la figure II.6.

K : est une constante voisine de l'unité égale à 0,9.

θ : est l'angle de diffraction en degrés.

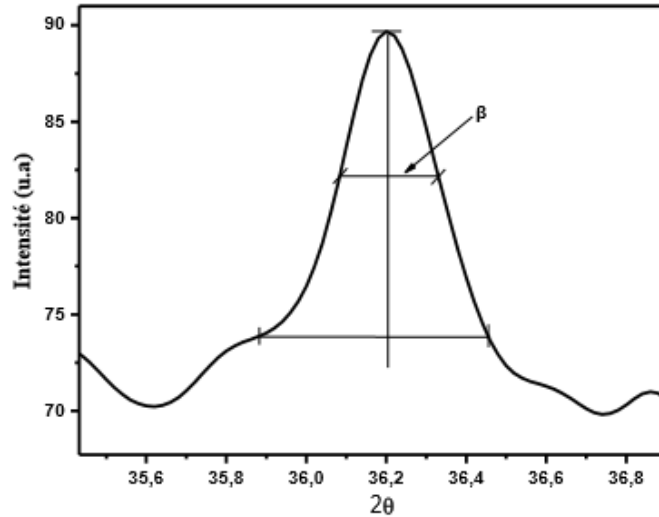


Figure II.6. illustration montrant la définition de β à partir de la courbe De diffraction des rayonsX.

II.2.4. L'effet Seebeck ou pouvoir thermoélectrique S

L'effet Seebeck, fut découvert par Thomas Johan Seebeck en 1821 [7-9]. Si un matériau est soumis à un gradient de température, on observe donc une différence de potentiel électrique aux bornes de ce matériau (figure II.7)

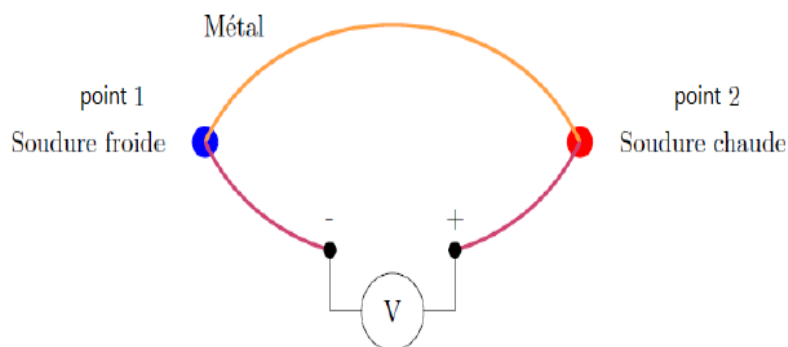


Figure II.7. Schéma illustrant l'effet Seebeck.

La mesure d'une différence de température ΔT entre deux points A et B implique la différence de potentiel électrique ΔV , tel que :

$$S_{AB} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (3)$$

Les coefficients de Seebeck des d'un matériau est relié au coefficient de Seebeck du couple par :

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad (4)$$



Figure II.8. Dispositif expérimental de mesure du coefficient Seebeck pour les couches minces de ZnO:Sn

Le montage expérimental présenté Figure II.8. a été utilisé pour caractériser les coefficients Seebeck des films minces. Ce montage permet l'établissement de gradients de température dans le plan des films. Le doigt chauffant permet de créer un gradient de température sur les couches et d'obtenir ainsi une différence de potentiel reflétant l'effet Seebeck de la couche (en $\mu\text{V/K}$). La tension est mesurée aux extrémités des pointes rétractables qui sont en contact avec la couche suivant l'axe du gradient thermique. Des mesures sur des échantillons de ZnO: Sn ont permis de valider le dispositif.

II.2.5. La spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à

doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.9, par le quel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmission en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200–800nm). En exploitant ces courbes. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le largeur de queue de bande de valence et l'indice de réfraction

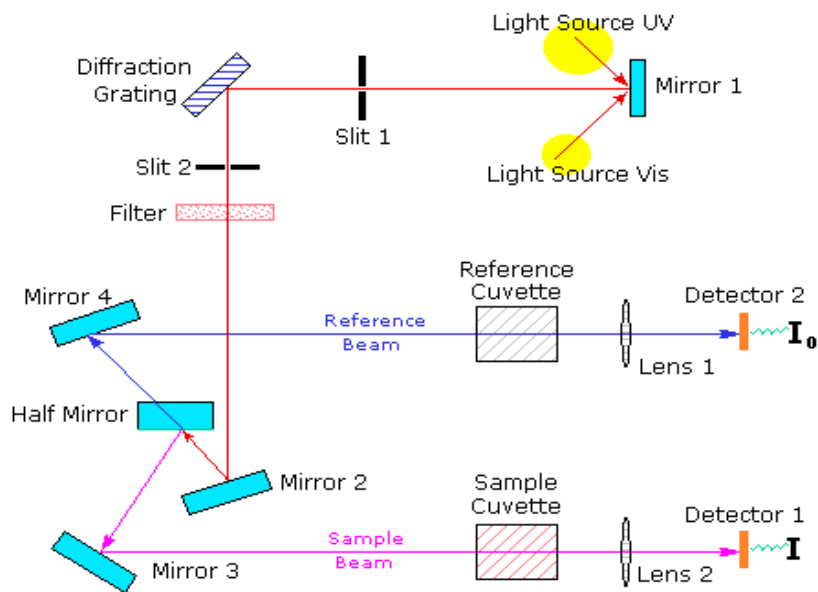


Figure II.9. Représentation schématique du spectrophotomètre UV Visible.



Figure II.10. Dispositif expérimental de la spectroscopie UV-visible.

Rayonnement	Longueur d'onde en nm	Sources	Détecteurs (exemples)
UV	10 à 400	-Lampe hydrogène -Lampe deutérium	-cellule photoémissive à Cs ₃ Sb ou CsI -photodiode au Si, Ge -cellule photoémissive
Visible	400 à 800	-lampe à incandescence tungstène ou halogène tungstène (lampe à iode)	à AgOCs -photodiode à InAs -thermopile à Bi-Sn/Bi-Sb

Tableaux II.3: Tableaux récapitulatifs

II.3. Teste photo -catalytique

II.3.1 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 ZnO, Zn_{1-x}Sn_xO [x = 1%, 3%, et 5%].

II.3.2. 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) à 20°C, ayant un point de fusion 180°C, C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique représente dans (la figure II.11) [10].

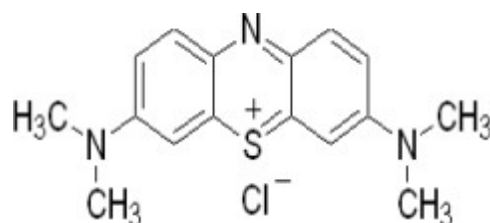


Figure II.11. Structure chimique du bleu de méthylène [11].

II.3.3. 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.12) 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 extérieur (figure II.13)



Figure II.12. Bleu de méthylène.

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



Figure II.13. Photo réacteur.

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

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la technique de dépôt et de caractérisation adoptés dans notre étude. Nous avons rappelé le principe de dépôt par spray et ensuite présenté le système de dépôt que nous avons réalisé au laboratoire. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation utilisée pour analyser, déterminer L'effet Seebeck et déterminer les différentes propriétés structurales, électriques et photo -catalytique des films élaborés.

Chapitre III:

Résultats et discussions

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des différentes analyses, des caractérisations et des mesures, obtenus sur les couches d'oxyde de zinc dopé et non dopé déposées par la technique de spray ultrasonique. L'influence du dopage sur les différentes propriétés structurales, électriques, et photocatalytiques.

III.1. Propriétés structurale

III.1.1. Analyses par diffraction de RX

Tous les pics observés peuvent être indexés au sein de la structure hexagonale de type (wurtzite) du ZnO à l'aide de la carte de données JCPD N°361451(fiche ASTM ((American Society for Testing and Matériels)) d'oxyde de Zinc, Figure III.1.

36-1451		Wavelength= 1.5405981				
ZnO		2θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide		31.770	57	1	0	0
		34.422	44	0	0	2
		36.253	100	1	0	1
Zincite, syn		47.539	23	1	0	2
Rad.: CuKα1	λ: 1.540598	Filter: Graph Mono	d-sp: Diff.			
Cut off: 17.7	Int.: Diffract.	l/lor.:				
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)		56.603	32	1	1	0
		62.864	29	1	0	3
		66.380	4	2	0	0
		67.963	23	1	1	2
		69.100	11	2	0	1
		72.562	2	0	0	4
		76.955	4	2	0	2
Sys: Hexagonal	S.G.: P6 ₃ mc (186)	81.370	1	1	0	4
a: 3.24982(9)	b: c: 5.20661(15)	A: C: 1.6021	89.607	7	2	0
α:	β:	γ:	Z: 2	mp:	92.784	3
Ref: Ibid.			95.304	6	2	1
			98.613	4	1	1
			102.946	2	2	1
			104.134	5	1	0
			107.430	1	2	0
Dx: 5.675	Dm: SS/FOM: F ₂₇ = 131(.0071 . 29)	110.392	3	3	0	0
αa:	ηαβ: 2.013	cy: 2.029	Sign: + 2V:			
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 504		116.279	8	2	1	3
		121.572	4	3	0	2
		125.188	1	0	0	6
		133.932	3	2	0	5
Color: Colorless		136.520	1	1	0	6
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). σ(I _{obs}) = ±0.01. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white.PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.		138.513	2	2	1	4
		142.918	3	2	2	0

Figure III.1. Fiche ASTM d'oxyde de Zinc.

La figure III.2 présente l'évolution des spectres de diffraction des rayons X pour les couches minces de ZnO, $Zn_{1-x}Sn_xO$ [$x=1\%$, 3% , et 5%].

On remarque que les films minces élaborés avec des valeurs de concentrations de Sn sont orientés Préférentiellement selon les deux plans (100) et (002) avec les angles $2\theta=34.46^\circ, 34.49^\circ$, et 34.41° , Pour les concentrations $x=0.00, 0.01$, et 0.03

- respectivement. Suggérant ainsi une dissolution complète de Sn au sein du réseau cristallin de ZnO en occupant les sites ioniques de Zn.
- Avec l'augmentation de la teneur en Sn, l'intensité relative des pics de diffraction décroît avec l'augmentation de taux de dopage.

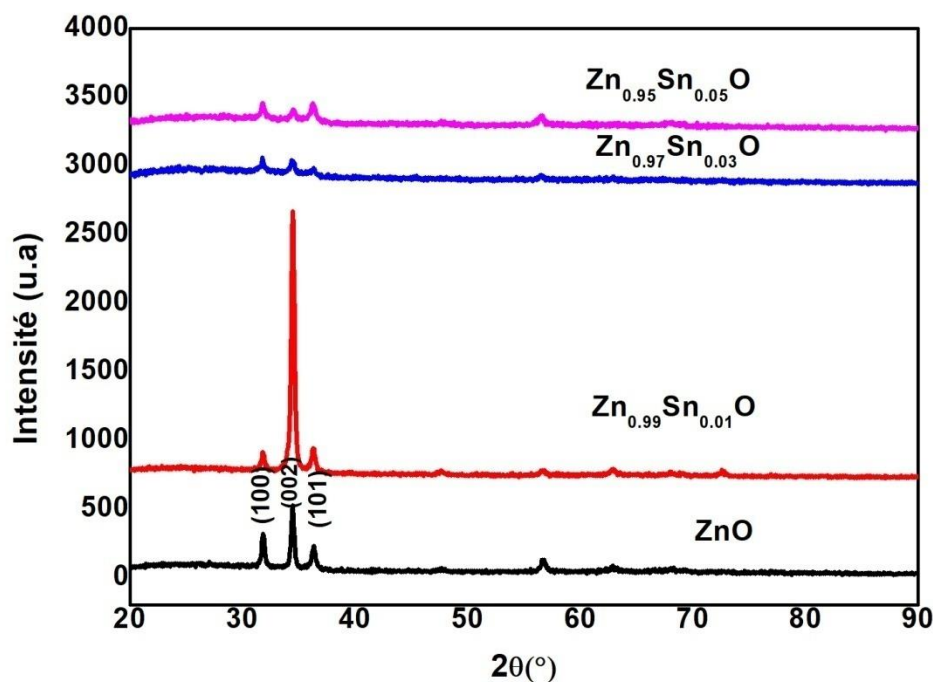


Figure III.2. Spectres de diffraction de rayons X de couches minces de ZnO, $Zn_{1-x}Sn_xO$ [$x=1\%$, 3% , et 5%].

III.2. Détermination de la taille moyenne des grains

III.2.1. Taille des grains

A partir des spectres de diffraction de rayons X nous avons déterminé la taille des grains de nos échantillons en utilisant la relation de Scherrer [1], Cette estimation nous permet d'avoir de plus

informations sur les propriétés structurales et microstructurales des films de ZnO et de ZnO dopé par Sn.

Le tableau III.4. Regroupe les valeurs déterminées de la taille des grains et des paramètres de maille pour les couches de ZnO pur et de ZnO dopé différentes concentrations de 1%, 3%, 5%, de Sn.

ZnO pur ou dopé Sn	d (Å)	FWHM	paramètres de maille (nm)		Taille moyenne des grains < D > (nm)
			a (Å)	c (Å)	
ZnO	2.6024	0.2657	3.249	5.204	36.46
Zn _{0.99} Sn _{0.01} O	2.6004	0.2657	3.243	5.200	36.37
Zn _{0.97} Sn _{0.03} O	2.6061	0.2362	3.249	5.212	40.88
Zn _{0.95} Sn _{0.05} O	2.5988	0.3542	3.249	5.182	27.29

Tableau III.4. Récapitulatif des résultats obtenus par DRX, pour les Couches minces de ZnO : Sn.

La variation de la taille des grains en fonction de la concentration du dopant Sn de ZnO est montrée dans le tableau III.4, on remarque une augmentation de la taille des grains avec augmentation de la concentration de Sn, cette augmentation est interprétée par l'amélioration de cristallinité. Sauf dans le cas de concentration 5%, la diminution de la taille de grain due à la diminution des intensités des pics (002) et (100).

III.3. Coefficient Seebeck

La figure III.3. Trace le ΔV en fonction de la température pour les films SZO 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 ZnO 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 [2]. 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 $S = -110 \mu\text{V/K}$, $S = -135 \mu\text{V/K}$ et $S = -181 \mu\text{V/K}$, pour ZnO, $\text{Zn}_{0,99}\text{Sn}_{0,010}$ et $\text{Zn}_{0,97}\text{Sn}_{0,030}$ respectivement.

Ces résultats obtenus sont similaires à ceux d'autres oxydes conducteurs transparents tels que ZnO ou In_2O_3 , où des coefficients Seebeck S dans la gamme de $S = -20 \mu\text{V/K}$ à $S = -500 \mu\text{V/K}$ ont été déterminés [3,4].

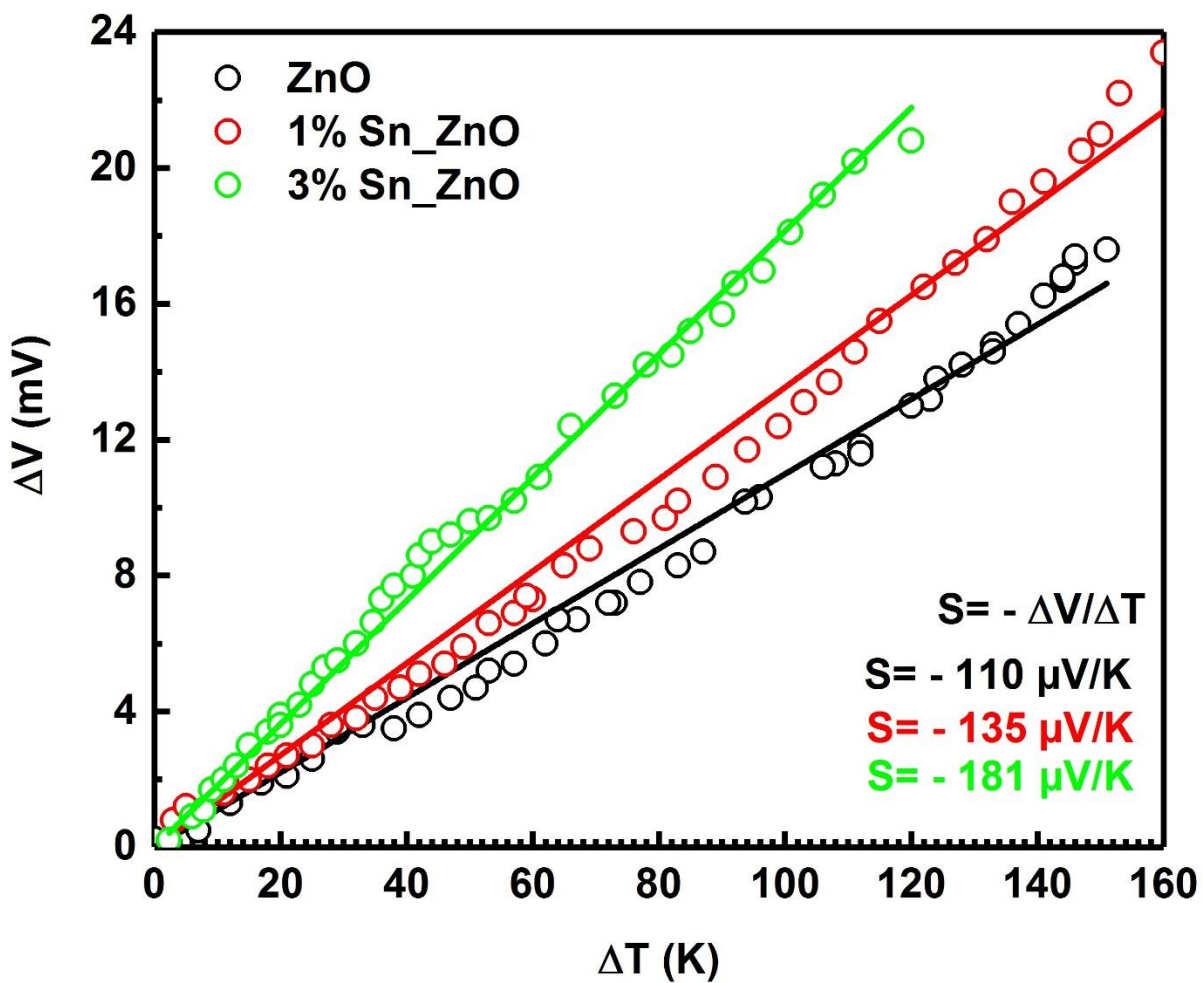


Figure III.3. Le coefficient Seebeck des films minces de ZnO et de ZnO dopé au Sn avec différentes concentrations de Sn.

III.4. Photo-catalyse

Dans cette partie de l'étude, les mesures photocatalytiques sont effectuées sous UV en présence d'échantillons $Zn_{1-x}Sn_xO$ [$x = 1\%$, 3% , et 5%]. Elles sont destinées à la dégradation de bleu de méthylène. Lors de la pose des couches minces et verser une solution de 10 ml de Bleu de méthyle à l'intérieur du réacteur et en agitant pendant 30 minutes dans l'obscurité, et en prélevant des échantillons dans des temps consécutifs successifs.

La Figure III.4. illustre les changements de la concentration en BM avec le temps d'irradiation en utilisant des films minces de ZnO dopés au Sn comme photo-catalyseurs. Dans tous les échantillons, ils révèlent la même tendance, c'est-à-dire que la concentration en BM diminue progressivement avec l'allongement du temps d'irradiation. Sous irradiation, le ZnO 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 ZnO, ils réagissent avec l'eau et produisent des radicaux hydroxyle [5-7]. Le radical hydroxyle est un puissant agent oxydant qui peut dégrader les polluants organiques.

La Figure III. 4. montre que le dopage au Sn améliore les performances photocatalytiques des films minces de ZnO et accélère le processus de réaction de photo-dégradation.

La Figure III. 5. montre le taux de dégradation (%) des échantillons sous irradiation pendant 5 h. Pendant les 120 premières minutes, les films minces de ZnO non dopés et dopés au Sn ont le même taux de dégradation (15%), mais après ce temps, comparé aux films minces de ZnO non dopés, l'efficacité de dégradation des films minces de ZnO dopés au Sn est améliorée, en particulier pour les échantillons de 3%Sn ZnO (38%). Quant aux échantillons de ZnO (35%) et de 1%Sn ZnO (20%), l'amélioration de l'efficacité de la photo-dégradation devrait résulter principalement de la réduction de la recombinaison des électrons et des trous photo-générés.

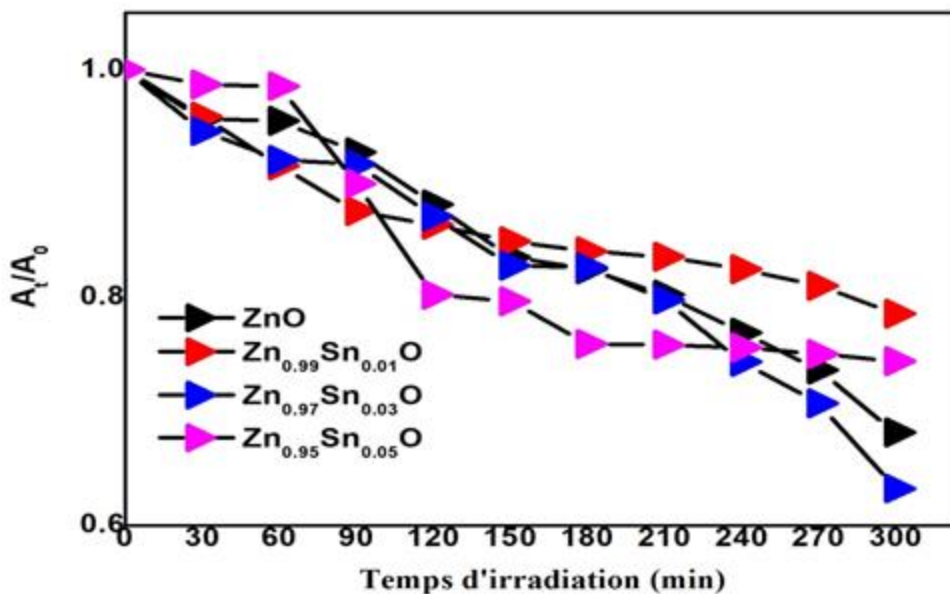


Figure III.4. Absorbance de BM dans le domaine visible pour différents temps d'irradiation (min) UV en utilisant ZnO, $Zn_{1-x}Sn_xO$ [$x = 1\%$, 3% , et 5%] comme matériau photo-catalyseur.

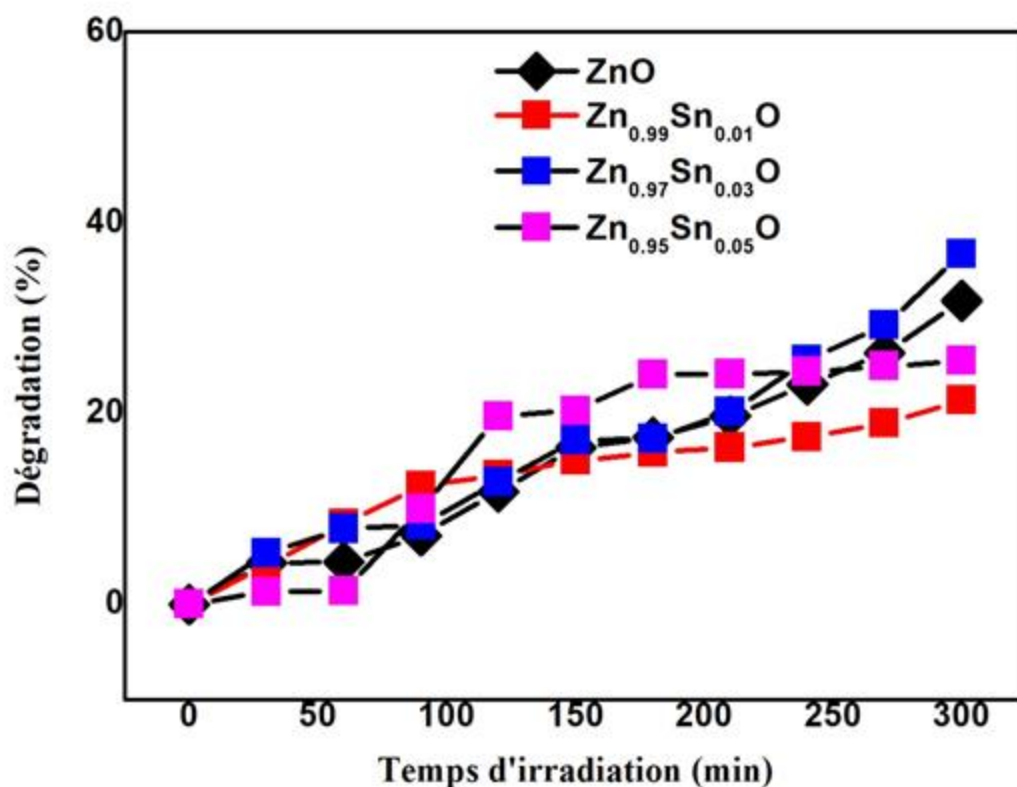


Figure III.5. le taux de dégradation (%) des échantillons sous irradiation pendant 5 h.

Conclusion

Ce chapitre est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats obtenues des couches minces élaborées de ZnO, $Zn_{1-x}Sn_xO$ [$x = 1\%$, 3% , et 5%]. Nous avons par ailleurs, étudié l'effet de dopage par le Sn sur les différentes propriétés structurales, électrique, et photo-catalytique. Pour les propriétés structurales, les couches mince de ZnO, $Zn_{1-x}Sn_xO$ [$x = 1\%$, 3% , et 5%] sont orientés préférentiellement selon le direction (002) avec les angles $2\theta = 34.46^\circ, 34.49^\circ$, et 34.41° , pour les concentrations $x=0.00, 0.01, 0.03$, et 0.05 respectivement. Pour les propriétés électriques les valeur du coefficients Seebeck sont dans la gamme de $S = -110 \mu V/K$, $S = -135 \mu V/K$ et $S = -181 \mu V/K$, pour ZnO, $Zn_{0,99} Sn_{0,010}$ et $Zn_{0,97} Sn_{0,030}$ respectivement. Pour les testes photocatalytiques, le meilleur rendement a été observé pour les échantillons de $Zn_{0,97}Sn_{0,03}O$ à environ de 38% .

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de cette étude, nous avons élaborés par voie spray pyrolyse (méthodes chimique) des couches minces de ZnO dopées à Sn et déposées sur des substrats en verre. Nous Avons également étudié l'influence du dopant sur les propriétés structurales, électriques, et photocatalytiques des couches minces de ZnO: Sn. Premièrement on commence par la préparation des couches minces de ZnO, $Zn_{1-x}Sn_xO$ [$x=1\%$, 3% , et 5%]. On utilisant l'acétate de zinc dissous dans du méthanol, sur des substrats de verre chauffés à une température de 450°C .

- Pour l'étude structurale, On remarque que les films minces élaborées avec défèrent concentrations de Sn, sont orientés préférentiellement selon le plan (002) avec les angles $2\theta=34.46^\circ, 34.49^\circ,$ et 34.41° , pour les concentrations $x=0.00, 0.01,$ et 0.03 respectivement. Suggérant ainsi une dissolution complète de Sn au sein du réseau cristallin de ZnO en occupant les sites ioniques de Zn.
- Pour les propriétés électriques les valeurs du coefficient Seebeck sont dans la gamme de $S = -110 \mu\text{V/K}$, $S = -135 \mu\text{V/K}$ et $S = -181 \mu\text{V/K}$, pour ZnO, $Zn_{0,99}Sn_{0,010}$ et $Zn_{0,97} Sn_{0,030}$ respectivement.
- L'activité photo-catalytique de $Zn_{1-x}Fe_xO$ a été évaluée par l'analyse de la dégradation du bleu de méthylène (MB), où on a montré que le dopage au Sn améliore les performances photocatalytiques des films minces de ZnO et accélère le processus de réaction de photo-dégradation, et le meilleur rendement a été observé pour les échantillons de ZnO dopées par (38%).

Références de chapitre I

- [1] A. Marty, S. Andrieu. Croissance et structure des couches minces. Journal de Physique IV, 1996, 06 (C7), pp.C7-3-C7-11. <10.1051/jp4:1996701 >. <jpa-00254489 >
- [2] D.E. Carlson, C. R.Wronsky, Appl. Phys. Latter, 26, (1976) 602
- [3] A. Marty, S. Andrieu. Croissance et structure des couches minces. Journal de Physique IV, 1996, 06 (C7), pp.C7-3-C7-11. <10.1051/jp4:1996701 >. <jpa-00254489 >
- [4] A. Yahia, «L'effet de la concentration de la solution sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées par la méthode sol gel (spin coating) », mémoire de master, université de Biskra, (2015).b
- [5] G.Aimane , « Élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO élaborées par spray pyrolyse», Mémoire de Master, UNIVERSITÉ larbiTébessi Tébessa, 2016
- [6] A.Taabouche, «Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser», Mémoire de Magister, 2014
- [7] S.S. Kim, B.-T. Lee, Thin Solid Films, 446 (2004) 307.
- [8] K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Sakurai, H. Tambo, S. Niki, Thin Solid Films, 431-432 (2003) 369.
- [9] G. Haacke, New figure of merit for transparent conductors, Journal of Applied Physics, Vol. 47, N° 9, September 1976
- [10] F. Arefi-Khonsari et al., Role of the bias voltage during the deposition of thin tin oxide films by plasma assisted chemical vapor deposition; J. of Vacuum Science and Technology, A 16(4), page 2240, (1998).
- [11] E. Comini, A. Cristalli, G. Faglia, G. Sberveglieri, Sensors and Actuators B65, pp. 260- 263,

Références

(2000)

[12] A. Richart et I. Richart 'Les évaporations sous vide, théorie et pratique' Ed. IN FINE Paris (2000).

[13] S.H. Kim, K.S.Lee, H.G.Min, J. Seo, S.C. Hong, T.H. Rho, J. -S. Kim Phys. Rev. B Vol. 55 No 12 (1997-II) 7904.

[14] W. BELOUADA, «Étude des Propriétés Des Couches minces à base De ZnO Par Evaporation», Mémoire Master, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF MSILA,2018

[15] Equipe de Recherche "Laser et Applications". Laboratoire Traitement du Signal et Instrumentation. UMR CNRS 5516 - Université Jean Monnet2003

[16] K. L. Chopra.' Thin films phenomena', Ed. McGraw-Hill Company London (1975).

[17] M. Faivre, Ann. Chem., 19 (11) (1944) 58.

[18] C. Jeffrey Brinker, G. W. SCHERER, 'Sol-Gel science, the Physics and chemistry of Sol-Gel processing' Ed. Academic Press, San Diego USA (1990).

[19] D.R. Rosseinsky and R.J. Mortimer, Advanced Materials, 13(11) (2001) 783-793.

[20] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 49 (1927) 765.

[21] V. M. Goldshmidt, Chem. Ber., 60 (1927) 1263.

[22] R. D. Shannon, Acta Crystallogr., A32 (1974) 751.

[23] L. BÉAUR « Propriétés excitoniques De Puits Quantiques ZnO/ (Zn, Mg) O »,Université Montpellier, (2011).

[24]U. Ozgur, and all; A comprehensive review of ZnO materials anddevices, Journal of Applied Physics, 98 (2005) 041301

[25] H. Labidi, « Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de Couches minces semi-

Références

conductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt », Mémoire de

Magister, Université Larbi ben m'hidi - Oum el bouaghi, 2008.

[26] V. Srikant, D. R. Clarke, J. App. Phys., 83 (1998) 5447.

[27] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 (2002)3518.

[28] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys., 31 (1998) L71.

[29] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, Phys. Rev.B., **61** (2000) 15019.

[30] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, Thin Solid Films, 386 (2001) 267.

[31] T.L.Chu, S.S.Chu, Solid-State Electronics, 38 (1995) 533.

[32] G.Aimane , « Élaboration et caractérisation des couchesminces de ZnO élaborées par spray pyrolyse», Mémoire de Master, UNIVERSITÉ larbiTébessi Tébessa,2016

[33] G.C.Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition(Oxford).

[34] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail. Ind. Eng. Chem. Res., 34 (1995) 2981.

[35] G. Gordillo, and C. Calderon, Adv. Mat. Sci & Tech., 70 (1997) 2230.

[36] T.R. Rubin, J.G.Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, J.Am.Chem., 57 (1953) 2850.

[37] M.C.Markham, M.C.Hanan, S.W. Evans., J.Am.Chem.Soc., 76 (1954) 820.

[38] H.Yoshiki, K.Hashimoto, A.Fujishima, J.Elctrochem.Soc., 142 (1995) 428.

Références

[39] Yasua Iida, AIST Today, 3 (2003) 14.

[40] A. Moustaghfir, «Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate», Thèse de Doctorat, (2004).

[41] Z. Assai – B. Asma, «Traitement des effluents issus de l'industrie pharmaceutique par photocatalyse (cas de vert de méthyle) » mémoire master.2018

[42] F. Bosc. « Synthèse et caractérisation des couches minces et de membranes Photo catalytiques méso structurées à base de TiO₂ anatase». Université Montpellier II, 2004.Français.

[43]K. Selma, « Effet de dopage à l'erbium sur les propriétés physique et photocatalytique de couches minces de TiO₂», UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES, 2017

[44] Ozgur, U and all; A comprehensive review of ZnO materials and devices, Journal of Applied Physics, 98(4) (2005) pp.041301–103

[45] Z. SOFIANI, « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », Thèse de Doctorat, Université d'Angers, (2007).

Références de chapitre II

- [1] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys.(1998) pp. L 288–L 290
- [2] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 ; (2003).
- [3] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953 8/91/10000-1156. IEEE (1991).
- [4] A.K. Zak, W.H.A. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi, Solid State Sciences 13 (2011) 251–256.
- [5] S. Venkatachalam, Y. Kanno, Current Applied Physics 9 (2009) 1232–1236.
- [6] H.Nanto, T.Minami, S.Takata, Phys. Stat. Sol. A 65 (1981) K 131.
- [7] Jonas Roux-Briffaud MP1 A2. La Thermoélectricité. (2008). [cf. p. viii, 1, 2]
- [8] M. Alais. Thermoélectricité. Encyclopædia Universalis France, (2018). [cf. p. 1]
- [9] D. Boudemagh. Synthèse et Étude de Matériaux Thermoélectriques du Système $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$. Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, (2010). [cf. p. 1]
- [10] S. Lakhache, « Adsorption de Blue Méthylène sur des argiles brute et sodée », mémoire de master, UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR –SAÏDA, 2017
- [11] <http://www.ifgdg.org>. Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis manni* Naudin

Référence de chapitre III

- [1] Y. benkhetta, «L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique», mémoire de master, université de Biskra, (2013).
- [2] D. K. C. MacDonald, Thermoelectricity: an introduction to the principles (Wiley, New York, London, 1962).
- [3] A. Z. Barasheed, S. R. S. Kumar, and H. N. Alshareef, J. Mater. Chem. C. 1 (2013) 4122
- [4] O. Bierwagen, Semicond. Sci. Technol. 30 (2015) 024001.
- [5] 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.
- [6] N. Boussatha, M. Gilliot, H. Ghoualem, J. Martin, Mater. Res. Bull. 99 (2018) 485.
- [7] V.K. Jayaraman, A. Hernández-Gordillo, M. Bizarro, Mater. Sci. Semicond. Process. 75 (2018) 36.

ANNEXE

Tin(II) chlorure d'étain SnCl₂

Information produit	
CAS numéro	7772-99-8
EC numéro	231-868-0
N° CE	231-868-0
Formule cilline	Sn cl ₂
Formule chimique	Sncl ₂
Masse molaire	189.616±0.011 g/mol Cl 37.39%, Sn 62,61%
Code HS	23746.296
Image de formule	$\text{Sn}^{2+} \left[\text{Cl}^{-} \right]_2$
Niveau de qualité	<u>MQ300</u>

Physicochimique Information

ANNEXE

Physicochimique Information	
T° ébullition	652°C (décomposition)
T° fusion	246.8 °C
Masse volumique	3.95g.cm ³ (20°C)
Solubilité	Dans l'eau à 20oc : 900g.l-1 soluble dans l'éthanol, le diéthyléther, l'acétone, l'acétate d'thyle
Information de sécurité selon à GHS	
Classe de stockage	10 - 13 Autresliquides et solides
WGK	WGK 1 légèrement dangereux pour l'eau
Disposition	14 Sels inorganiques : Conteneur I. Solutions neutres de ces sels : Conteneur D. Avant de le placer dans le Conteneur D, vérifier le pH avec les bandelettes pH-Universalindicators (article n° 109535).
Informations de stockage et d'expédition	

ANNEXE

Informations de stockage et d'expédition	
Stockage	Store at +15°C to +25°C.
Spécifications	
dosage (complexométric)	99.5 - 102.0 %
Matière insoluble	≤ 0.005 %
Chlorure (Cl)	≤ 0.001 %
Sulfate (SO₄)	≤ 0.001 %
Métaux lourds (comme Pb)	≤ 0.0005 %
Ba (Baryum)	≤ 0.001 %
Ca (Calcium)	≤ 0.001 %
Cu (Cuivre)	≤ 0.0005 %
Fe (fer)	≤ 0.0001 %
K (Potassium)	≤ 0.005 %
Mn (Manganèse)	≤ 0.001 %
Na (Sodium)	≤ 0.001 %

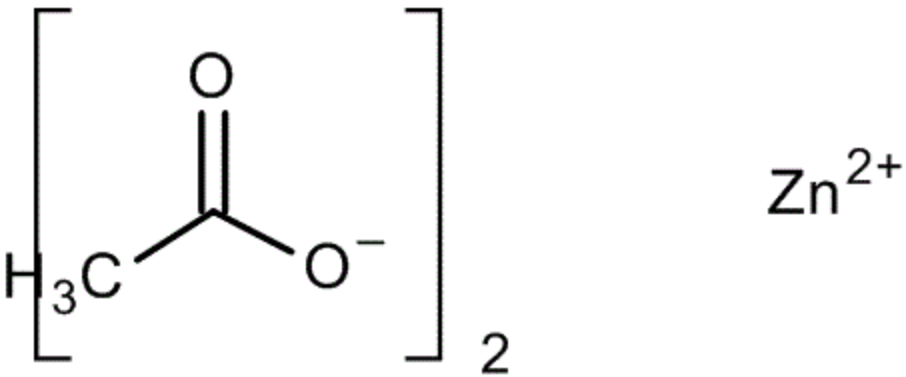
ANNEXE

Spécifications	
Sr (Strontium)	≤ 0.005 %
Zn (Zinc)	≤ 0.0002 %
Correspond à acs réagi ph eur	

Zincacetatedishydrate $C_4H_6O_4Zn \cdot 2 H_2O$

Product Information	
Nombre CAS	5970-45-6
Nombre EC	209-170-2
noter	ACS
Formule colline	$C_4H_6O_4Zn * 2 H_2O$
Formule chimique	$(CH_3COO)_2Zn * 2 H_2O$
Masse molaire	219.49 g/mol
Code HS	2915 29 00

ANNEXE

Product Information	
Image de formule de structure	
Niveau de qualité	<u>MQ300</u>
Physicochimique Information	
Densité	1.74 g/cm ³ (20 °C)
Point de fusion	237 °C
Densité apparente	900 kg/m ³
Solubilité	430 g/l
Toxicologique Information	
DL 50 orale	DL50 Rat 794 mg/kg

ANNEXE

Informations de sécurité selon un GHS	
Mention de danger(s)	<p>H302 : Nocif en cas d'ingestion.</p> <p>H318 : Provoque des lésions oculaires graves.</p> <p>H411 : Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.</p>
Déclaration de précaution (s)	<p>P273 : Éviter le rejet dans l'environnement.</p> <p>P280 : Porter une protection oculaire.</p> <p>P305 + P351 + P338 : EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : Rincer soigneusement à l'eau pendant plusieurs minutes. Retirez les lentilles de contact, si elles sont présentes et faciles à faire. Continuez à rincer.</p> <p>P313 : Obtenir des conseils médicaux/attention.</p>
Mode de signalisation	Danger
RTECS	ZG8750000
Classe de stockage	10 - 13 Autresliquides et solides
WGK	WGK 3 hautement dangereux pour l'eau

ANNEXE

Informations de sécurité selon un GHS	
Disposition	3 Les réactifs organiques relativement peu réactifs doivent être collectés dans le conteneur A. S'ils sont halogénés, ils doivent être collectés dans le conteneur B. Pour les résidus solides, utilisez le conteneur C.
Safety Information	
Symboles de danger	Dangereux pour l'environnement Nuisible
Catégories de danger	nocif, dangereux pour l'environnement
R Phrase	R 22-41-51/53 Nocif en cas d'ingestion. Risque de lésions oculaires graves. Toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.
S Phrase	S 26-39-61 En cas de contact avec les yeux, rincer immédiatement et abondamment à l'eau et consulter un médecin. Porter un équipement de protection des yeux/du visage. Éviter le rejet dans l'environnement. Se référer aux instructions spéciales/fiches de données de sécurité.

ANNEXE

Storage and Shipping Information	
Stockage	boutique à +5°C à +30°C.
Transport Information	
Déclaration (chemin de fer) ADR, RID	UN 3077, 9, III
Déclaration (transport by air) IATA-DGR	UN 3077, 9, III
Déclaration (transport par la mer) IMDG-Code	UN 307, 9, III, Marine Pollutant: P, Segregation Group: 7 (Heavy métaux lourds et leurs (composés organométalliques)
Specifications	
dosage (complexométric)	99.5 - 101.0 %
Matière insoluble	≤ 0.005 %
pH (5 %; l'eau)	6.0 - 7.0
Chlorure (Cl)	≤ 0.0005 %
Sulfate (SO ₄)	≤ 0.005 %

ANNEXE

Specifications	
Total azote (N)	$\leq 0.002 \%$
Ca (Calcium)	$\leq 0.001 \%$
Cd (Cadmium)	$\leq 0.0005 \%$
Cu (Cuivre)	$\leq 0.0005 \%$
Fe (fer)	$\leq 0.0005 \%$
K (Potassium)	$\leq 0.01 \%$
Mg (Magnésium)	$\leq 0.005 \%$
Na (Sodium)	$\leq 0.001 \%$
Pb (conduire)	$\leq 0.0005 \%$
Correspond à ACS	

Résumé

Dans ce travail, nous avons déposé des couches minces de ZnO, $Zn_{1-x}Sn_xO$ [$x=1\%$, 3% , et 5%] à une température de 450°C , pendant 30 min avec un débit de 20 ml/h et une distance bec-substrat (24cm). Afin d'étudier l'influence du dopage par l'étain sur les différentes propriétés structurale, et électrique, ce travail consiste à dégrader le bleu de méthyle à l'aide de la photo-catalyse hétérogène par des couches minces d'oxyde de zinc dopé en Sn, sous une source lumineuse (UV).

Les résultats expérimentaux ont montré que : les couches préparées ont une structure hexagonale du type (Wurtzite), la taille moyenne des grains varie de 36,46 nm à 40,88 nm. Pour les propriétés électriques les valeurs des coefficients Seebeck sont dans la gamme de $S = -110 \mu\text{V/K}$, $S = -135 \mu\text{V/K}$ et $S = -181 \mu\text{V/K}$, pour ZnO, $Zn_{0,99}Sn_{0,010}$ et $Zn_{0,97}Sn_{0,030}$ respectivement. L'activité photo-catalytique de $Zn_{1-x}Sn_xO$ a été évaluée par l'analyse de la dégradation du bleu de méthylène (MB), la présence de 3% de Sn dans les films minces de ZnO a accéléré l'activité photo-catalytique

Mots clés :

les couches minces de ZnO, $Zn_{1-x}Sn_xO$ [$x = 1\%$, 3% , et 5%], spray pyrolyse, propriétés structurales, propriétés électriques, propriétés photo-catalytique

Abstract

In this work, we deposited thin films of ZnO, $Zn_{1-x}Sn_xO$ [$x = 1\%$, 3% , and 5%] at a temperature of 450°C , for 30 min with a flow rate of 20 ml / h and a beak-substrate distance (24cm). In order to study the influence of tin doping on the different structural and electrical properties, this work consists in degrading methyl blue using heterogeneous photocatalysis by thin layers of zinc oxide doped in Sn, under a light source (UV).

The experimental results showed that: the prepared layers have a hexagonal structure of the (Wurtzite) type, the average grain size varies from 36.46 nm to 40.88 nm. For the electrical properties the values of the Seebeck coefficients are in the range of

$S = -110 \mu\text{V} / \text{K}$, $S = -135 \mu\text{V} / \text{K}$ and $S = -181 \mu\text{V} / \text{K}$, for ZnO, $Zn_{0.99}Sn_{0.010}$ and $Zn_{0.97}Sn_{0.030}$ respectively. The photo-catalytic activity of $Zn_{1-x}Sn_xO$ was evaluated by analyzing the degradation of methylene blue (MB), the presence of 3% Sn in the ZnO thin films accelerated the photocatalytic activity

Keywords

thin films of ZnO, $Zn_{1-x}Sn_xO$ [$x = 1\%$, 3% , and 5%], pyrolysis spray, structural properties, electrical properties, photocatalytic properties

ملخص

في هذا العمل، قمنا بترسيب أغشية رقيقة من ZnO [$x = 1, 3\%$ و 5%] Zn_{1-x}Sn_xO عند درجة حرارة 450 درجة مئوية لمدة 30 دقيقة بمعدل تدفق 20 مل / ساعة ومنقار - مسافة الركيزة (24 سم). من أجل دراسة تأثير منشطات التصدير على الخصائص التركيبية والكهربائية المختلفة ، يتكون هذا العمل من تحطيم الميثيل الأزرق باستخدام التحفيز الضوئي غير المتجانس بواسطة طبقات رقيقة من أكسيد الزنك المخدر في Sn ، تحت مصدر ضوئي (UV). أظهرت النتائج التجريبية أن: الطبقات المحضرة لها هيكل سداسي من نوع (Wurtzite)، متوسط حجم الحبيبات يتراوح من 36.46 نانومتر إلى 40.88 نانومتر. بالنسبة للخصائص الكهربائية ، تكون قيم معاملات سيبك في نطاق $S = -110 \mu V / K$ ، $S = -135 \mu V / K$ و $S = -181 \mu V / K$ ، لـ ZnO ، Zn_{0.99}Sn_{0.010} و Zn_{0.97}Sn_{0.030} ، على التوالي. تم تقييم نشاط التحفيز الضوئي لـ Zn_{1-x} Fe_xO من خلال تحليل تحلل الميثيلين الأزرق (MB) ، أدى وجود 3 % Sn في أغشية ZnO الرقيقة إلى تسريع نشاط التحفيز الضوئي

الكلمات الدالة

٪ ، و 5٪ ، رذاذ الانحلال الحراري ، الخصائص الهيكلية ، الخواص الكهربائية 3٪ ، $x = 1$ ، ZnO ، Zn_{1-x}Sn_xO أغشية رقيقة من ، الخواص التحفيزية الضوئية