

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES-EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :
Série :



THESE
PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES
EN PHYSIQUE
SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX
OPTION : CRISTALLOGRAPHIE
THEME

Elaboration des nanostructures de semi-conducteur SnO₂ dopé au Strontium et étude
de leurs propriétés structurales, optiques et photocatalytiques

PAR

HAYA SOUMIA

Soutenue le : 21 / 06 /2018

Devant le jury :

Président :	M. SEBAIS	<i>Prof.</i>	Univ- Frères Mentouri-Constantine 1
Rapporteur :	O. HALIMI	<i>Prof.</i>	Univ- Frères Mentouri-Constantine 1
Examineurs:	B. BOUDINE	<i>Prof.</i>	Univ- Frères Mentouri-Constantine 1
	A. MECIF	<i>M.C.A.</i>	Univ. Larbi Ben Mhidi. Oum El Bouaghi
	M. ZAABAT	<i>Prof.</i>	Univ. Larbi Ben Mhidi. Oum El Bouaghi
	A. NOURI	<i>Prof.</i>	Univ. Larbi Ben Mhidi. Oum El Bouaghi

A ma mère

REMECIEMENTS

L'écriture de remerciements est un exercice difficile où il existe des figures imposées et où la difficulté est bien souvent d'exprimer de façon sincère ce qui peut sembler convenu. Pourtant, à titre personnel, je suis particulièrement heureuse d'avoir l'occasion ici d'exprimer ma gratitude vis à-vis des personnes qui ont eu un rôle réel relatif à mon travail. J'espère que les quelques mots que je m'appête à écrire réussiront à retranscrire fidèlement mes sentiments à leur égard.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallographie du Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Frères Mentouri – Constantine 1.

Je tiens à remercier vivement **Madame Halimi Ouahiba**, Professeur à l'Université Mentouri-Constantine, pour m'avoir proposé ce travail de recherche. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'aide et les conseils utiles qu'elle m'a prodigués tout au long de la réalisation de ce travail.

Je remercie très respectueusement le **Professeur Sebais Miloud**, de l'Université Mentouri – Constantine, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse et qu'il trouve toute ma reconnaissance pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée. .

Mes remerciements distingués sont adressés à **Monsieur Boudine Boubekour**, Professeur à l'Université Mentouri-Constantine pour son aide et ses conseils et pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je tiens à remercier **Madame Mecif Abla**, Maitre de Conférences à l'Université Larbi Ben Mhidi. Oum El Bouaghi, d'avoir accepté d'évaluer le travail de cette thèse.

Mes remerciements sont aussi adressés à **Monsieur Zaabat Mourad**, Professeur à l'Université Larbi Ben Mhidi. Oum El Bouaghi, pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je tiens à remercier **Monsieur Nouri Abdelkader**, Professeur à l'Université Larbi Ben Mhidi. Oum El Bouaghi, d'avoir accepté d'évaluer le travail de cette thèse.

Je tiens également à remercier toutes les personnes du Laboratoire de Cristallographie (Enseignants et Etudiants) et Laboratoire de chimie qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et en particulier **ROSI** pour son aide précieuse et son amitié.

Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	ii
Introduction générale	iii

Chapitre I : Aperçu bibliographique

I. La photocatalyse hétérogène	1
I.1 Définition	1
I.2 Principe photocatalyse hétérogène	2
I.3 Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse hétérogène	5
I.4 Paramètre affectant l'activité photocatalytique	6
I.5 Choix des photocatalyseurs	7
I.6 Pourquoi le SnO ₂	17
I.7 Conclusion du chapitre	18

Chapitre II : Méthode des synthèses et les procédures expérimentales

II.1. Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain	19
II.1.1 Propriétés cristallographiques de l'oxyde d'étain	19
II.1.2 Propriétés électriques de l'oxyde d'étain	20
II.1.3 Propriétés optiques d'oxyde d'étain	21
II.1.4 Rôle du dopage sur les propriétés de l'oxyde d'étain	22
II.1.4.1 Modification cristallographiques	23
II.1.4.2 Modifications optiques	24
II.1.4.3 Modification électriques	25
II.2 Les applications de l'oxyde d'étain	26
II.3 Méthodes de synthèse du SnO₂	27
II.3.1 Dépôts physique en phase gazeuse	27
II.3.2 Dépôt chimique en phase gazeuse	27

II.3.3 La synthèse en phase liquide.....	27
II.3.4 Le procédé Sol-gel.....	28
II.4 Elaboration des couches minces d'oxyde d'étain.....	36
II.4.1 La préparation des couches minces de SnO ₂ pures.....	36
II.4.2 La préparation des couches minces de SnO ₂ dopées Sr.....	38
II.5 Evaluation de l'activité photocatalytique.....	39
II.5.1 Source d'irradiation.....	40
II.5.2 Domaine d'irradiation	41
II.5.3 Polluant	41
II.5.3.1 Le bleu de méthylène.....	42
II.5.4 Méthodes d'analyses.....	42
II.5.4.1 Spectrophotométrie UV-Visible.....	42
II.5.4.2 PH mètre.....	43
II.5.4.3 La centrifugeuse.....	43
II.5.4.4 Dispositif d'irradiation à 365 nm.....	44
II.6 Protocole expérimental.....	44
II.6.1 Préparation des solutions	44
II.6.2 Dégradation photocatalytique sous UV	44
II.6.3 Dégradation photocatalytique sous rayonnement solaire.....	45
II.7 Conclusion du chapitre.....	45

CHAPITRE III : Caractérisation structurales et optique des couches minces pures et dopées

III.1 Caractérisation structurales.....	46
III.1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X	46
III.1.1.1 But de la caractérisation par DRX.....	46
III.1.1.2Principe de la DRX.....	46
III.1.1.3 Caractérisation des couches minces de SnO ₂ pures par DRX.....	48
III.1.2 Le principe de la spectroscopie Raman.....	56

III.1.2.1	But de la caractérisation par spectroscopie Raman.....	56
III.1.2.2	Le principe de la spectroscopie Raman.....	56
III.1.2.3	Caractérisation par la spectroscopie Raman des couches minces de SnO ₂ pures et dopées.....	57
III.2.	Caractérisation optiques	58
III.2.1	Caractérisation par spectroscopie UV-Visible.....	58
III.2.1.1	But de la caractérisation par spectroscopie UV-Visible.....	58
III.2.1.2	Principe de la spectroscopie UV-Visible	59
III.2.1.3	Caractérisation des couches minces de SnO ₂ par UV-Visible.....	60
III.2.1.4	Caractérisation des couches minces de SnO ₂ dopées Sr par UV-Visible.....	61
III.3.	Caractérisation morphologique	63
III.3.1	Caractérisation par AFM.....	63
III.3.1.1	But de la caractérisation par AFM.....	63
III.3.1.2	Principe de la caractérisation par AFM.....	63
III.3.1.3	Caractérisation des couches minces de SnO ₂ pure et dopées Sr par AFM.....	64
III.4	Conclusion du chapitre	67

Chapitre IV : Propriétés photocatalytiques du SnO₂ pures et Dopées de Strontium

IV.1	Dégradation du BM sous irradiation UV en utilisant les couches minces de pures et dopées	69
IV.2	Dégradation du BM sous irradiation solaire en utilisant les couches pures et dopées.....	73
IV.3	Comparaison entre la dégradation photocatalytique du BM en présence des couches pures et dopées sous irradiation UV et solaire	74
IV.4	La dégradation photocatalytique du BM sous irradiation UV en utilisant le TiO ₂ commerciale.....	76
IV.5	Conclusion du chapitre	78
Références	79
Conclusion générale	80

Avec le souci grandissant de la protection de notre environnement, plus particulièrement pour la gestion de l'eau et l'air, la photocatalyse présente dans nos jours comme la technique verte par excellence. Cette technique s'insère au cœur de multiples applications industrielles tel que : le traitement de l'air et l'eau, les matériaux autonettoyants, la destruction de micro-organismes, la production d'hydrogène, ect. Elle est basée sur la formation des radicaux hydroxyles $\text{OH}\cdot$ en quantité suffisante et à température ambiante pour oxyder les polluants. Dans cette partie bibliographique, nous avons essayé de donner un aperçu général sur cette technique et les facteurs principaux qui influent sur l'activité photocatalytique.

I. La photocatalyse hétérogène

I.1 Définition

La photocatalyse est un processus naturel qui permet de valoriser le CO_2 grâce à la lumière visible principalement par les plantes et les algues. En s'inspirant de ce processus naturel dans l'industrie et plus particulièrement dans l'industrie chimique, il est possible de réaliser la photocatalyse au moyen de système inorganique absorbant la lumière « les matériaux semi-conducteur », par des procédés plus acceptables du point de vue de la préservation de l'environnement. Cette tendance vers ce qui connu sous le nom «green processes» nécessite une évolution des concepts traditionnels d'efficacité des procédés vers une évaluation intégrant la valeur économique de l'élimination des déchets.

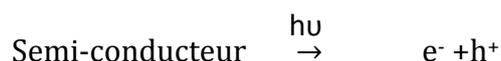
La photocatalyse hétérogène est définie comme étant un processus, dans lequel un catalyseur est activé par l'absorption de rayonnement lumineux générant des espèces oxydantes capables de dégrader des molécules organiques. Elle fait donc intervenir deux aspects, aspect «photo» et aspect «catalyse». Le premier aspect, «photo» dépend de mécanisme de dynamique des porteurs de charge: plus le nombre de porteurs de charge arrivant en surface du semi-conducteur est grand, et plus la photocatalyse est efficace, il faut donc générer un grand nombre de paires électrons-trous arrivant en surface de matériau et donc d'augmenter la durée de vie de porteur de charge.

Le deuxième aspect, «catalyse» s'apparente à un mécanisme de type catalyse hétérogène, il peut d'écrit par le modèle de Langmuir-Hinshelwood [1], la catalyse hétérogène dépend grandement du nombre de sites actifs disponible en surface du semi-conducteur. Le terme hétérogène est lié aussi à l'état physique du photocatalyseur et du polluant, c'est-à-dire le photocatalyseur est dans un état physique différent seul du polluant. Dans notre étude le photocatalyseur est de nature solide utilisé en solution aqueuse.

La découverte de ce processus été dans le début des années 1970, grâce aux travaux de Fujishima et Honda [2], concernaient le comportement photoélectrochimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques, ces deux auteurs se sont intéressés à la dissociation de l'eau photoinduite sur les électrodes de TiO_2 . Ces travaux ont ouvert la voie de nombreux travaux sur les propriétés autonettoyantes ainsi que les traitements des polluants dans l'air et l'eau [3].

I.2 Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène consiste à irradier, naturellement par le soleil ou artificiellement par une lampe UV un semi-conducteur (**Figure I.1**). Ce matériau subit une excitation par rayonnement, dont l'énergie de celui si est supérieur ou égale à l'énergie de sa bande interdite, qui permet un électron de la bande de valence d'être injecté à la bande de conduction suivant cette relation :



Les électrons et les trous photogénérés dans le semi-conducteur possèdent des pouvoirs respectivement réducteurs et oxydants, qui leur permettent de réagir avec les espèces adsorbés en surface du photocatalyseur. Seules une partie de ces couples sera réellement utilisée dans ce processus pour la dégradation des polluants ; les autre seront recombiner entre eux par le piégeage et cela ne produit aucun effet dans la dépollution.

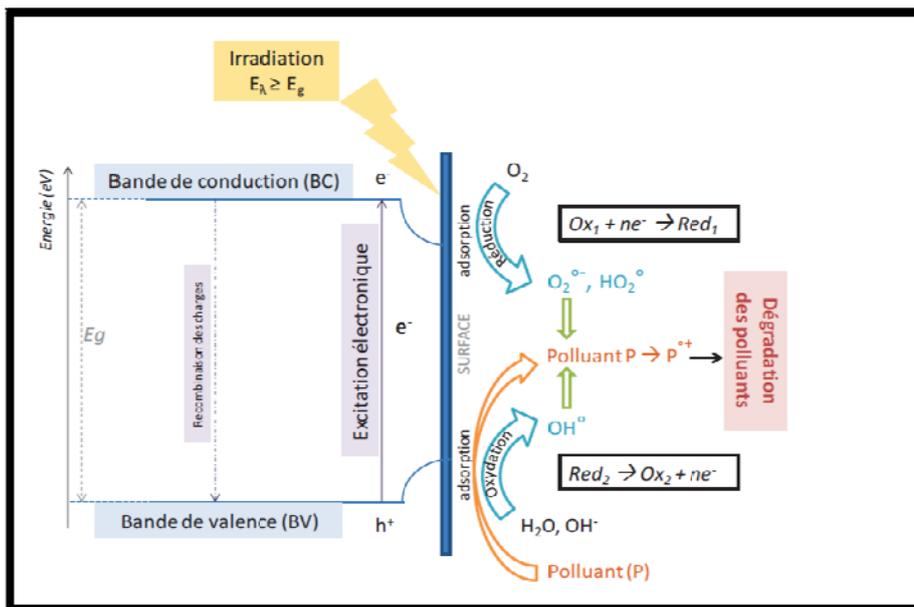


Figure I. 1 : Mécanisme de dégradation photocatalytique [4]

a. Réactions des charges avec les substances adsorbées

A l'interface du photocatalyseur, les trous et les électrons photo-induits peuvent respectivement oxyder et réduire des espèces chimiques (Figure I.2). Le transfert des charges est efficace si les espèces sont pré-adsorbées à la surface du photocatalyseur (Eq1, 2)

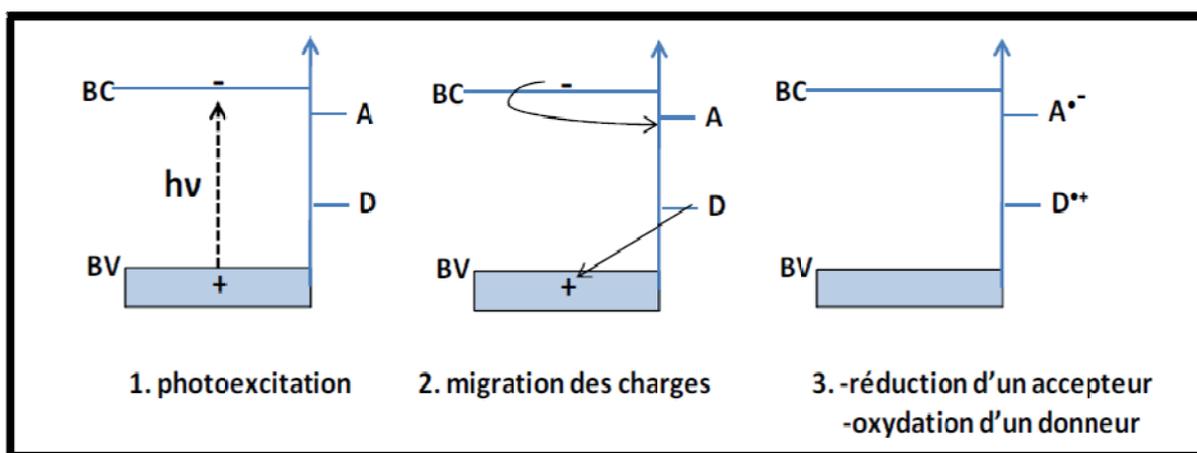
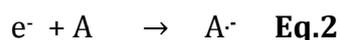
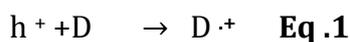


Figure I.2 : Oxydation et réduction de substrat adsorbé à la surface d'un photocatalyseur

[5]

Les ions- radicaux formés (Eq1, Eq2) peuvent réagir chimiquement de différentes façons :

- Réagir entre eux
- Réagir avec d'autres substrats adsorbés
- Transférer leur charge au semi-conducteur
- Diffuser et réagir dans le milieu réactionnel.

b. Recombinaison et piégeage des charges photo-induites

La recombinaison de la paire (électrons, trous) peut avoir lieu à l'intérieur du volume du semi-conducteur ou à la surface et s'accompagne d'un dégagement de chaleur, créant ainsi une perte d'énergie. Dans le domaine de la dépollution la recombinaison doit être évitée le plus efficace possible.

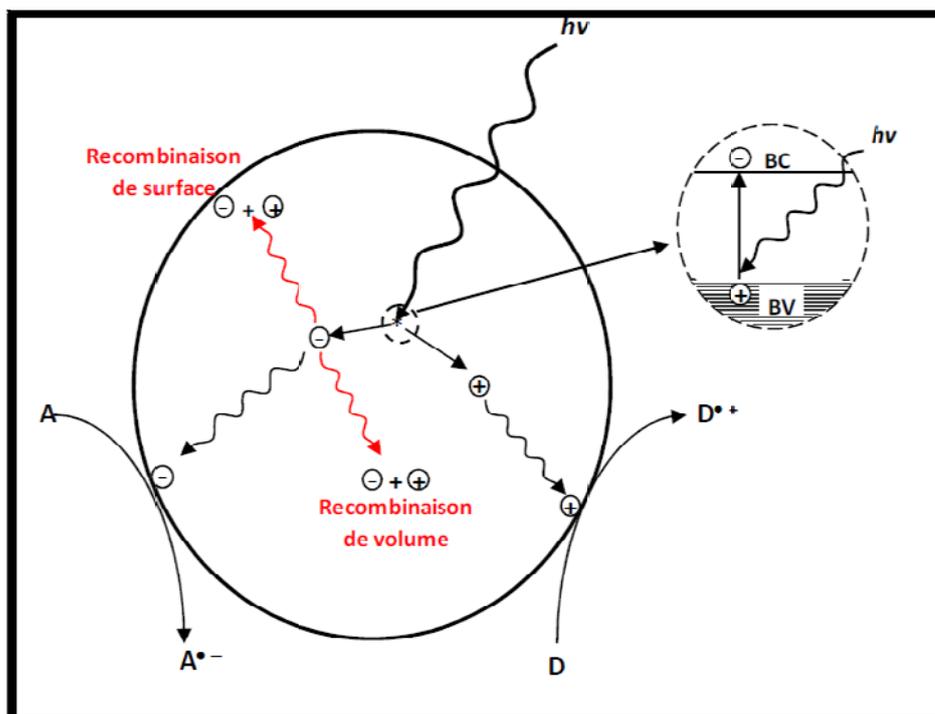


Figure I.3 Recombinaison des charges photoinduite [6]

Le phénomène de la recombinaison est très rapide, la vitesse de piégeage des électrons doit être plus élevée pour rendre la photocatalyse plus efficace. Les irrégularités du réseau cristallin située à la surface du photocatalyseur crée des niveaux d'énergies dans la bande

interdite du semi-conducteur, ces états constituant des pièges au transfert de charge, ce qui permet d'éviter la recombinaison.

La nature et le nombre de ces sites défectueux un paramètre difficilement contrôlable qui dépend grandement de la méthode de synthèse du photocatalyseur.

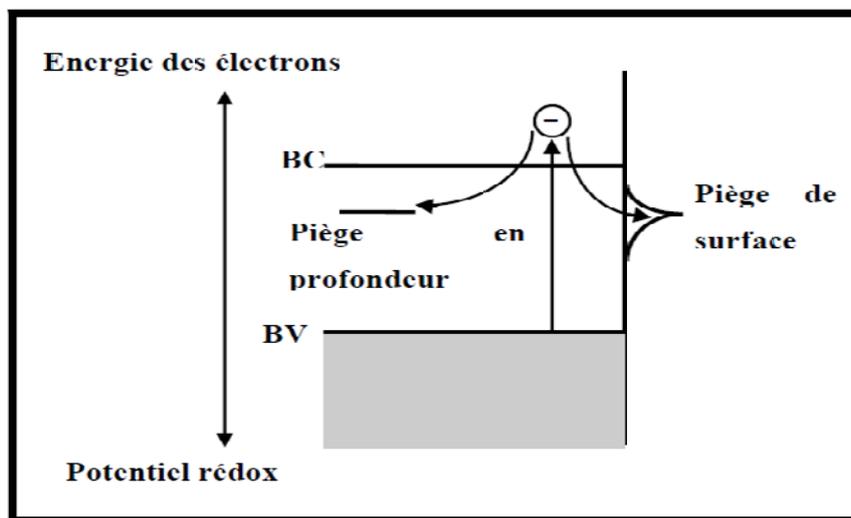


Figure I.4 Piégeage des électrons en surface ou en volume [7]

I.3 Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie environnementale. Cette technique de dépollution sort des laboratoires et fait son entrée dans plusieurs secteurs d'activités industrielle, y compris les systèmes de purification de l'air et de l'eau.

Elle présente de nombreux avantages par rapport aux technologies habituellement parmi lesquelles on peut citer :

- C'est une technique destructive et non sélective
- Elle fonctionne à température et pression ambiante
- Catalyseur utilisé non toxique, actifs sous différentes formes physiques
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants
- Minéralisation d'une très grande gamme de composés organiques : formation de H₂O, CO₂ et autres espèces.

- Une faible sélectivité des réactions lors de la minéralisation, se traduisant par une forte efficacité de minéralisation et une action sur une très large gamme de molécules.
- Une mise en œuvre aisée et flexible, adaptable aux conditions opérationnelles, avec une grande facilité d'amorçage et d'arrêt et un couplage possible avec d'autres techniques de dépollution.
- Elle ne nécessite pas l'ajout d'agents chimiques oxydants (H_2O_2 , O_3 , NH_3)
- Elle permet d'utiliser de l'énergie solaire

Les avantages de la photocatalyse sont entravés par quelques inconvénients comme indiqué précédemment :

- La recombinaison de charges photogénérées peut diminuer l'efficacité du processus
- Elle nécessite une consommation d'énergie (UV irradiation), ce qui limite l'efficacité de cette technologie dans le visible.

I.4 Paramètres affectant l'activité photocatalytique

Les principaux facteurs influant sur l'activité photocatalytique hétérogène sont :

a) Le photocatalyseur

- La concentration en catalyseur

La concentration optimale du photocatalyseur dépend des conditions expérimentales et de géométrie du photoréacteur [8]. La vitesse initiale de dégradation d'une variété de matières organiques est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur à faible concentration. Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le photocatalyseur.

Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre de réacteur et par conséquent affecte le rendement photocatalytique de la réaction.

- La structure cristalline

Le rendement photocatalytique du catalyseur varie considérablement en fonction de sa structure cristalline. Exemple le photocatalyseur TiO_2 existe sous trois formes principales : anatase, rutile, brookite. La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisé en photocatalyse.

Des travaux comparant l'activité photocatalytique de l'anatase et du rutile ont montré que la vitesse de recombinaison des paires (e^-/h^+) est plus importante pour le rutile que pour l'anatase [9]. Ce qui limite la formation des radicaux et ralentit la dégradation des polluants. L'anatase est considéré comme la forme la plus photoactive, par rapport à celle du rutile.

- *L'effet de la phase allotropique sur l'activité photocatalytique*

En restent toujours dans l'exemple de photocatalyseur TiO_2 . L'anatase a été identifié comme la variété la plus efficace des deux phases rutile et brookite en photocatalyse. Cette différence d'efficacité peut être attribuée à différents paramètres. La mobilité des charges créées dans la matrice du semi-conducteur TiO_2 sous l'impact des photons, la taille des grains, la surface spécifique, le teneur en OH de la surface, l'adsorption des espèces à décomposer, l'adsorption des photons UV sont des paramètres dont l'effet joue un rôle primordial sur la différence d'activité entre les deux variétés allotropiques.

- *L'effet de la cristallinité sur l'activité photocatalytique*

La recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+) joue un rôle néfaste sur la vitesse de la photodégradation des polluants, car elle limite la formation des radicaux hydroxyles nécessaire aux réactions, pour cela une diminution de la taille des particules est suggérée pour diminuer la probabilité de la recombinaison [10]. La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique possède une importance primordiale dans le rendement photocatalytique, plusieurs travaux scientifiques ont montré que la surface spécifique du catalyseur diminue avec l'augmentation de la température de recuit suivi par une diminution de dégradation de polluants ce qui explique que cette diminution dans la dégradation est liée avec l'augmentation de la taille des cristallites.

- *Le photocatalyseur en suspension et supporté*

Le photocatalyseur peut être utilisé soit en suspension dans un milieu soit supporté. Dans le deuxième cas le photocatalyseur peut être immobilisé sur différents supports comme des plaques de verre ou d'autres types de support, comme par exemple des tubes d'aluminium poreux. Le photocatalyseur fixé sous forme couches minces a une faible activité photocatalytique par rapport à la poudre à cause de la diminution de la surface active. Toutefois, une préparation minutieuse de ces couches permet

d'augmenter considérablement cette photoactivité [11]. Si la couche est trop épaisse, les trous générés à l'intérieur de la couche auront le mal à diffuser vers la surface pour réagir. De même, lorsque la couche est trop mince, seule une petite quantité de la lumière est absorbée [12]. L'utilisation de photocatalyseur en suspension dans une solution est plus efficace dans l'activité photocatalytique que sous forme couche mince mais ça n'empêche pas que ce type pose de problème majeurs dans le rendement photocatalytique comme la séparation et le recyclage du catalyseur dans la solution.

- *l'effet du gap optique*

La distance entre la bande de valence et la bande de conduction de semi-conducteur est appelée bande interdite, la valeur de la bande interdite détermine l'énergie minimale que le photon doit avoir pour exciter un électron vers la bande de conduction, cette énergie on le nomme par le gap optique. Lors du processus d'absorption d'un photon, il ya un déplacement d'un électron sur la bande de conduction (e_{CB^-}) et formation d'une lacune, qu'on nomme trou (h_{VB^+}) dans la bande de valence. L'électron peut ainsi participer à des réactions de réduction (photo-réduction) et le trou à des réactions d'oxydation (photo-oxydation). Le trou peut oxyder une molécule d'eau adsorbé à la surface du photocatalyseur pour former un radical hydroxyle très réactif [13] et l'électron peut réduire une molécule d'oxygène adsorbé et formé un radical superoxyde capable à participer à son tour à des réactions d'oxydation [14]. Pour que ces réactions se produisent, le trou doit avoir un potentiel assez positif et l'électron doit avoir un potentiel assez négatif. La capacité d'un photocatalyseur à produire ces réactions et donc lié directement à la largeur et à la position de la bande interdite de celui-ci soit du potentiel des bandes de valence et de conduction.

Plusieurs photocatalyseurs à large bande interdite sont utilisés pour dégrader un maximum de polluants, comme par exemple l'oxyde de titane (TiO_2) qui est un excellent candidat comme matériau photocatalytique. La position de ses bandes de valence et de conduction est idéal pour accéder à ces réaction (photo-oxydoréduction), bien que plusieurs autres photocatalyseur possédant cet effet comme par exemple : ZnO , WO_3 , SnO_2 (**Figure I.5**).

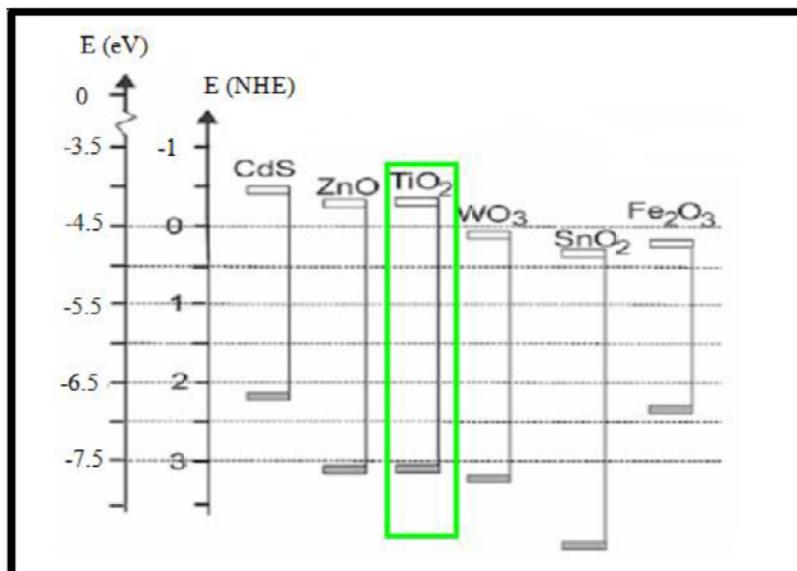


Figure I. 5 : Position de BV et BC de quelques Semi-conducteur [15]

- ***L'effet de la morphologie***

La forme de photocatalyseur à un effet directe sur l'activité photocatalytique. On peut classer les photocatalyseurs en fonction de leur forme [16].

• ***Particules forme sphérique***

La sphère est la forme possédant le plus de surface par unité de volume et démontre ainsi une grande performance dans les secteurs de l'environnement et de l'énergie [17]. On peut aussi induire de la porosité dans les nanosphères augmentant encore plus la surface de contact des polluants ainsi l'activité photocatalytique.

De plus, on peut produire des particules sphérique creuses ce qui crée une réflexion interne de la lumière permettant d'absorber un maximum de photons.

• ***Structure allongé***

On trouve dans les particules de structure allongé les nanofibres, nanotubes, nanoceintures et nanotiges. Cette forme possède des propriétés uniques comme une grande mobilité électronique, une grande surface spécifique et aussi de bonnes propriétés mécaniques [18]. Les électrons et les trous se retrouvent plus rapidement sur la surface lorsque la particule possède une forme plus allongé. On peut intégrer ces photocatalyseurs par leurs géométries dans des systèmes à plusieurs rôles. Par exemple ; On peut utiliser les nanotubes pour exclure des molécules de certaine taille et former une membrane photocatalytique à flux continu qui n'oxyde que les

molécules désirées [19]. On utilise les nanofibres pour des membranes d'ultrafiltration [20].

- **Structure planaire**

Les photocatalyseurs planaires représentent des structures de deux dimensions. Elles ont des structures lisses et sont très minces [21]. Cette géométrie permet une turbidité faible en suspension et une bonne adhésion sur substrats. On peut profiter de cette géométrie et de ses propriétés pour former une variété de nanostructures composites à grande surface spécifique.

- **Structure en trois dimensions**

Les structures en trois dimensions possédant généralement une grande surface spécifique interne, ce qui offre un avantage pour accueillir des molécules dans les pores comme des polluants organiques. On peut les utiliser pour la séparation, la purification des produits désirés [22].

b) Le polluant

- Influence de la concentration de polluants

Dans les réactions photocatalytiques, le rendement de dégradation diminue avec l'augmentation de polluant. Une forte concentration initiale de polluant signifie une concentration plus élevée des polluants adsorbés à la surface, qui diminue le rendement, ainsi la pénétration des photons à la surface. Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle Langmuir-Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique [23]. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de la dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Ce modèle a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes.

En phase gazeuse [24]. Il a été employé par la suite pour la première fois par Ollis [25] pour décrire des réactions liquide-solide. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

- A l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption.
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorptions et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.
- Seules les molécules adsorbées à la surface réagissent.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique V est proportionnelle au taux de recouvrement θ de la surface de catalyseur par le polluant, c'est à dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface de catalyseur [26].

$$V = \frac{dC}{dt} = K\theta = K \frac{Q_e}{Q_{max}}$$

La quantité de substrat adsorbé à l'équilibre Q_e dépend de la concentration en solution à l'équilibre C_e :

$$Q_e = \frac{K Q_{max} C_e}{1 + K C_e}$$

Le taux de recouvrement θ s'écrit :

$$\theta = \frac{K C_e}{1 + K C_e} = \frac{Q_e}{Q_{max}}$$

L'expression de la vitesse s'écrit :

$$V = \frac{k K C_e}{1 + k C_e}$$

Où : V : vitesse de la réaction ($\mu\text{mol/L /min}$)

θ : taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le substrat

k : constante cinétique de dégradation ($\mu\text{mol/L/min}$)

K : constante d'adsorption du substrat (L/mmol)

C_e : concentration à l'équilibre du polluant (mmol/L)

Pour des faibles concentrations en polluants, $K C_e$ devient négligeable devant 1 ($K C_e \ll 1$), la vitesse de réaction devient directement proportionnelle à la concentration de polluant, la réaction est alors du premier ordre, Elle s'écrit selon l'équation

$$V = K' C_e = k K C_e$$

Pour de grande concentration en polluant, $K C_e \gg 1$, la vitesse de réaction devient égale à k , elle est maximale et de d'ordre zéro [27]

- **Influence du pH**

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de photocatalyseur ainsi que la taille des agrégats [28]. Le pH pour lequel la charge de surface est nulle s'appelle Point de Zéro charge (Ph_{PZC}). Pour le TiO_2 ce varie sur un large intervalle entre pH 6 et 7.5 [29].

Si l'on envisage la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés, leur de la dégradation sera très affectée par le pH. En fait il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface de photocatalyseur, cela va diminuer la probabilité de rencontre entre le polluant et le photocatalyseur. Le pH a une influence sur la taille des particules de photocatalyseur en suspension aqueuse.

- **Influence de la structure moléculaire des colorants**

Les rendements de photodécomposition dépendent étroitement des structures moléculaires et des groupes fonctionnels des polluants [30]. Comme prouvé dans les travaux scientifique pour la dégradation photocatalytique du Bleu de méthylène et de l'éosine dans une suspension aqueuse d'oxyde de zinc, la structure moléculaire a une grande influence sur la dégradation, puisque dans les mêmes conditions expérimentales, 58% du bleu de méthylène disparaît et 39% de l'éosine [31]. D'autres travaux aussi ont étudié l'effet de la structure moléculaire de polluants sur l'activité photocatalytique, comme par exemple l'équipe de Lachhab qui a testé l'effet de la structure chimique de colorants sur leur adsorption sur le dioxyde de titane et par conséquent sur leur dégradation photocatalytique. Pour cela cinq colorants de structure différentes, Methyl Red, Orange G, Alizarin S, Congo Red et bleu de méthylène ont été sélectionnés. La valeur la plus importante de la constante d'adsorption a alors été trouvée pour le Methyl Red, attribué à la fonction carboxylique substituée sur les noyaux benzéniques [32].

A l'opposé, la constante cinétique de dégradation la moins importante obtenue avec le Congo Red s'explique par l'encombrement stérique important du au groupement biphenyle central et de deux autres groupements naphthalènes. L'ordre de taux de dégradation des cinq colorants en $mol.L^{-1}.min$ est $MR < MB < OG < SA < CR$ (Tableau 1).

Tableau I.1 : Constante cinétique de cinq colorants de structure différente[33]

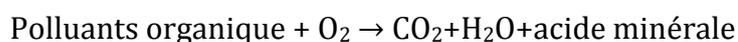
Colorant	$K_{app}.10^2$ (min^{-1})	R_0 ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
Methylene Red	5.3	3.5
Orange G	4.6	3.1
Alizarin S	4.5	3.0
Methyl Red	5.7	3.6
Congo Red	2.7	1.9

- ***Influence de la composition aqueuse***

L'efficacité du traitement photocatalytique est idéale dans l'eau déminéralisée car la présence de certains anions et cations comme SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , Na^+ liés aux particules de photocatalyseur ou près de la surface diminue l'adsorption des polluants et peut diminuer la dégradation de polluants [34]. Certains anions peuvent également piéger les espèces réactives. Par exemple, les bicarbonates (HCO_3^-) réagissent avec les radicaux $\text{OH}\cdot$ et forment des radicaux carbonates ($\text{CO}_3^{\cdot-}$) moins actifs [35].

- ***Influence de l'oxygène dissous***

Le principal problème dans le processus photocatalytique est d'éviter la recombinaison (électron-trou). L'existence d'accepteur d'électron en solution semble un moyen pour éviter ce problème. Habituellement l'oxygène moléculaire est utilisé comme accepteur d'électron dans le processus photocatalytique pour assurer la minéralisation complète des polluants comme est montré dans cette réaction :



La recombinaison (électron-trou) peut également être réduite par l'ajout d'accepteurs d'électrons tels que H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, et KBrO_3 [36]. Il a été montré que l'ajout de ces accepteurs améliorerait le taux de dégradation des polluants organiques.

c) L'irradiation par l'UV- Soleil

- Influence du flux lumineux

Les photons sont la source d'énergie responsable de l'activation du photocatalyseur. La vitesse de réaction est donc directement liée à l'apport en photon. Plusieurs auteurs [37] ont montré que la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique. Pour une faible irradiante, la vitesse de la réaction est proportionnelle au flux lumineux d'ordre 1 ($V=K.I$) : les paires (e^-/h^+) sont consommés plus rapidement par les réactions chimiques que par les phénomènes de recombinaison. Au delà de cette valeur, les paires (électrons/trous) photogénérés sont tellement nombreuses que leur probabilité de se recombiner avant de réagir avec les espèces adsorbées augmente, ralentissent de fait l'efficacité du processus.

- L'influence de la température

La température est un paramètre influant sur les performances photocatalytique du procédé, en agissant sur les propriétés d'adsorption et désorption des molécules à la surface du photocatalyseur, mais également en modifiant la mobilité et le taux de recombinaison des charges du photocatalyseur. Il n'est généralement admis qu'un optimum de température existe entre 20°C et 80°C, hors cette gamme le photocatalyseur ne réagit pas avec le polluant.

I.5 Choix des photocatalyseurs

Les matériaux catalyseurs employés sont des semi-conducteurs à large bande interdite, bien souvent des oxydes ou des sulfures tels que TiO_2 , ZnO , CdS , SnO_2 , ZnS , ect qui ont prouvé leur activité et sont classé parmi les meilleurs photocatalyseur. Le Tableau 2 résume les valeurs des potentiels de bande de conduction(B.C) et de valence(B.V), les valeurs de bande interdite(E_g) et longueur d'onde(λ) d'excitation des principaux semi-conducteurs. Toutefois, beaucoup d'auteurs présentent le dioxyde de titane comme la substance la plus efficace pour la dégradation photocatalytique [38] et cela grâce à une grande stabilité chimique en solution aqueuse, une activité photocatalytique importante, un aspect non toxique, un coût relativement faible et une disponibilité dans le commerce. De plus, il possède un potentiel redox élevé de la bande de valence (+3.1eV), favorisant ainsi les transferts d'électrons c'est - à-dire l'oxydation des molécules adsorbés vers le semi-conducteur et un potentiel de bande de conduction

légèrement négatif (-0.1eV) (Tableau2), permettant la réduction de l'oxygène. Il existe sous différentes formes cristallines dont les plus connues sont : anatase, rutile, Brookite, mais seules les deux premières ont une activité photocatalytique [39].

L'anatase est thermodynamiquement moins stable que le rutile, mais sa formation est favorisée cinétiquement à basse température (<600°C). Ceci explique le fait qu'il possède une surface spécifique plus élevée ainsi qu'une plus grande densité de surface de sites actifs pour l'adsorption [40]. Dans les applications photocatalytiques, l'anatase est plus efficace que le rutile puisque la recombinaison des électrons-trous est plus élevée sur ce dernier sans doute à cause de sa faible capacité à adsorber l'O₂ [41].

Muruganandham et al [42] trouvent que le photocatalyseur TiO₂-P25 a une activité supérieure à celles de ZnO, CdS, SnO₂ et Fe₂O₃ pour la dégradation photocatalytique du colorant «réactive orange 4». Les auteurs expliquent que le SnO₂ de gap 3.87eV est difficilement activé par l'énergie solaire et que les photocatalyseurs CdS et Fe₂O₃ de gap moins importants ont plus de chance de recombinaison électron-trous. Alors que le TiO₂-P25 bénéficie d'une large surface spécifique et une lente recombinaison des électrons-trous [43]. Par conséquent, le choix de photocatalyseur pour la dégradation photocatalytique s'est porté généralement sur le dioxyde de titane. Son inconvénient majeur est la largeur de sa bande interdite qui exige une excitation par une longueur d'onde inférieure à 400 nm. La quantité de lumière recueillie par qui absorbe dans la région des UV ne représente qu'une faible partie du spectre solaire, environ 5% [44] (**Figure I.6**).

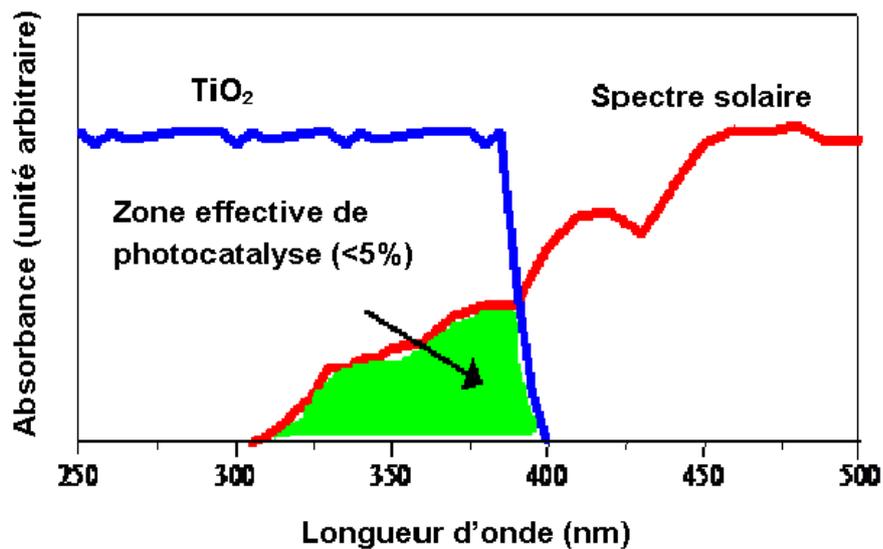


Figure I.6 : Comparaison du spectre solaire et spectre d'absorption du TiO_2 [45]

Tableau I.2 : Semi-conducteur les plus utilisés ont photocatalyse [46]

Semi-conducteur	BV	BC	Gap	λ (nm)
TiO_2 anatase	+3.1	-0.1	3.2	387
SnO_2	+4.1	-0.3	3.9	318
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	387
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	335
WO_3	+3.0	-0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	496
CdSe	+1.6	-0.1	1.7	729
GaAs	+1.0	-0.4	1.4	886
GaP	+1.3	-1.0	2.3	539

I.5 Pourquoi le SnO₂

La qualité d'un catalyseur est définie par son activité, sa sélectivité et sa stabilité. Le SnO₂ connaît une attention croissante dans le domaine de la catalyse à cause de sa stabilité chimique, son activité catalytique est moins intéressante par rapport à d'autres catalyseurs tels que le TiO₂ et le ZnO parce qu'il possède une très large bande interdite qui impose une irradiation dans l'UV où l'on trouve que 10% de la puissance rayonnante solaire et une grande consommation d'énergie par une irradiation artificielle.

Sa limitation peut être surmontée en modifiant ses propriétés photocatalytiques de plusieurs manières : inclusion dans le semi-conducteur un métal noble, ou bien un métal de transition ou bien aussi des semi-conducteurs composés.

a. L'ajout d'un métal noble

L'ajout d'un métal noble modifie la surface du photocatalyseur et peut ainsi modifier le rendement ou la vitesse de photocatalyse.

b. Semi-conducteurs composites

Il s'agit de photocatalyseurs préparés par le coulage de deux semi-conducteurs, dans le but d'augmenter la séparation de charge et d'augmenter la durée de vie des charges créées. Deux cas différents peuvent être distingués :

- Seul un semi-conducteur adsorbe les photons et le second n'est pas activé
 - Les deux semi-conducteurs sont photoactivés
- Pour le premier cas, l'énergie d'excitation par les photons est trop faible pour exciter directement le SC₂ mais par contre elle est suffisante pour permettre le passage d'un électron de la bande de valence de SC₁ à sa bande de conduction. Le trou ainsi formé reste dans la particule de SC₁, alors que l'électron est transféré dans la bande de conduction du SC₂. Dans le second cas, sur les deux semi-conducteurs, il y a création de charges. Par la suite, l'électron sur la bande de conduction du SC₂ et le trou positif formé dans la particule de SC₂ va lui être transféré dans la bande de valence de SC₁.

Ces transferts augmentent la séparation de charge et donc limitent les recombinaisons. Les électrons et les trous séparés peuvent réagir chacun de leur côté avec des substances adsorbées.

c. Dopage par un métal de transition

L'ajout de métaux de transition dans le photocatalyseur influe sur le piégeage des électrons, ralenti la vitesse de recombinaison des paires électron/trous, augmente l'efficacité de transfert de charge. Il influe aussi sur le gap optique du photocatalyseur par la création des niveaux d'énergie à l'intérieure de la bande interdite qui nous aide à prolonger le spectre d'adsorption vers la lumière visible et de profiter du rayonnement solaire.

Dans notre étude, on a choisi l'amélioration des propriétés photocatalytique du photocatalyseur SnO₂ par le dopage d'un métal de transition le strontium (Sr), pour éviter la recombinaison des paires électron/trou et pour déplacer le spectre d'adsorption vers les grandes longueurs d'ondes (red shift).

I.6 Conclusion

Nous avons résumé dans cette synthèse bibliographique les principes de la photocatalyse hétérogène, les propriétés de dioxyde d'étain et le TiO₂ qui est le meilleur photocatalyseur utilisé dans la littérature. On a vu également l'un des méthodes utilisées pour améliorer l'activité photocatalytique de SnO₂ qui est le dopage par des métaux de transitions.

Les oxydes métalliques sont très réponsus dans de nombreux domaines. Le SnO_2 fait partie des oxydes les plus étudiés pour ces propriétés et ces applications. Nous exposerons dans ce chapitre trois grandes parties : la description des propriétés de l'oxyde d'étain et ses application, la présentation des différents procédés d'élaboration et les propriétés physico-chimiques du colorant utilisé « le bleu de méthylène (BM) », ainsi que le dispositif et les démarches expérimentales.

II.1 Propriétés physico-chimique de l'oxyde d'étain

L'oxyde d'étain est un oxyde transparent conducteur de type n. Il est sans doute le plus utilisé par rapport à d'autres oxydes dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [47]. Il présente en effet, des propriétés électriques liées à l'adsorption de surface tout à fait remarquable. L'oxyde d'étain est aussi connu pour ses propriétés catalytiques, il facilite en particulier la décomposition de nombreux hydrocarbures.

II.1.1 Propriétés cristallographique de l'oxyde d'étain

La structure du dioxyde d'étain appelée cassitérite cristallise dans le système tétragonal type rutilé (**Figure II-1**) représenté avec les paramètres : $a=b=4.737\text{Å}$ et $c=3.186\text{Å}$ [48]. La maille élémentaire contient six atomes, quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'étain. Son groupe d'espace est $P_{4/mmm}$ [49]. Chaque ion étain Sn^{4+} , est au centre d'un octaèdre formé par six ions d'oxygène O^{2-} , tant dis que chaque ion oxygène O^{2-} est au centre d'un triangle isocèle formé par trois ions d'étain Sn^{4+} . Les rayons ioniques du cation Sn^{4+} et de l'anion O^{2-} ont pour valeur 0.071 et 0.14 nm [50].

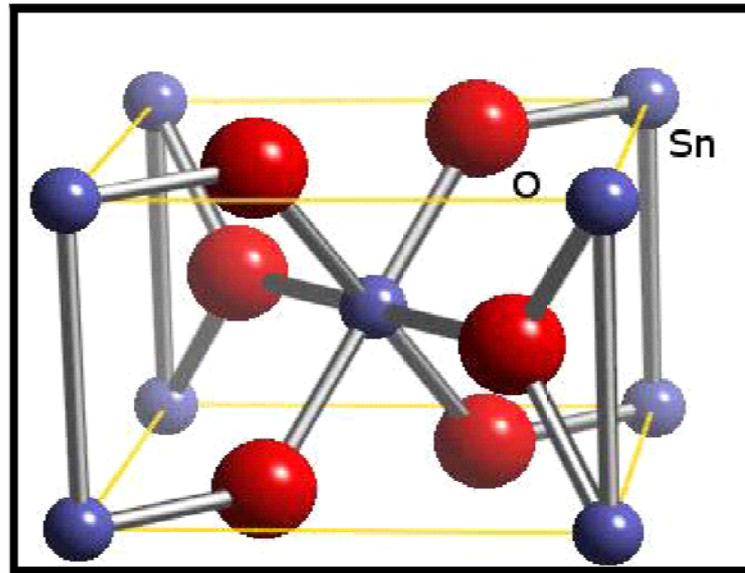


Figure II.1 : La maille élémentaire du SnO₂ (structure rutile)[51]

II.1.2 Propriétés électrique de l'oxyde d'étain

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur de type n avec une bande interdite 3.6eV [52]. Les lacunes d'oxygène formées par le transfert d'un atome d'oxygène d'un site normal à l'état gazeux, permettent d'obtenir un semi-conducteur de ce type. En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée possède deux électrons, elle est alors dite neutre quelle peut être cédée sous l'effet de la température. On a alors ionisation simple ou double de celle-ci. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain Sn⁴⁺. Ils deviennent alors Sn²⁺ et se comportent comme des donneurs d'électrons (Figure II-2)

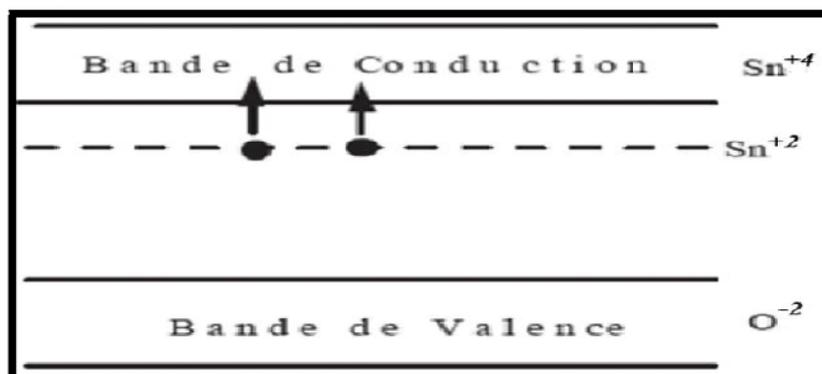


Figure II.2 : Diagramme énergétique du SnO₂[53]

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et d'étain sont :

O : $1S^2 2S^2 2P^4$

Sn : $4d^{10} 5S^2 5P^2$

La structure électronique de bande d'oxyde d'étain phase rutile calculé par la méthode LDA (Local Density Approximation) est montré dans la **FigureII- 3**

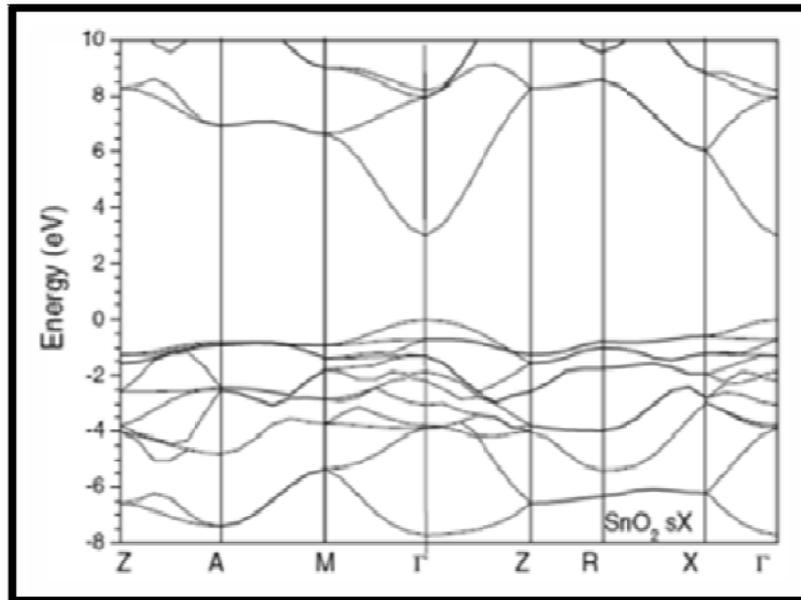


Figure II.3 : La structure électronique des bandes de SnO₂[54]

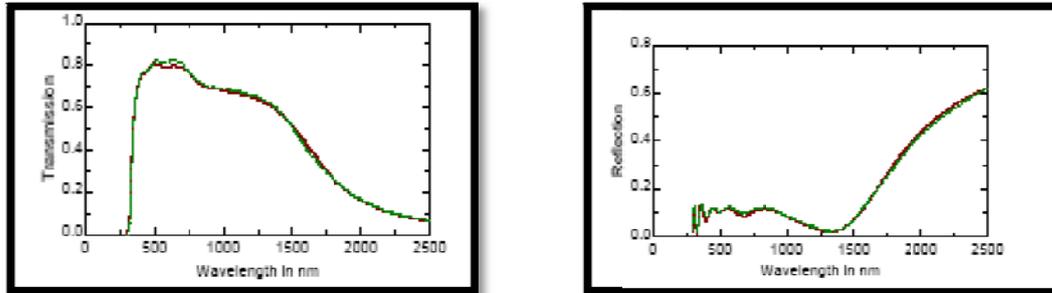
Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ ($K=0$). Ainsi c'est un semi-conducteur de gap direct. En lequel les électrons peuvent être excités à la bande de conduction par des photons.

II.1.3 Propriétés optique d'oxyde d'étain

Le SnO₂ présente une réflexion importante du rayonnement solaire dans la gamme de l'infrarouge et une forte absorption dans le domaine de l'ultra violet, tant dis qu'il a une transmission de l'ordre de 85% dans la gamme de visible.

Le SnO₂ non dopé est hautement transparent dans le domaine de visible lorsqu'il ne possède que très peu de défaut. Ce sont en effet les défauts qui créent des niveaux de transition d'énergie dans le gap, capable d'absorber les photons entre 400nm et 800nm et il devient opaque au-delà de 1200 nm.

Cette diminution de la transmission optique est due à la forte augmentation de l'absorption provoquée par la présence des électrons libre. La **FigureI-4** présente la transmission et la réflexion de SnO_2 dopé fluor.



FigureII.4: Transmission et réflexion d'un film d'oxyde d'étain dopé fluor[55]

II.1.4 Rôle du dopage sur les propriétés de l'oxyde d'étain

Il est possible de modifier les caractéristiques physico-chimique en ayant recours au dopage. Nous pouvons distinguer deux types de dopage :

- *Le dopage non-intentionnel* : Il est lié à l'incorporation au sein de la matrice d'éléments provenant du substrat sous l'effet de haute température.
- *Le dopage contrôlé* : Il s'agit alors d'introduire au sein de la matrice un élément présentant une valence différente de celle des éléments composant l'oxyde. Pour cela, il faut que le rayon atomique de l'ion entrant soit plus faible que celui de l'ion hôte, afin de pouvoir engendrer une substitution. Ce type de dopage peut se faire soit par substitution de l'étain soit par substitution de l'oxygène. Nous verrons ultérieurement comment le dopage va modifier les propriétés des films d'oxyde d'étain.

II.1.4.1 Modifications cristallographiques

Si la quantité du dopage reste faible, les défauts de structure occasionnés seront faibles et la maille reste inchangée. Par contre, dans le cas où le pourcentage atteint 20% atomique, il se produirait un changement d'orientation préférentielle de la maille, exemple dans le cas du fluor dopé dans les films de SnO_2 déposé par spray engendre un

changement d'orientation préférentielle de la maille avec une disparition de l'orientation [200] et apparition [110] et [211] (voir **Figure II-5**).

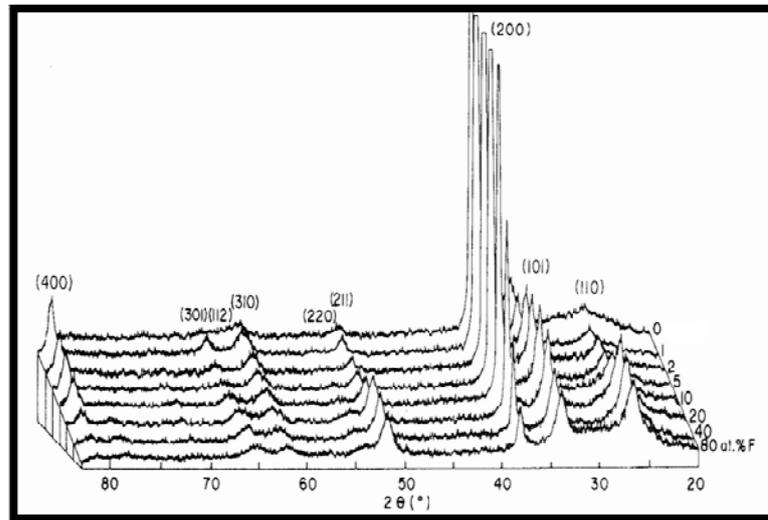


Figure II.5 : Diffraction RX de film de $\text{SnO}_2 : \text{F}$ déposé par spray à 280°C ; Influence de la teneur en fluor[56].

Dans le dopage par d'autres matériaux, la substitution de l'étain par ces métaux s'accompagne par une augmentation dans la taille des grains [57], cette substitution se traduit par une diminution de l'intensité des pics de diffraction de SnO_2 se qui souligne que la maille n'est que peu affecté. En effet, dans le cas d'une modification importante de la maille les spectres de diffraction aurait montré un déplacement des valeurs de 2θ du pic caractéristique de SnO_2 . Nous avons pris comme exemple le dopage du SnO_2 par le Sb qui est présenté dans la **Figure II-6** ci-dessus.

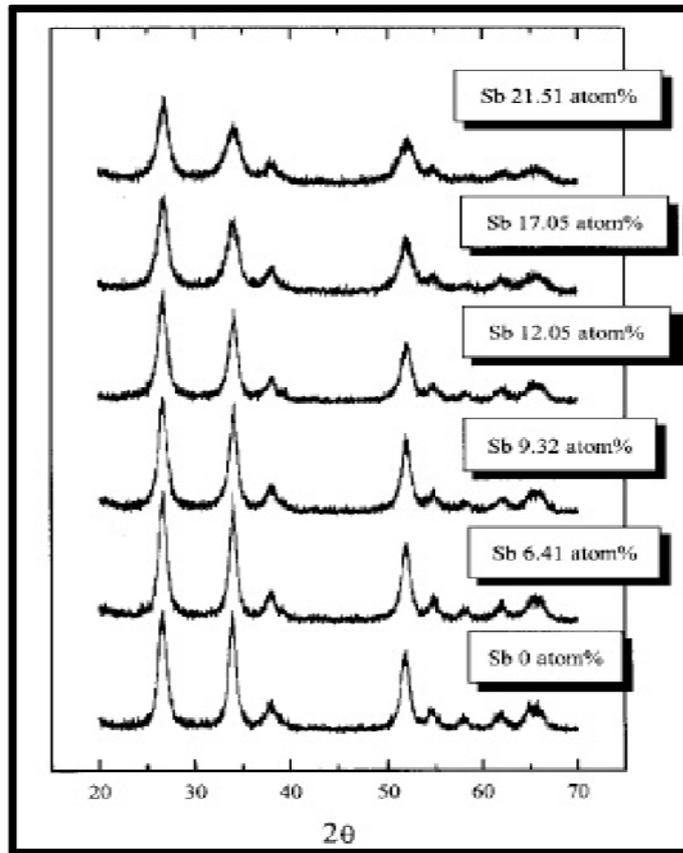


Figure II.6 : Diffraction RX des poudres Sb : SnO₂[58]

II.1.4.2 Modifications optiques

L'étude de la modification des propriétés optiques des films se fait par la mesure de la transmission optique. Nous prenons par exemple dioxyde étain dopé à l'antimoine et déposés par la méthode Sol-gel Dip-Coating technique. La **Figure II- 7** montre une diminution dans les valeurs de transmission avec l'augmentation du taux de dopage des films : pour des valeurs supérieures à 15%, le maximum de 95 à 85%. Cette évolution est plus dans des films de 1000 nm d'épaisseur ou la transmission passe 85% à 65% entre un film non dopé et un film dont le taux de dopage est de 16%.

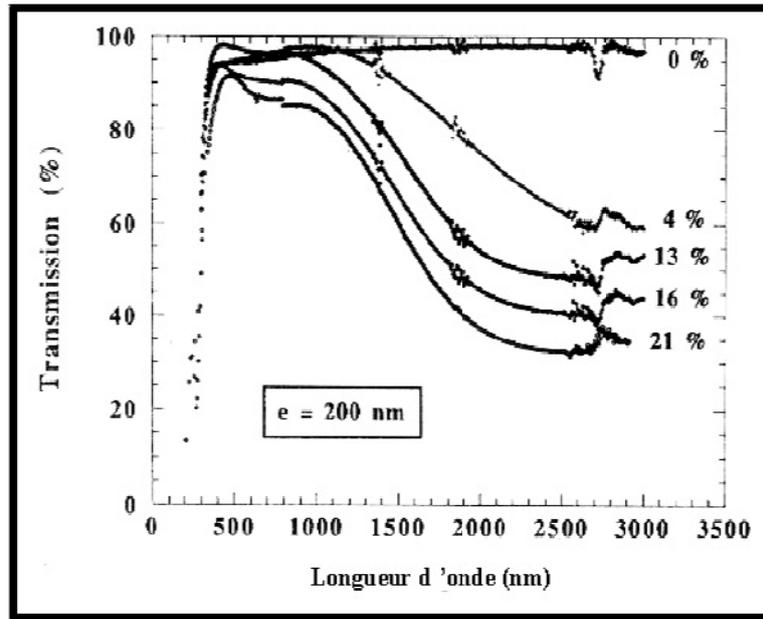


Figure II.7 : Spectre de transmission de films de SnO₂ dopé à l'antimoine et déposé par Dip-Coating technique ; Influence du taux de dopage[59]

II.4.3 Modification électrique

L'introduction des dopants peut provoquer une augmentation du nombre des porteurs de charges au sein de la matrice et donc peut modifier les propriétés de conductivité de photocatalyseur [60].

Plusieurs travaux scientifiques montrent que le taux de dopage influence la conductivité électrique de SnO₂ déposé par différentes techniques, comme les travaux de H. Chachet. On observe que suivant le taux de fluor introduit dans les films de SnO₂, la conductivité est influencée par l'environnement chimique de l'étain dans la matrice de SnO₂ et le fluor est substitué par O²⁻ par libération d'un électron vers la bande de conduction et pour une grande quantité de fluor, il se crée des liaisons covalentes au niveau des joints de grains ou en positions interstitielles dans la maille de SnO₂. La présence de ces liaisons engendre une chute de la mobilité des porteurs de charge et donc la chute de la conduction électrique.

II.2 Les applications de l'oxyde d'étain

Les propriétés électriques et optique particulière du SnO_2 avec le caractère semi-conducteur type n permettent un grand nombre d'application dans différentes types de domaine plus particulier la détection de gaz et dans le domaine photovoltaïque et catalytique.

▪ Electrodes

L'oxyde d'étain peut être utilisé comme anode dans le processus électrochimique d'oxydation de composés organique comme exemple le phénol [61].

▪ Piles au lithium

Le lithium dépit longtemps utilisé du fait de sa forte densité en énergie et ses capacités de stockage énergétique. Le composé au lithium constitue la cathode et l'anode est composée de carbone graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier et ceci pour diminuer l'encombrement lié au carbone tout en augmentent les capacités énergétiques des piles, les recherches sont tournées vers l'association du lithium avec de nombres comme l'oxyde d'étain [62]. Ces association peuvent se fait sous forme d'un composé mixte ou bien sous forme de multicouches.

▪ Les capteurs chimiques

Les propriétés électriques des couches minces de SnO_2 sont influencées par l'environnement chimique gazeux en contact avec la couche. Ainsi, l'absorption par physisorption ou chimisorption d'espèce chimique en surface de la couche modifie sa conductivité par une modification des états électroniques du semi-conducteur par déplacement d'électron de la bande de valence à la bande de conduction. La sensibilité des capteurs vis-à-vis de différents gaz peut être modifiée par l'utilisation de dopants.

▪ L'application photovoltaïque

Les oxydes métalliques sont utilisés pour séparer les électrons et les trous formés sous l'effet d'une irradiation dans la photopile, ces oxydes jouent alors le rôle d'un conducteur d'électrons vers les électrodes. Pour pouvoir être utilisé dans ce type d'application, les couches doivent posséder une transmission optique très élevée associée à la conductibilité électrique la plus forte possible on parlera des couches transparent conductrice.

L'oxyde d'étain pourrait être utilisé dans une photopile pour les trois propriétés suivantes :

- Couche conductrice
- Couche barrière de protection chimique
- Couche antireflet /anti couleur

▪ L'application catalytique

Les systèmes à base de SnO₂ peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Les plus anciens et brevètes sont les catalyseurs à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composés aromatique dans la synthèse d'acides organique. Plus récemment des oxydes métalliques Sn-Sb ont été employés dans l'oxydation élective [63]. Il est également actif dans la réaction d'oxydation de CO à des températures inférieures à 150°C. En fait le dioxyde d'étain dopé ou non présente des propriétés intéressantes en catalyse de réduction des NO_x. Teraoka et coll[49] ont en effet montré son activité et sa stabilité dans la réduction sélective de NO par les hydrocarbure à 400°C en présence d'un excès oxygène.

II.3 Méthodes de synthèse du SnO₂

Les méthodes de synthèse de SnO₂ peuvent être différenciées en deux catégories :

- La phase gazeuse
- La phase liquide

II.3.1 Dépôt physique en phase gazeuse

Les dépôts physiques en phase gazeuse sont des systèmes de dépôt sous vide faisant intervenir un procédé de vaporisation d'une cible d'étain ou d'oxyde d'étain pour réaliser la croissance d'un film sur substrat. La pulvérisation peut être thermique, ionique, électronique, par laser ou par plasma. Ces techniques sont majoritairement utilisées pour la croissance de films et de nano-films.

II.3.2 Dépôt chimique en phase gazeuse

Les dépôts chimiques en phase gazeuse permettent le développement de nombreuses structures de SnO₂ sur substrat, avec une très bonne composition chimique et structurale. Les paramètres utilisés lors du procédé, ainsi que le substrat lui-même sont déterminants pour la morphologie de la structure. L'ensemble des procédés de CVD existant permettent la croissance de SnO₂ mais certains seront préférés à d'autres de part la disponibilité des précurseurs d'étain.

Les précurseurs halogènes tel qu'es SnCl_4 , SnCl_2 et SnI_4 sont les plus courants car ils sont facilement disponibles dans le commerce. D'autre précurseurs organométalliques comme le tétra méthyle étain le (VI)-t-butoxide d'étain existant mais ils ont l'inconvénient de coûter très cher et d'être difficilement synthétisé. Le procédé de MOCVD pour la réalisation de nano-films ou nano-files est par conséquent moins répandu que celui CVD thermique sous vide.

II.3.3 La synthèse en phase liquide

Parmi les nombreuses techniques développées pour la synthèse de particules d'oxydes métalliques, certaines font appel à des températures élevées ou bien à des pressions supérieures à la pression atmosphérique. Citons à titre d'exemple les méthodes dites hydrothermales ou solvothermales. Ces modes de synthèses conduisent souvent à la formation d'objets nanométrique pouvant avoir des formes particulières telles que bâtonnets des rubans des fleurs.

II.3.3.1 Le sol-gel

Dans ce genre de méthodes on utilise une solution à base de précurseurs en phase liquide qui se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation) à basse température. Elle permet d'élaborer une grande variété de verres et de céramiques avec une grande pureté et une meilleure homogénéité que les procédés conventionnelles à hautes températures. Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans les domaines technologiques tels que : l'optique, l'électronique et les biomatériaux. Cette technique fera objet d'une étude plus approfondie dans ce qui suit.

a. Bref Historique sur la méthode Sol-Gel

La première synthèse sol-gel d'un verre de silice a été décrite par un chimiste français Ebelmen en 1845, mais elle est restée une idée sans un impact réel. Il a fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit prise dans l'industrielle verrière. Dans les années 1930, la firme allemande Schott Glaswerke utilise pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipient en verre puis de rétroviseurs. Ces rétroviseurs commercialisés en 1959, ont

été suivis de beaucoup d'autres produits et en particulier des revêtements antireflets. Par la suite le développement technologique du procédé sol-gel a trouvé d'autres applications comme l'obtention des poudres, de fibres, de matériaux catalytiques, céramiques....

b. Présentation du procédé sol-gel

Le principe du procédé sol-gel ou «solution-gélification» est à priori très simple, son but est la fabrication d'un matériau solide à partir d'une solution liquide par des réactions chimiques à température ambiante. Ces réactions passent par les étapes suivantes :

- la polymérisation de précurseurs généralement des alcoxydes métalliques qui conduit à la fin à un réseau solide tridimensionnel stable qu'on appelle gel dans un temps bien précis.
- Le séchage du gel: Deux méthodes de séchages peuvent être employées selon le choix du solide désiré. Si le gel est séché dans des conditions douces on obtient un xérogel qu'on utilise pour la formation des verres et céramiques denses. Si on évapore le solvant dans conditions supercritiques pour former un gel très peu compact on obtient un aérogel qu'on utilise pour former des matériaux très poreux .
- Pour former des films de xérogels en couches minces déposées sur un substrat séchage est suivi par un traitement thermique ou par irradiation dans des conditions bien contrôlées pour avoir des couches minces de bonne qualité .Cette technique va être notre choix pour l'élaboration des matériaux à étudier réactions chimiques prédominantes

Ce procédé fait appel à des précurseurs constituant le sol qui peuvent être soit des particules colloïdales dispersées dans un liquide, soit des précurseurs organométalliques de formule $M(OR)_n$ où M désigne un atome métallique ou un métalloïde de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$ en solution dans un solvant.

Parfois on a besoin d'ajouter un catalyseur (acide ou basique, organique ou inorganique) pour accélérer la réaction. Le choix du solvant et du catalyseur est lié à la nature chimique du précurseur [64,65]. C'est la polymérisation de ces précurseurs qui conduit à un réseau tridimensionnel.

Les réactions prédominantes peuvent être partagées en deux catégories [66,67]

- Réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse est une étape très importante dans la polymérisation. Elle permet aux précurseurs de se condenser à température ambiante. Elle débute dès l'ajout d'eau dans la solution par une substitution nucléophile sur l'atome M d'où le remplacement d'un ligand (-OR) de la molécule d'eau par un ligand (-OH) du groupe alkyle comme une première étape ; elle est suivie par un transfert de proton H^+ de la molécule d'eau dans le groupe (-OR) du précurseur comme une deuxième étape. Elle se termine par la génération des groupes hydroxyles (-OH) et une libération d'alcool R-OH. Le mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes $M(OR)_n$ est présenté dans la **Figure II-8**.

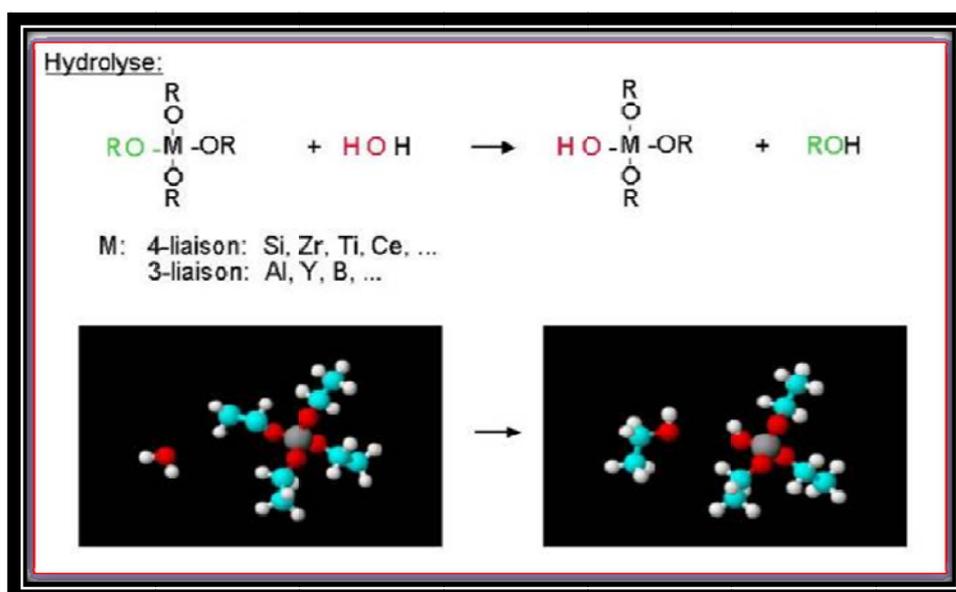


Figure II.8: Schématisation du processus d'hydrolyse [68]

La réaction d'hydrolyse est facilitée par l'ajout d'un catalyseur. Dans le cas de la catalyse acide, le groupe alcoxyde est facilement protoné et la densité électronique du centre métallique diminuée ce qui le rend plus électrophile d'où la facilité d'obtenir les groupes hydroxyles (-OH) et les molécules d'alcool R-OH. Pour les catalyses basiques l'ion hydroxyle remplace l'eau comme un agent nucléophile car il est bien plus réactif et conduit à une accélération de la formation des groupes hydroxyles dans le précurseur métallique.

- La Polycondensation

Après la génération des groupements (HO-M-(OR)_{n-1}) par l'hydrolyse deux mécanismes entrent en jeu : la polymérisation et formation d'un pont (M-O-M).

• *Alcoxolation*

C'est la réaction qui se produit entre deux alcoxydes dont l'un a été partiellement hydrolysé pour permettre la formation de liaisons (M-O-M) et une molécule d'alcool par la substitution nucléophile. Son mécanisme réactionnel est présenté par la **Figure II-9**.

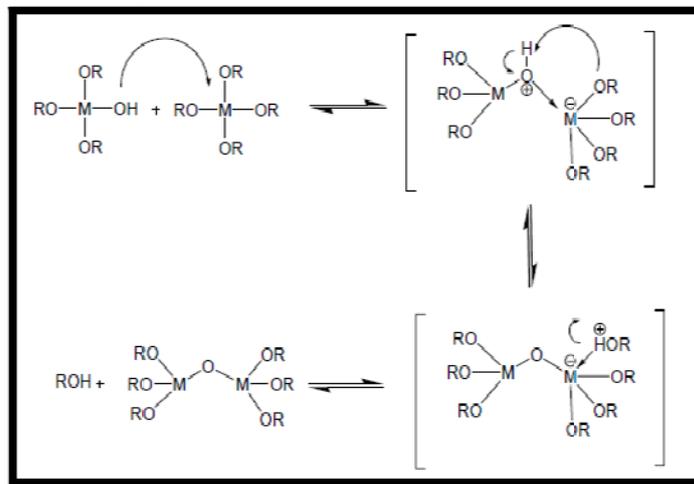
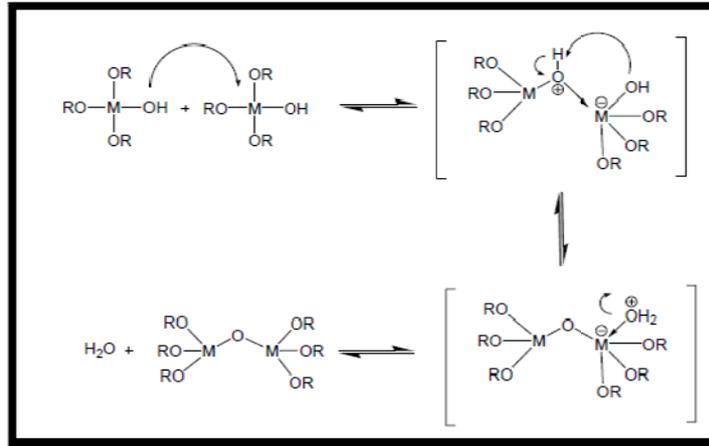


Figure II.9: Mécanisme d'alcoxolation des alcoxydes métalliques M(OR)[69]

• *Oxolation*

Ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés toujours par la substitution nucléophile pour donner la formation d'un pont (M-O-M) et une molécule d'eau. Ce processus est présenté par la **Figure II-10**



FigureII.10 : Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ [70]

L'hydrolyse et la polycondensation conduisent à la formation d'un gel dont la viscosité augmente au cours du temps. Ce gel contient des solvants et des précurseurs qui n'ont pas encore réagi.

- **La transition sol-gel**

Au cours de la polycondensation, autrement dit se la polymérisation, il y a création des amas polymériques dont la taille croit avec le temps. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie, c'est le point de transition sol-gel. L'accroissement de ces amas continue tant que les groupements polymériques plus petits existent et il continue jusqu'à la formation finale du gel.

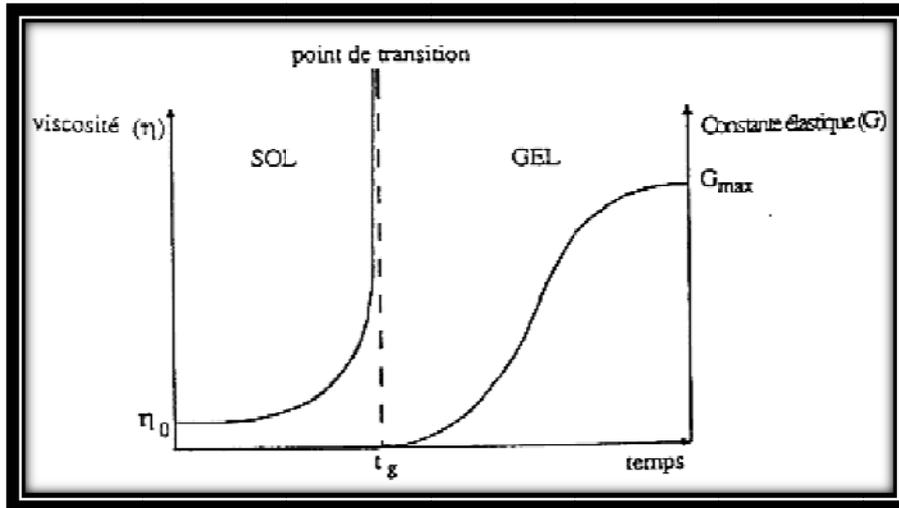


Figure II.11: Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel.[71]

Le point t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte. [72,73] Cette transition est bien expliquée par la **Figure II-11** qui traduit le comportement mécanique de la solution. Elle présente l'évolution de la viscosité du sol et celle de son module de Coulomb G en fonction du temps. Une fois le gel est complètement formé, la viscosité devient infinie et la constante G tend vers une valeur minimale

c. Avantages et Inconvénients de la méthode sol gel

Parmi les avantages de la méthode sol-gel, on peut citer :

- ✓ La facilité de la mise en œuvre.
- ✓ La pureté du matériau obtenu, grâce à la pureté des précurseurs et à l'élimination des résidus organiques.
- ✓ Les nombreuses textures réalisables (poudres, fibres, monolithes, et couche mince) avec des propriétés spécifiques.
- ✓ Le procédé se fait à basse température ou proche à la température ambiante.
- ✓ La possibilité de dopage en phase sol.
- ✓ La porosité du matériau obtenu permet un dopage en phase gel.
- ✓ La possibilité d'avoir des matériaux homogènes et stœchiométriques.
- ✓ La possibilité d'optimiser la morphologie des films en fonction des applications recherchées
- ✓ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération

- ✓ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération

Les principaux inconvénients sont :

- ✓ Les nombreux critères chimiques à contrôler (notamment les quantités relatives alcoxyde /solvant /eau) qui gouvernent la structure finale du matériau.
- ✓ Utilisation de composés coûteux qui limitent le domaine d'application
- ✓ Les risques de craquelures qui s'accompagnent l'or du séchage

d. Techniques de dépôts en solution

Plusieurs techniques ont été développées pour le dépôt des couches minces sur un substrat à partir d'une solution. On va citer les techniques les plus courantes dans le domaine industrie.

- **Le Dip-Coating ou « Trempage-Tirage »**

Tout simplement cette technique consiste à immerger le substrat, soigneusement lavé et séché dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables (température ambiante, vitesse constante et dans un milieu d'humidité contrôlée) pour obtenir un film d'épaisseur régulière. La **Figure II-12** représente les trois étapes de dépôt par Dip-Coating.

Cette technique permet de réaliser , en une seule opération, des dépôts sur les deux faces avec une épaisseur des films qui peut varier de 100 nm à quelque micromètre. Pour avoir une épaisseur désirée il faut ajuster certains paramètres comme : la viscosité du sol, la pression et la vitesse de tirage Dans ce procédé la vitesse de tirage et la viscosité sont souvent faibles pour avoir des couches épaisses .

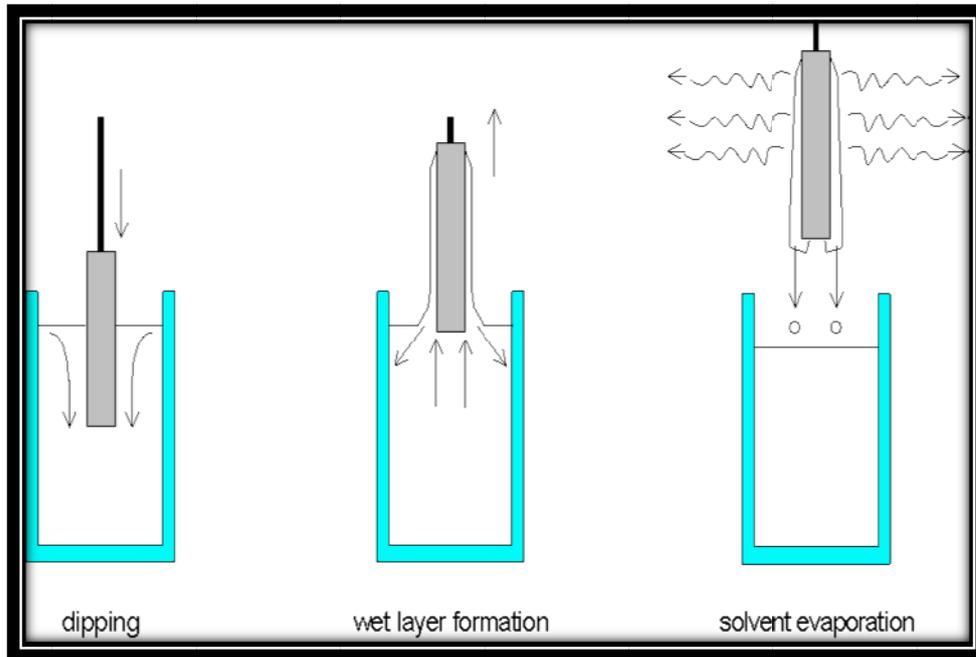


Figure II.12 : Etapes de dépôt par dip -coating[74]

- **Centrifugation ou « spin-coating »**

Dans cette technique la solution versée se répand de façon uniforme sur le substrat grâce aux forces de rotation. En effet cette force centrifuge tend à éloigner le liquide du centre car la centrifugation permet de séparer dans une solution liquide des particules solides de densités différentes .

Les centrifuges sont animés d'un mouvement circulaire très accéléré, si bien que l'action de la pesanteur peut être négligée. Au lieu d'être en suspension verticale, les particules s'animent d'un mouvement radial et horizontal **Figure II-13**.

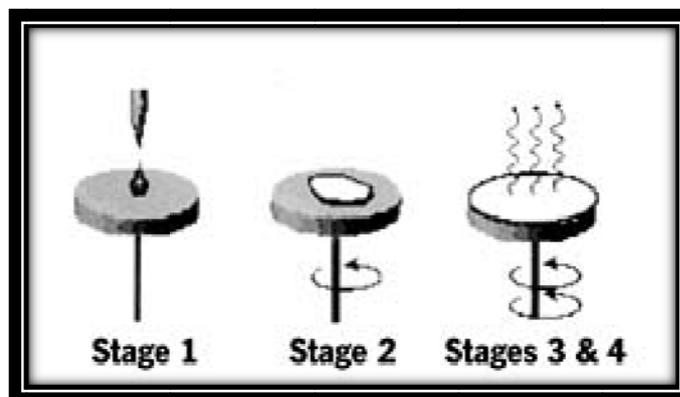


Figure II. 13 : Schéma illustratif du dépôt par spin-coating[75]

Le dépôt des films minces par «spin -coating» passe par différentes étapes

Figure II-14

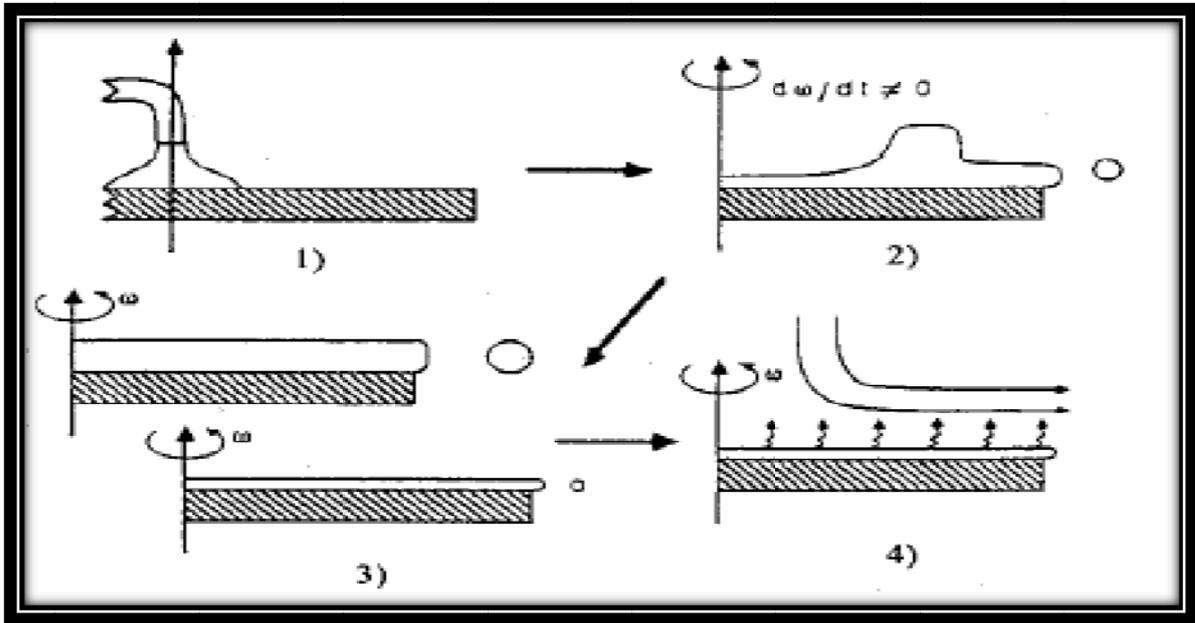


Figure II.14: Les différentes étapes de la technique spin-coting[76]

La première étape de cette technique consiste à déposer quelques gouttelettes de la solution sur la surface de substrat, la seconde correspond à l'application d'une rotation provoquant l'écoulement du liquide vers l'extérieure. Ensuite pour la troisième étape une rotation constante consiste à éjecter l'excès de liquide et à diminuer l'épaisseur de la couche. L'évaporation des solvants les plus volatils conduit à la diminution de l'épaisseur de la couche.

- **L'enduction laminaire ou «roll-coating»**

C'est une technique utilisée dans le domaine industriel car elle permet de traiter de grande surface et son principe est très simple. On fait défiler le substrat sur un rouleau dont une partie baigne dans la solution comme est présenté dans la **Figure II-15**.

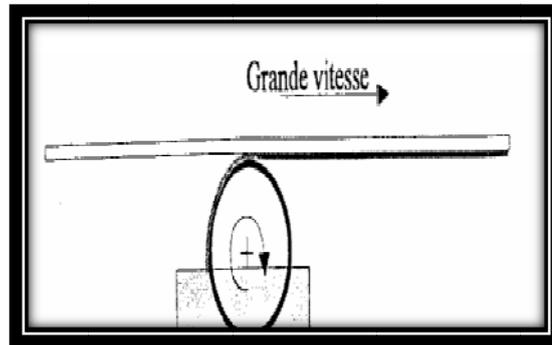
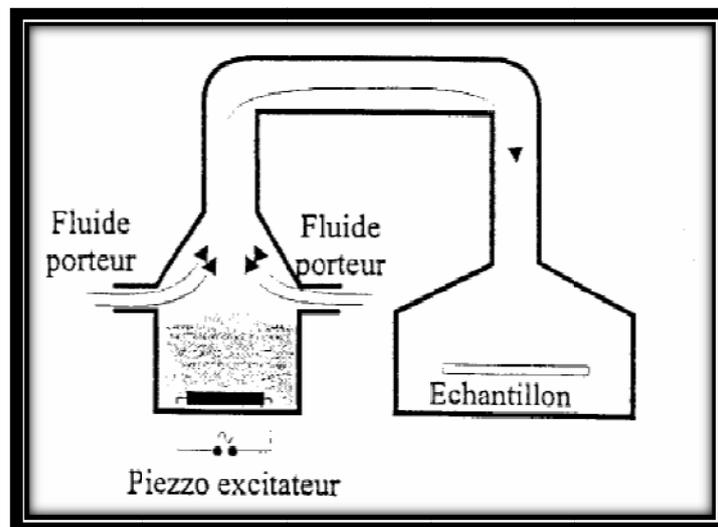


Figure II.15 : la technique« roll-coating»[77]

- L'aérosol-gel ou le« spray-coating»

Ce procédé consiste à générer un brouillard de la solution et de l'amener jusqu'au support où il se dépose. Elle est efficace pour recouvrir des objets à surface complexe, mais son utilisation est difficile à mettre en œuvre pour des grandes surfaces (Figure II-16).



FigureII.16 : Dépôt de couches minces d'Aérosol-gel[78]

II.4 Élaboration des couches minces d'oxyde d'étain

Comme indiqué dans le premier chapitre, les performances photocatalytiques à base d'oxydes métalliques dépend de la forme et la taille des grains et de la porosité. Ces caractéristiques sont liées aux conditions d'élaboration et de la technique de dépôt des couches minces. Nous choisissons la méthode Sol-gel dip coating technique pour l'élaboration de nos couches car elle permet de modifier la structure et les propriétés de surface des nanoparticules.

Dans cette partie nous présentons la partie expérimentale de notre travail dont les résultats seront présentés et interprétés au chapitre III.

II.4.1 Procédé expérimental

II.4.1.1 La préparation des couches minces de SnO₂ pur

Dans une première étape, 25mmol du précurseur commercial (SnCl₂+2H₂O, Merck) est mélangé avec 50ml (éthanol absolu, 99.99%Merck) suivi par une agitation magnétique à 70°C pendant 2heures jusqu'à obtenir une solution transparente. Cette solution est laissé au repos à l'air libre pendant 24h. La synthèse est achevé par un recuit thermique réalisée à 500°C pendant 2h. Ce protocole est résumé sur la **FigureII.17**

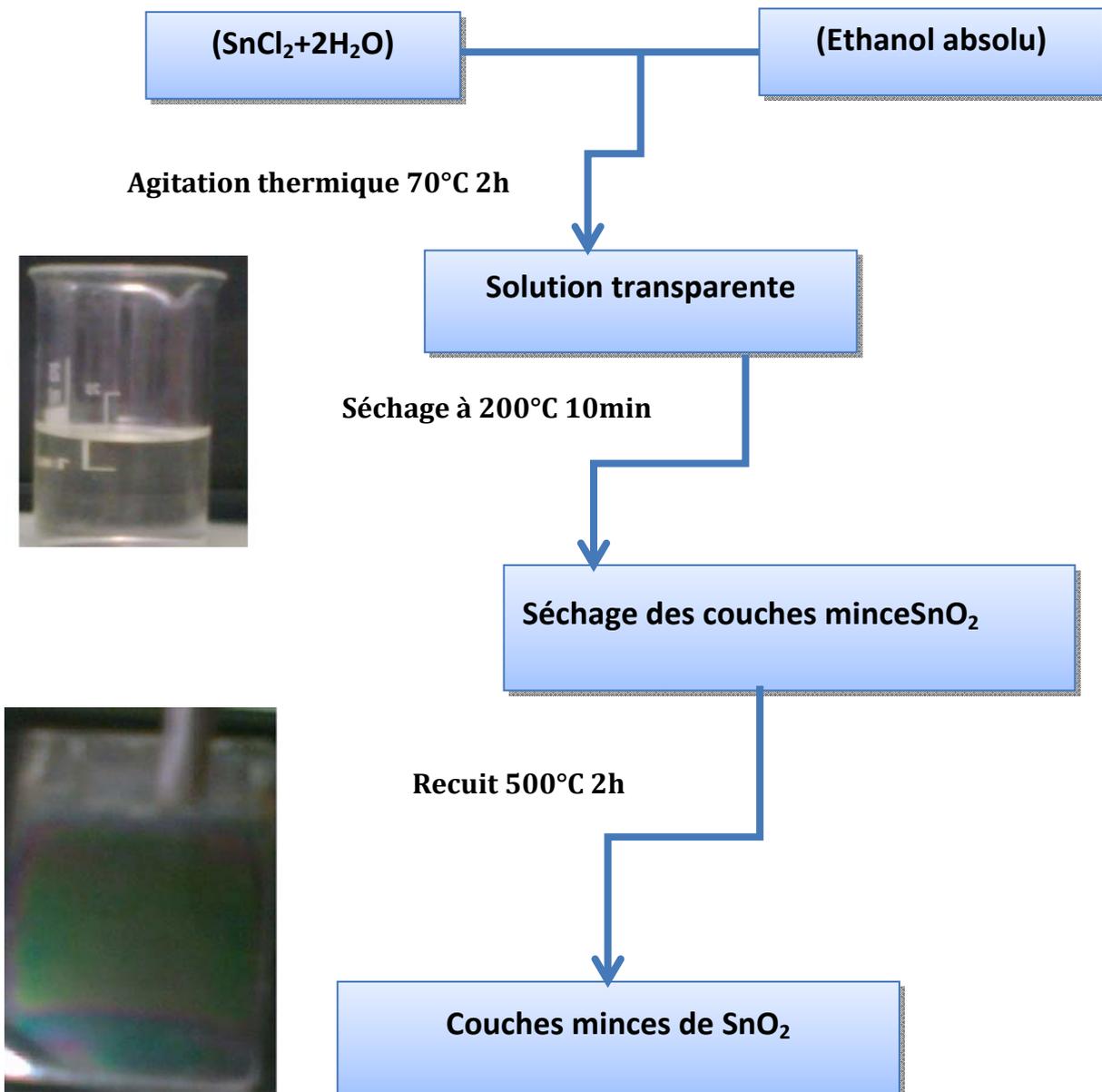


Figure II.17 : Préparation des couches minces de SnO₂ par voie Sol-gel dip-coating technique

Dans ce type de dépôt (dip-coating) il faut baser sur ces trois conditions pour avoir des films de bonne qualité :

a. Nettoyage des substrats

Cette étape est très importante pour l'obtention de couches minces de bonne qualité car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées. Les substrats de verre ont été nettoyés dans le bain ultrason à 30°C pendant 15min en commençant par l'acétone ensuite l'ethanol absolu et en terminant par l'eau distillée.

b. Dépôt des couches minces élaborées à partir de sol par la technique «Dip- Coating»

Le substrat est plongé dans la solution préalablement préparée, il est laissé pendant quelques secondes et ensuite il est retiré vers le haut avec une vitesse bien contrôlée et lente pour avoir des couches épaisses.

c. Séchage des couches minces de SnO₂

Le séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate car elle correspond à l'évaporation des solvants, c'est donc l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau. Nous nous sommes basé sur les études bibliographiques pour choisir la température et le temps de séchage adéquats. Ainsi, nos échantillons ont été séchés à 200°C pendant une durée de 10 mn.

d. Optimisation des conditions d'élaborations

Dans le but d'élaborer des couches minces de bonne qualité et surtout de contrôler la cristallisation, il faut passer par l'étape qui permet de déterminer la température et le temps de recuit nécessaire à la cristallisation. Pour nos couches les meilleurs conditions ce font à 500°C pendant 2h pour un nombre de dépôt égal à 10 fois.

II.4.1.2 La préparation des couches minces de SnO₂ dopé Sr :

- *Objectif du dopage*

La qualité photocatalytique de dioxyde d'étain SnO₂ est limitée par sa large bande interdite (3.6eV). Le dopage par des éléments chimiques est une solution choisie pour augmenter l'efficacité photocatalytique par le ralentissement de la vitesse de recombinaison des paires (électrons/trous) et par le déplacement de l'énergie d'absorption de l'UV vers le visible.

- *Choix de dopant*

Les matériaux d'oxyde semi-conducteurs de type n dopés par Sr ont reçu des attentions scientifiques, leur application potentielle dans l'électronique nanométrique et l'optoélectronique. De plus, des additifs tels que Sr peuvent réduire potentiellement le taux de croissance des cristaux de SnO₂ [79], ce qui se traduirait par une augmentation de la surface spécifique et, par conséquent, ceci est un facteur important pour augmenter la performance photocatalytique.

- *Préparation de sol : SnO₂ dopé par le Sr*

Les particules SnO₂ synthétisées par la méthode Sol-gel utilisant la technique Dip - Coating ont été modifiées par l'ajout d'un élément chimique le Strontium (Sr) par différentes concentrations. Nous avons suivi le même procédé utilisé pour préparer les couches minces de SnO₂ pure. Notons que le précurseur utilisé pour le dopant est (SrCl₆+6H₂O) qui a été déjà dissous dans le même solvant éthanol absolu.

II.5 Évaluation de l'activité photocatalytique

L'évaluation des propriétés photocatalytiques a été réalisée au sein de l'institut de recherche de chimie et d'environnement de Constantine¹, les tests ont consisté à dégradation de composé organique dans un milieu liquide.

II.5.1 Source d'irradiation

La source d'irradiation lumineuse choisie dans notre travail, est une lampe de type **VL-215.LC (Figure II-18)**. Le spectre d'émission de cette lampe est illustré sur La **Figure II.19**.

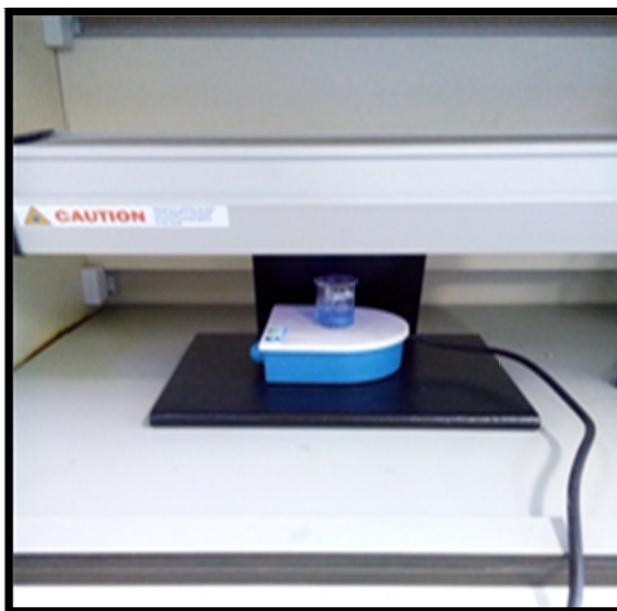


Figure II.18: Spectrophotomètre UV-visible

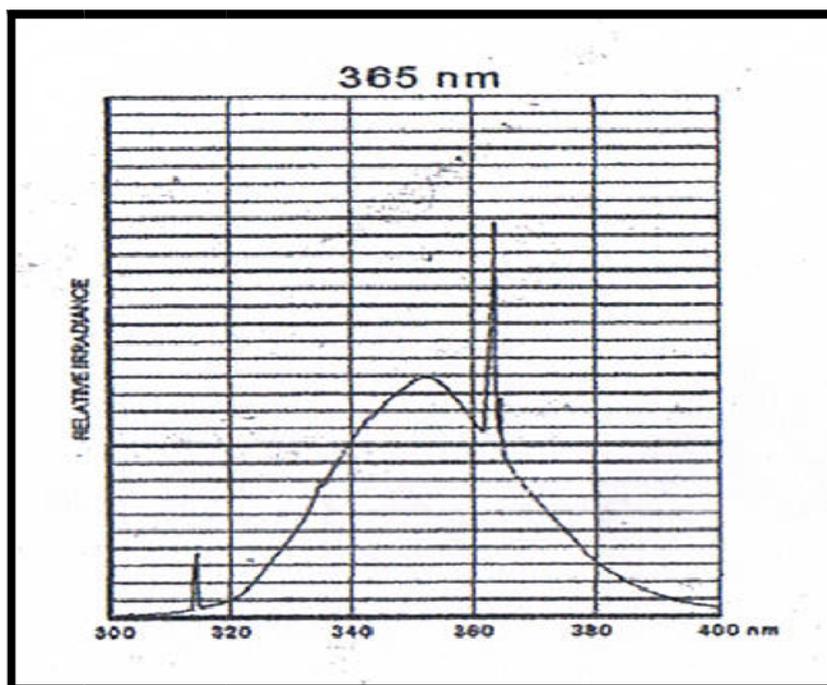


Figure II.19 : Spectre d'émission de la lampe VL-215.LC[80]

II.5.2 Domaine d'irradiation

Le domaine d'irradiation a été utilisé durant cette thèse : ultraviolet centré à 365nm.

II.5.3 Polluant

II.5.3.1 Le Bleu de Méthylène

Le bleu de méthylène est une molécule polycyclique qui contient des hétéroatomes d'azote et de soufre dans ces propriétés sont montré dans le Tableau 1

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène[81]

Nom	Structure chimique	Masse molaire	Solubilité
Bleu de méthylène		319.85 g/mol	élevée

✓ Spectre d'absorption

Le spectre d'absorption d'une solution aqueuse de BM (10 ppm) à pH initiales montré dans la **Figure II.20**. Dans la partie du visible, ce spectre présente une bande large avec un maximum situé à **654 nm** résultant de la transition $n \rightarrow \pi^*$ responsable de la coloration bleu de BM. **Nous avons utilisé cette longueur d'onde lors de cette étude**. En milieu acide ou basique, le spectre d'absorption de BM ne change pas. Il s'agit donc de la même espèce en solution.

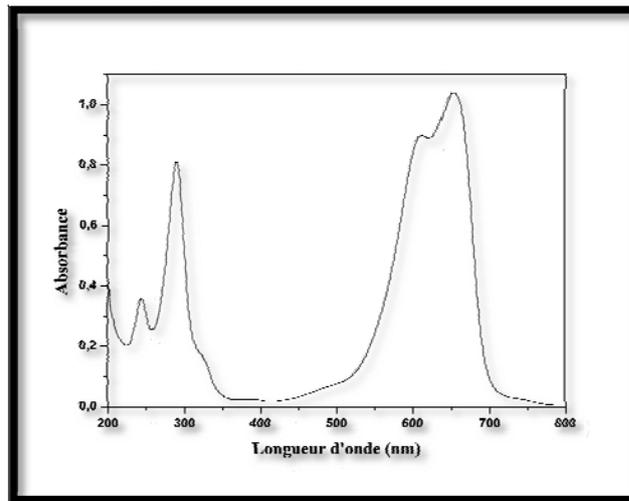


Figure II.20 : Spectre d'absorption UV-Vis du bleu de méthylène[82]

✓ Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage de BM (**Figure II-21**) correspond aux mesures des absorbances des concentrations utilisées (0-12 mg/l) enregistrées au maximum d'absorption de BM (654 nm). Le tracé expérimental permet le calcul direct du coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde maximal. La droite de la courbe est bien linéaire ($R^2 = 0,998$). Selon la loi de Beer-Lambert ; $DO = \epsilon.l.C$, la pente de la droite est égale à $\epsilon.l$. Etant donné que la concentration est en (mg/l), la valeur de ϵ est évaluée à $119,98 \text{ L.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Il s'agit du coefficient d'absorption spécifique. Le coefficient d'absorption molaire est égal à : $\epsilon_{\text{molaire}} = \epsilon_{\text{spécifique}} \times \text{Masse Molaire}$, on trouve la valeur de $38393,6 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

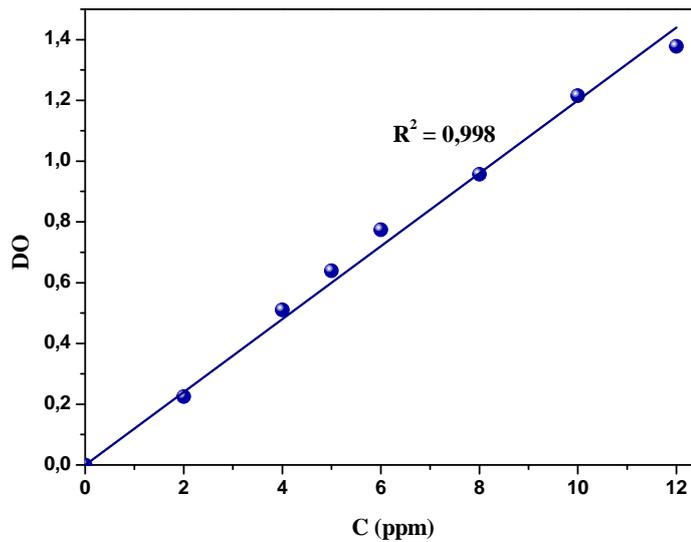


Figure II.21 : Courbe d'étalonnage spectrophotométrique de BM

a. Semi-conducteurs

Les semi-conducteurs utilisés dans notre étude sont :

- ✓ Les couches minces dioxyde d'étain SnO₂ pures.
- ✓ Les couches minces dioxyde d'étain SnO₂ dopées Sr (taux de dopage 8%).
- ✓ L'oxyde de titane Commerciale TiO₂ (P25) Degussa. Interchim, France

II.5.4 Methodes D'analyses

II.5.4.1 Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie est une technique analytique abondamment utilisée. Son utilisation s'avère être indispensable en photochimie pour connaître les zones d'absorption des molécules et ainsi irradier dans la zone approprié. Les mesures de l'absorption ont été effectuées par un spectrophotomètre UV-visible de type (UV-1800 SHIMADZU (mono faisceau) (**FigureII-22**); les mesures ont été réalisés dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1cm et effectuée par une Balayage entre 200 et 800 nm.



Figure II.22: Spectrophotomètre UV-visible

II.5.4.2 PH mètre

Les mesures du pH des différentes solutions de colorant ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire de type «Jenway 3505 ».



Figure II.23 : pH mètre Jenway 3505.

II.5.4.3 La centrifugeuse

La centrifugeuse est un appareil destiné à imprimé une accélération grâce à un mouvement de rotation à un mélange solide-liquide, le plus souvent le mélange est déposé dans un récipient perforé de multiples orifices, la taille de ceux-ci étant suffisamment grande pour laisser passer le liquide et assez petit pour empêcher le passage du solide. Dans cette étude, nous avons utilisé une centrifugeuse de type (sigma 1-1 Sk).



Figure II.24 : Centrifugeuse (Sigmal-1SK)

II.5.4.4 Dispositif d'irradiation a 365NM

L'irradiation a été effectuée en utilisant une lampe de type VL-215.LC. Nous avons mis nos échantillons dans des béchers en pyrex sous la lampe pour une meilleure exposition au rayonnement UV (**FigureII.23**). L'homogénéisation de la solution est assurée par agitation magnétique.

II.5.5 Protocole expérimentale

II.5.5.1 Préparation des solutions

Les solutions aqueuses du colorant BM étudié, ont été préparées par dissolution respective de son poudre dans l'eau distillée, cette démarche consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilution successive, une série des solutions de concentrations bien déterminées (2, 4, 6, 8, 10, 12 ppm), ces dernières seront par la suite analysées par spectrophotométrie UV-Visible pour tracer la courbe d'étalonnage.

II.5.5.2 Dégradation photocatalytique sous UV

Le mode opératoire comporte les étapes suivant:

- ✓ Préparation d'une solution de 5 ppm de BM dans le cas de photocatalyseur en poudre (TiO_2) et l'introduire dans un bécher en Pyrex de 50 mL, en revanche dans le cas des couches minces, nous avons travaillé à une concentration de 5 ppm de BM que nous avons introduit dans un bécher en Pyrex de 20 mL.

- ✓ Introduction du catalyseur approprié sous forme de poudre (1g/l) ou sous forme de couche mince dans le même bécher.

II.5.5.3 Dégradation photocatalytique sous rayonnement solaire

Les expériences sous irradiations solaires ont été réalisées dans des béchers en Pyrex de 20 mL dans le cas de SnO₂ couches minces. Les solutions de BM ont été exposées à la lumière solaire pendant une journée très ensoleillée. La moyenne de la température de la journée était 29 °C. La photolyse directe des solutions (en absence de photocatalyseur) a été faite en parallèle avec les expériences photocatalytiques afin d'évaluer la contribution de la photolyse directe sous la même intensité solaire. Nous avons utilisé des piluliers en verre pour les différents prélèvements, et nous avons analysé par spectrophotomètre UV-Visible.

II.6 Conclusion

Ce chapitre a porté essentiellement sur deux parties : Élaboration des couches minces de SnO₂ pures et dopées Sr par la méthode Sol-gel pour une technique de dépôt « Dip-Coating ». Pour la partie concernant l'application photocatalytique, nous exposons les propriétés physico-chimiques du colorant utilisé, à savoir, le bleu de méthylène (BM), ainsi que le dispositif expérimental, les démarches expérimentales et les techniques utilisées.

Ce chapitre présente les caractérisations physico-chimiques des matériaux synthétisés dans ce travail. Il est consacré aux propriétés structurales et optiques de dioxyde d'étain nanostructuré élaboré par la méthode Sol-gel et déposé sur un verre ordinaire par la technique Dip-Coating. Une première partie décrit l'étude des conditions optimales (température, durée de synthèse) pour fabriquer des couches minces de SnO₂ pure capable de dégrader une gamme de colorant avec un rendement photocatalytique observable. La seconde partie se concentre plus particulièrement sur l'effet de dopant choisi « Strontium » sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de dioxyde d'étain, étudiées dont le but d'accroître le rendement photocatalytique de nos couches.

III. Caractérisations Structurales

III.1. Caractérisation par DRX

III.1.1. But de la caractérisation par DRX

La diffraction des rayons X permet d'identifier des phases cristallines des matériaux ainsi que de suivre l'évolution de leur phases selon certaines conditions expérimentales telles que la température et le temps de recuit, la pression, la composition, les défauts, ect. Cette technique permet aussi de déterminer la taille, la cristallinité des cristallites et les paramètres de maille du réseau.

III.1.2. Principe de la DRX

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse qualitative et quantitative d'échantillons cristallins. Elle est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des irradiations de courte longueur d'onde.

Le principe repose sur la diffraction des RX monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (**Figure III-1**). La diffraction aura seulement lieu dans les matériaux cristallisés et la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d(hkl) \sin \theta = n\lambda \dots\dots (Eq.III.1)$$

Avec :

$d(hkl)$: Distance entre les plan atomiques interarticulaire

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface des matériaux étudiés

n : Ordre de la réflexion

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayon X

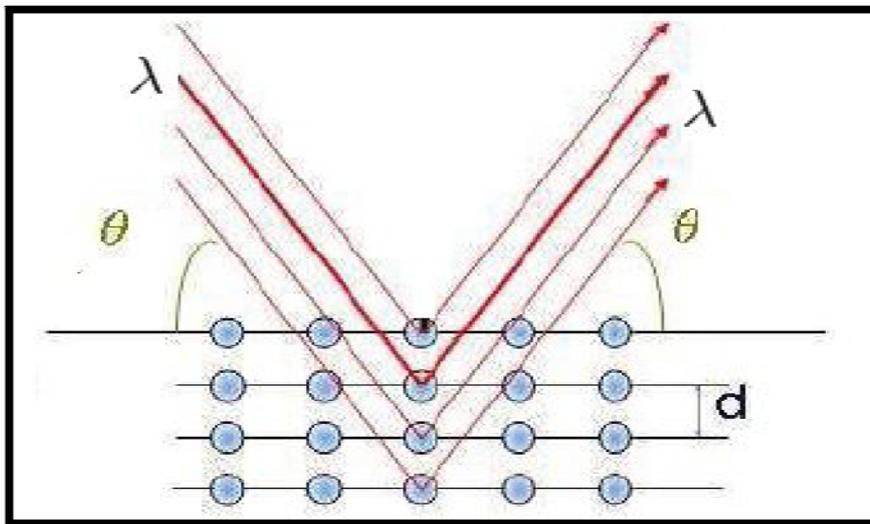


Figure III.1. Schéma de la loi de Bragg [83]

Le diffractomètre est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau incident. Les positions angulaires et les intensités des raies de diffractions X de la plus part des matériaux connu ont été étudiés et répertoriés dans des bases de données. La comparaison d'un diffractomètre expérimental avec ces données permet de définir la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Dans le cadre de notre la présente étude, le diffractomètre utilisé est de la marque **X'pert PRO PANalytical**. Les rayons - X ont été produits à partir d'une source d'irradiation CuK α ayant une longueur d'onde égale à ($\lambda = 1.540\ 59\ \text{\AA}$), en appliquant sur la cathode une tension d'accélération de 40 KV et un courant 30 mA.

III.1.3. Caractérisation des couches minces de SnO₂ pure par DRX

Objectif de la caractérisation

- ✓ Vérifier la formation de la phase SnO₂ pure lors de traitement thermique.
- ✓ Déterminer les conditions optimales de dépôt (température et temps de recuit) permettant d'obtenir des couches minces de bonne qualité pour une application photocatalytique.

Plus concrètement, nous cherchons à déterminer les conditions de dépôt permettant d'obtenir des couches comportant la phase SnO₂ pure. Ces résultats constitueront la ligne de référence pour les études de dopage dans les paragraphes qui suit. En effet il est important de connaître le comportement de ces couches sans dopage obtenues dans les mêmes conditions de dépôt, afin de réaliser une étude comparative des propriétés structurales et fonctionnelle.

- *Série N°1 : Influence de la température de recuit.*

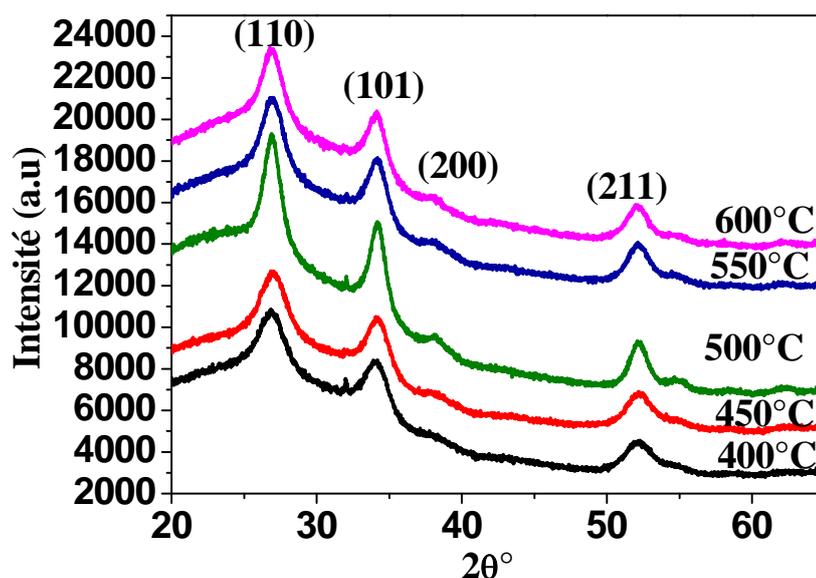


Figure III.2 Spectre de diffraction de rayons X des couches minces de SnO₂ pure

Chapitre III : Caractérisation structurale et optique des couches minces de SnO₂ et Sr /SnO₂

Pour différentes températures de recuit, le dépôt d'une couche mince ne peut être réussi que si on arrive, à partir d'une solution donnée, non seulement à faire adhérer les particules de matériau déposées avec le substrat mais surtout à faire apparaître la structure désirée, grâce à un choix judicieux de la température de recuit, qui est en fait la température de recristallisation. La **Figure III-2** montre le spectre de diffraction des rayons X obtenus à différentes températures de recuit pour de 2θ allant de 20°C jusqu'à 65°C. La caractérisation structurale par DRX indique la formation polycristalline, de la phase rutile tétragonale de SnO₂ à partir de 400°C ayant les plans de diffraction suivants (110), (101), (200), (211) selon (**JCPDS Data card N°41-1445**). L'intensité des pics de diffraction augmente à mesure que la température augmente. Les pics sont de plus en plus définis et fins par l'effet de la température de recuit jusqu'à 500°C. Ces résultats traduisent une augmentation de la cristallinité des couches minces de SnO₂ et la taille des grains. La qualité cristalline des couches minces s'améliore généralement avec l'augmentation de la température de recuit [84], certains chercheurs expliquent cela comme suit : Lorsque la température de recuit augmente, les atomes ont suffisamment d'énergie pour diffuser et occuper une position normale dans le réseau, ce qui a pour conséquence une augmentation de la cristallinité et de la taille des grains qui composent la couche.

À partir de 550°C, on observe que l'intensité des pics de diffraction diminue avec la température de recuit cela peut être expliqué par une destruction de la microstructure des couches de SnO₂ qui conduit à une dégradation dans la cristallinité de ces couches. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par Sang-Min Lee et al. Au-delà de 600°C les substrats de verre diffusent ce qui détruit les couches minces de SnO₂. On peut noter par ailleurs que la température de recuit 500°C conduit à une bien meilleure cristallinité des couches minces de SnO₂ pure pour notre étude (dans les conditions d'élaboration).

- *Série N°2 : Influence du temps de recuit.*

Dans cette série la température de recuit est fixée à 500°C et on a varié que le temps de recuit par un pas demi-heure.

La **Figure III-3** montre la diffraction des rayons X des couches minces de SnO₂ pure en fonction du temps de recuit.

Le spectre montre également la structure rutile du SnO₂ bien définie pour laquelle l'intensité des pics de diffraction devient de plus en plus importante lorsque le temps de recuit augmente suite à l'amélioration de la qualité cristalline des couches. Deux heures est un temps suffisant pour qui nous donne des couches transparente et dans une bonne qualité cristalline ceci est confirmé par l'image SEM (**Figure III-4**).

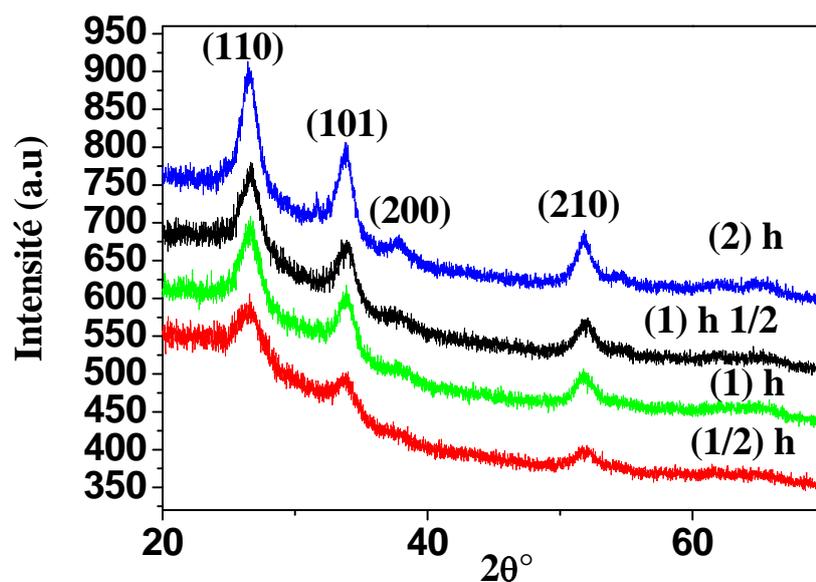


Figure III.3 Spectre de diffraction de rayons X des couches minces de SnO₂ pure en fonction de temps de recuit.

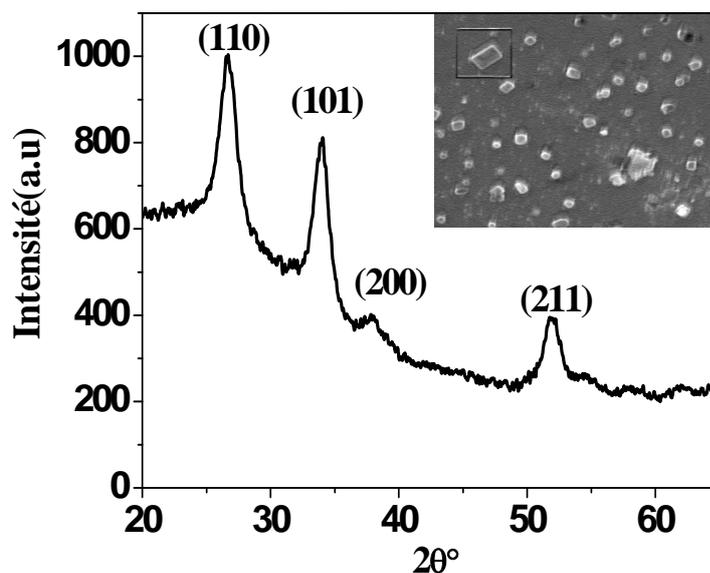


Figure III.4 Spectre de diffraction de rayons X des couches mince de SnO₂ pure traitées à 500°C pendant 2heurs par la méthode Sol-gel.

- *La caractérisation par DRX pour les couches minces de SnO₂ pure nous a confirmé que les conditions optimales pour élaborer des couches minces de SnO₂ de bonne qualité par la méthode Sol-gel déposer par la technique dip-coating sur un verre ordinaire est 500°C pendant 2heurs.*

❖ **Détermination des propriétés structurales de SnO₂ pur traité à 500°C pendant 2heurs**

- **Estimation de la taille des cristallites de SnO₂**

La diffraction des rayons X permet la détermination de la taille des cristallites à partir de l'équation de Deby- Scherrer [85] :

Chapitre III : Caractérisation structurale et optique des couches minces de SnO₂ et Sr /SnO₂

$$(D_{nm}) = 0.9\lambda/\beta_{(hkl)} \cos \theta \quad (\text{Eq. III.2})$$

D_{nm} : la taille des cristallites.

λ : la longueur d'onde des rayons X utilisés.

$\beta_{(hkl)}$: la largeur à mi-hauteur mesurée pour chaque pic de diffraction (hkl).

θ : l'angle de diffraction de Bragg de chaque pic de diffraction.

▪ **Estimation des paramètres de maille de SnO₂**

Les paramètres de maille (a,c) de SnO₂ pure est estimé en utilisant la relation suivante[59] :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Eq.III.3})$$

Tableau III.1. La taille des cristallites et les paramètres de maille de SnO₂ pure

2θ°	FWHM(°)	Plan (hkl)	D (nm)	Paramètres de maille
26.50	0.120	(110)	7.61	(a = b) =4.788
34.60	0.234	(101)	5.65	
54.30	0.345	(211)	3.42	C = 3.187

Le Tableau III.1 montre que la taille des cristallites de SnO₂ pure traité à 500°C pendant 2heurs est nanométrique et que les paramètres de maille est en accord avec la fiche (JCPDS Data card N°41-1445).

III.1.4. Caractérisation des couches minces de dioxyde d'étain dopé de Strontium

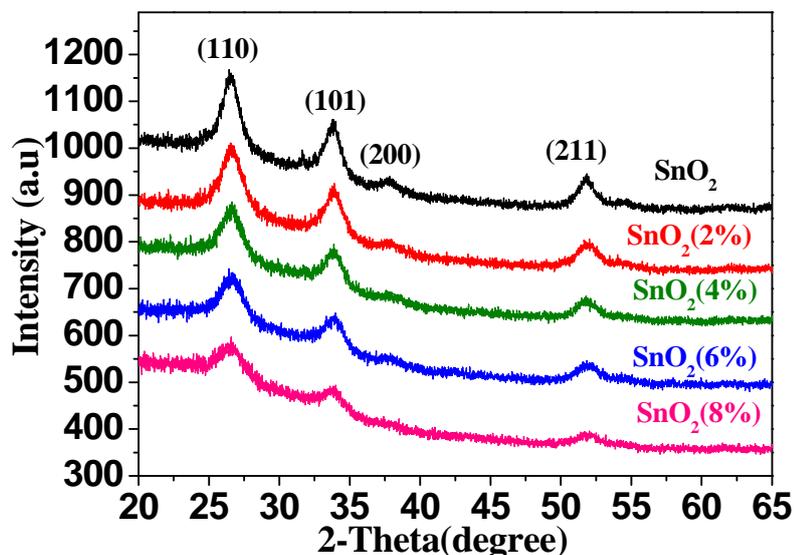


Figure III.5 Spectre de diffraction des rayons X de SnO₂ pure et SnO₂ dopé (2%,4%,6%,8%) Sr à 500°C pendant 2h

Nous rapportons sur la **Figure III-5** les spectres de diffraction des rayons X à différentes concentrations du strontium (2%,4%,6%,8% At.) recuit à 500°C pendant 2heurs. Tous les pics de diffractions correspond aux plans (110), (101), (211) de la phase rutile tétragonale de SnO₂ selon (JCPDS Data card N°41-1445). Par ailleurs, aucune trace de la phase de strontium n'a été observée, suggérant que l'incorporation d'ions Sr²⁺ dans le réseau cristallin de SnO₂ n'a pas affecté à la structure cristalline de la couche. L'intensité des pics de diffraction des rayons X diminue en fonction de l'accroissement de la teneur en strontium, cette diminution peut être expliquée par l'incorporation des ions de Sr²⁺ dans les sites substitutionnels du réseau de SnO₂. Ce qui suggère que l'incorporation substitutionnelle de l'ion Sr²⁺ dans les sites de Sn⁴⁺ a lieu dans ces conditions de croissance. Comme le rayon de (Sr²⁺= 1.26Å) est plus grand que le rayon de celui de (Sn⁴⁺= 0.71Å), la substitution de Sn⁴⁺ par Sr²⁺ créer une contrainte dans le réseau cristallin qui empêche la croissance des cristallites de SnO₂, ceci conduit à une détérioration dans la qualité cristalline des couches minces de SnO₂ dopées.

❖ Détermination des propriétés structurales de SnO₂ pur et dopé de strontium traité à 500°C pendant 2heurs

L'effet de la concentration de Strontium sur les propriétés structurales de SnO₂ a été étudié en analysant la taille des cristallites, le taux de distorsion de réseau, la densité de dislocation et le nombre de mailles élémentaires. Les valeurs obtenues ont été estimées par rapport au pic le plus intense de SnO₂ (1 1 0).

La taille moyenne des cristallites D_{nm} et les paramètres de mailles (a,c) ont été estimée en employant les équations suivantes (**Equation III.1 et III.2**).

Le taux de distorsion de réseau « ϵ » est calculé à partir de la relation suivante [60] :

$$\beta^2 \cos^2 \theta = \frac{4\lambda^2}{\pi^2 D^2} + 32 \langle \epsilon^2 \rangle \sin^2 \theta \quad (\text{Eq. III. 4})$$

D_{nm} : la taille des cristallites.

λ : la longueur d'onde des rayons X utilisés.

$\beta_{(hkl)}$: la largeur à mi-hauteur (FWHM) mesurée pour chaque pic de diffraction (hkl).

ϵ : le taux de distorsion de réseau.

La densité de dislocation (δ) et le nombre de mailles (n) élémentaire sont estimés partir de ces deux relations :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{Eq.III.5})$$

D_{nm} : La taille des cristallites.

Chapitre III : Caractérisation structurale et optique des couches minces de SnO₂ et Sr /SnO₂

Les paramètres structuraux calculés sont représentés dans le Tableau III.2 suivant.

Tableau III.2 : Propriétés structurales des couches minces de SnO₂ pure et dopé de Strontium

Echantillons		SnO ₂	SnO ₂ (2%)	SnO ₂ (4%)	SnO ₂ (6%)	SnO ₂ (8%)
2θ (Deg)		26.50	26.52	26.78	26.35	26.36
Paramètres de maille	a (Å)	4.788	4.772	4.755	4.721	4.703
	c (Å)	3.187	3.153	3.170	3.181	3.238
Unité de maille de volume (V = a²c) (Å)³		73.06	71.80	71.67	70.89	71.62
La taille des cristallites (nm)		7.61	6.39	6.16	4.53	3.80
Le taux de distorsion (ε)		0.0281	0.0334	0.0344	0.0475	0.0566
La densité de dislocation (lines /m²) × 10¹⁶		1.72	2.44	2.63	4.85	6.92
Surface spécifique (m²/g)		113.44	135.10	140.14	190.57	226.59

Les résultats montrent que le taux de distorsion du réseau augmente en fonction du dopage (Sr) (Tableau III.2), ce qui confirme une détérioration dans la qualité cristalline des couches minces de SnO₂ dopé. Cette détérioration dans les couches dopées ça se voit clairement dans la (**Figure III.5**) par la diminution de l'intensité de tous les pics dopés. Nos résultats obtenue est en accord avec plusieurs recherche scientifique qui montrent que la diminution dans la taille des cristallites avec l'augmentation dans le taux de distorsion conduit à une augmentent dans le nombre de défauts dans le réseau cristallin tels que : les joints de grains, les micro-contraintes et les dislocations [61]. Ce qui justifiée en calculant la densité de dislocations (δ) (Tableau III.2).

III.2. Caractérisation par spectroscopie Raman

III.2.1. Le but de la caractérisation par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une bonne technique d'analyse quantitative des matériaux organique ou inorganique, elle nous permet de déterminer la structure chimique et de caractériser les phases présentes dans un matériau. Elle permet de caractériser aussi la taille des nanoparticules. Ce qui rendrait une technique complémentaire à la diffraction des rayons X.

III.2.2. Le principe de la spectroscopie Raman

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence ν_0 , est focalisé sur l'échantillon à analyser.

Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée de sorte que :

- Une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence ν_0 que l'irradiation incidente, et dans ce cas on parle de diffusion élastique ou diffusion Rayleigh, une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence. Celle est déterminée comme la diffusion inélastique ou la diffusion Raman et représente environ 1 photon Raman pour 10^8 photons incidents (en ordre de grandeur).

La **Figure III-6** ci-dessus illustre les mécanismes de Rayleigh et Raman. Si la fréquence $\nu_0 - \nu$ du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident ν_0 , il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule et on parle de raie Stokes. Si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence $\nu_0 + \nu$, il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule, ce qui correspond à la raie anti-Stokes [62].

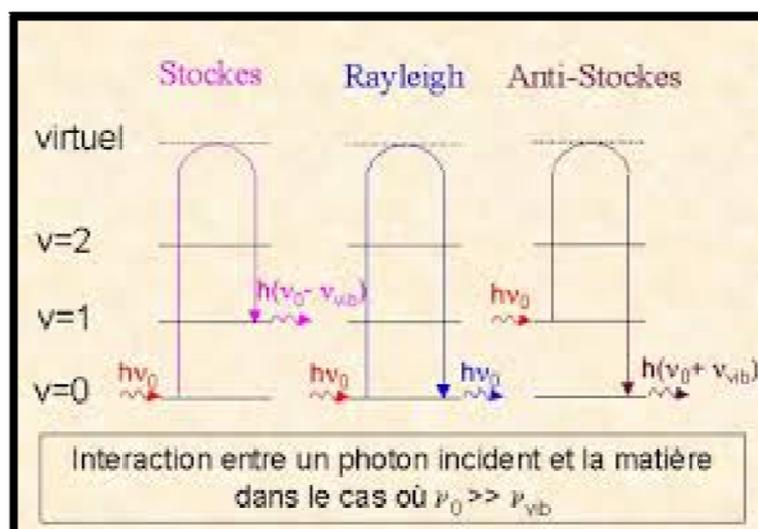


Figure III.6 : Les mécanismes de Rayleigh et Raman

Dans le cadre de notre la présente étude, la spectroscopie Raman utilisé est de la marque **RENISHAW 1000 micro-Raman spectromètre**, elle été produit à partir d'une source de laser (He-Ne) ayant une longueur d'onde égale à 633 nm.

III.2.3. Caractérisation des couches minces de SnO₂ pure et dopé Strontium par la spectroscopie Raman

Les spectres Raman de SnO₂ et SnO₂ dopé Sr (2, 4, 6,8 at. %) sont représentés sur La **Figure III.7**. La cellule unité du SnO₂ rutile tétragonale contient deux étain et quatre oxygène et appartient au groupe d'espace D¹⁴_{4h}(P_{42/mmm}) qui donne des modes de vibrations optiques suivante[63] :

$$A_{1g} + A_{2g} + 2 A_{2u} + B_{1g} + B_{2g} + 2 B_u + E_g + E_u \text{ (Eq .III.6)}$$

Nous avons obtenus trois pics pour SnO₂ (**Figure III-7**) à 476, 632, and 772 cm⁻¹ attribués aux modes E_g, A_{1g} et B_{2g}, ces résultats étant en bon accord avec la littérature [64]. Les modes A_{1g} (632 cm⁻¹) et B_{2g} (772 cm⁻¹) correspondent aux vibrations d'expansion et de contraction des liaisons Sn-O, tandis que le mode E_g (476cm⁻¹) correspond aux modes à la vibration des ions oxygène. Si l'on compare, les spectres Raman de SnO₂ et SnO₂ dopés avec différentes concentration de Strontium, nous pouvons observer que le pic le plus intense correspond 632 cm⁻¹ attribué au mode A_{1g} devient petit, large et l'égerment déplacé vers les grandes fréquences quand le pourcentage de Strontium augmente, qui est peut être attribuée à très légère diminution de la taille des particules. Ce phénomène est généralement observer dans

les nanomatériaux, c'est un résultat de l'effet du confinement de phonon qui relie le déplacement et l'élargissement de ces bandes à la taille des cristaux. Deux autres pics Raman à 574 cm⁻¹ et 309 cm⁻¹ ont été observés. Ces pics Raman sont inactifs, ils deviennent actifs en raison de la perte de la périodicité à long terme dans les nanocristaux, ce qui a conduit à un désordre en surface de la couche SnO₂. Il est intéressant de noter que la substitution des ions Sn⁴⁺ par des ions Sr²⁺ dans le réseau SnO₂ peut avoir causé des changements local conduit à une augmentation des défauts dans le réseau cristallin de SnO₂, ce qui entraîne une distorsion du réseau et une réduction de la symétrie spatiale du réseau.

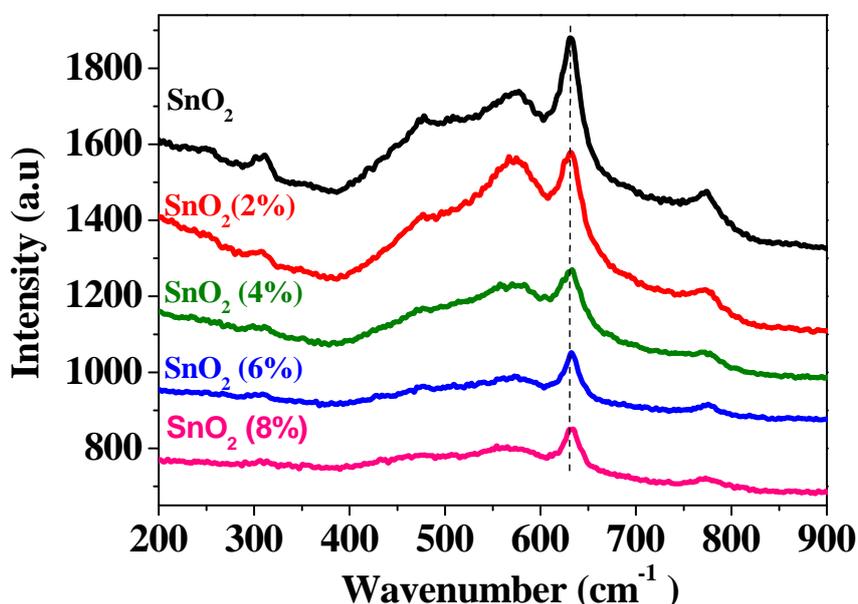


Figure III.7 Spectre Raman des couches minces de SnO₂ pure et dopé de Strontium à différentes concentrations (2%,4%,6%,8% At.)

III.2 Caractérisation optique

III.2.1 Caractérisation par Spectroscopie UV-Visible

III.2.1.1 But de la caractérisation par Spectroscopie UV-Visible

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elle présente l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques.

Elles exigent seulement un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde à explorer. On peut distinguer deux types de méthodes optiques [65] :

- ✓ Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que :
Les mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction.
- ✓ les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que la photo luminescence et la cathode-luminescence.

III.2.1.1.3 Principe de la Spectroscopie UV-Visible La spectrophotométrie UV-visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse très précise et simple à mettre en œuvre. Elle repose sur l'excitation des substances (minérales ou organiques) par une onde électromagnétique qui provoque une perturbation dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules laquelle se traduit par la transition des électrons vers des états électroniques supérieures. Ces transitions se font dans le domaine du visible (350 à 800 nm) et de l'ultraviolet (190 à 350nm). A partir des spectres UV-visible il est possible de déterminer le seuil d'absorption optique des échantillons et de mettre en évidence la présence éventuelle des pics excitoniques et de faire apparaître les bandes d'absorptions et les domaines de transparence des matériaux étudiés. De plus elle permet d'estimer la taille des cristallites des nano-cristaux en se basant sur l'approximation de la masse effective.

Le principe de cette méthode est basé sur quatre éléments essentiels (**Figure III-8**) :

- Une source de rayonnement qui est constituée en général par deux lampes, l'une à décharge (deutérium) pour émettre dans l'ultraviolet (190-350nm) et l'autre à filament de tungstène pour le domaine visible (350-800nm).
- Un monochromateur qui transforme la lumière de la source (poly-chromatique) en un faisceau monochromatique à l'aide de lentilles convergentes.
- Une chambre noire qui contient l'échantillon à caractériser et la référence.
- Un détecteur (photodiode et photomultiplicateur).

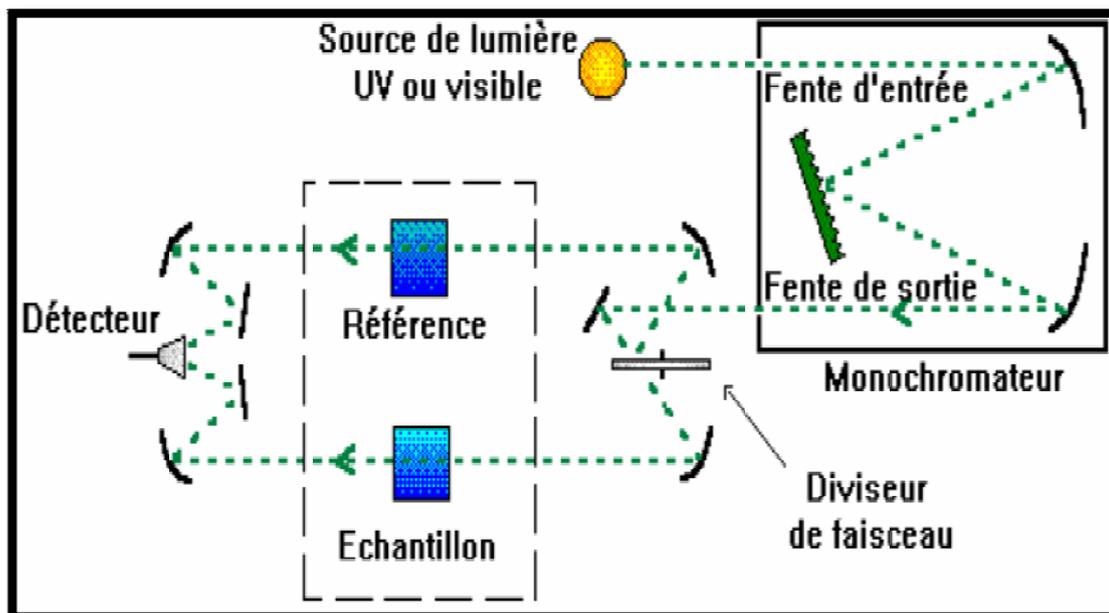


Figure III.8 Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau

Les mesures d'absorption optique effectuées sur nos échantillons ont été réalisées à température ambiante en utilisant un spectrophotomètre du type UV-1800SHIMADZU (FigureIII-9), dont la gamme spectrale s'étend de 190 à 3200nm.

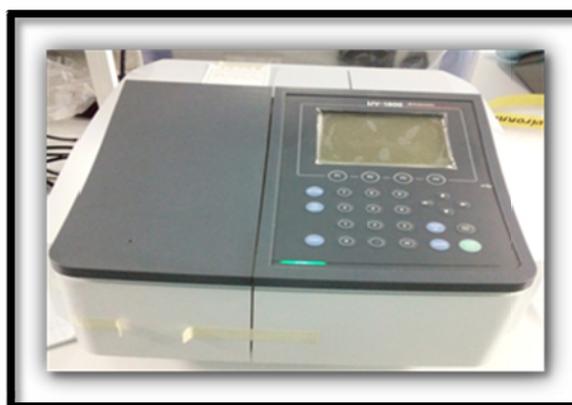


Figure III.9 Spectrophotomètre UV-Visible

III.2.11.4 Caractérisation des couches minces de SnO₂ par UV-Visible

Objectif de la caractérisation

Dans notre travail, on a utilisé la Spectroscopie UV-Visible pour voir l'effet du dopant choisi « Strontium » sur les propriétés optiques des couches minces de SnO₂, préparées par la voie sol-gel et déposées par la technique Dip-coating sur un verre ordinaire et plus précisément c'est voir le déplacement de la valeur du gap optique des couches minces de SnO₂ dopées de Strontium dans le spectre UV-Visible puisque selon ce déplacement on peut savoir la qualité de la couche préparée dans le domaine photocatalytique.

III.1.3.1 Caractérisation par UV-Visible des couches minces de SnO₂ pure et dopé de Strontium

Nous avons regroupé sur la **Figure III-10** les spectres de transmission optique des films SnO₂ élaborés avec différents taux de dopage en Sr. Les mesures ont été effectuées dans le domaine UV-Visible, correspondant à la gamme de longueurs d'ondes : 200-800 nm. Comme on peut le voir sur cette figure la présence d'une région de forte transparence située entre 400 et 800 nm, la valeur de la transmittance est de l'ordre de 75% à 90% dans le visible avec une valeur minimale obtenue à 15%. Dans cette gamme de longueur d'onde, nous avons observé également des franges d'interférences. Ces franges sont dues aux réflexions multiples sur les deux interfaces du film. Ce qui indique que les films préparés dans ces conditions sont lisses et uniformes [66]. Pour voir l'effet du dopage sur la transmittance, les spectres de transmittance des couches minces de SnO₂ dopées Strontium ont permis de constater que les couches sont transparentes et présentent un shift vers les grandes longueurs d'ondes, comme le montre l'insert de la **Figure III-10**.

Chapitre III : Caractérisation structurale et optique des couches minces de SnO₂ et Sr /SnO₂

Pour mieux voir ce comportement nous avons déduit le gap optique de nos films, Ce dernier est estimé à partir de la relation de Tauc [67] :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{Eq. III.7}$$

Où :

α : Le coefficient d'absorption (dépendent de la longueur d'onde)

A : constante

h: La constante de Plank

ν : La fréquence d'absorption

$n = 1/2$: pour les semi-conducteur à bande gap direct

E_g : Energie de gap en (eV)

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E=h\nu$ et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses. L'évaluation du gap optique de nos films en fonction de dopage est rapportée sur la figure (inséré **La Figure-10**). Comme on peut le constater, le gap des films diminue avec l'augmentation de dopage de 3.86 eV pour SnO₂ pur jusqu'à 3.76 eV pour SnO₂ dopé à 8% Sr (Tableau 2). Cette diminution du gap avec le taux de dopage est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté (dopage) qui à conduit à la création des nouveau bande à l'intérieur de la bande interdite de SnO₂. Ces facteurs pourraient également augmenter le taux de séparation du photo-induit des électrons et des trous et d'améliorer l'activité photocatalytique du catalyseur SnO₂.

Tableau III.3 : Gap optique des couches minces de SnO₂ pure et dopé de Strontium

Echantillons	SnO ₂	SnO ₂ /2%	SnO ₂ /4%	SnO ₂ /6%	SnO ₂ /8%
Gap Optique (eV)	3.86	3.84	3.80	3.78	3.76

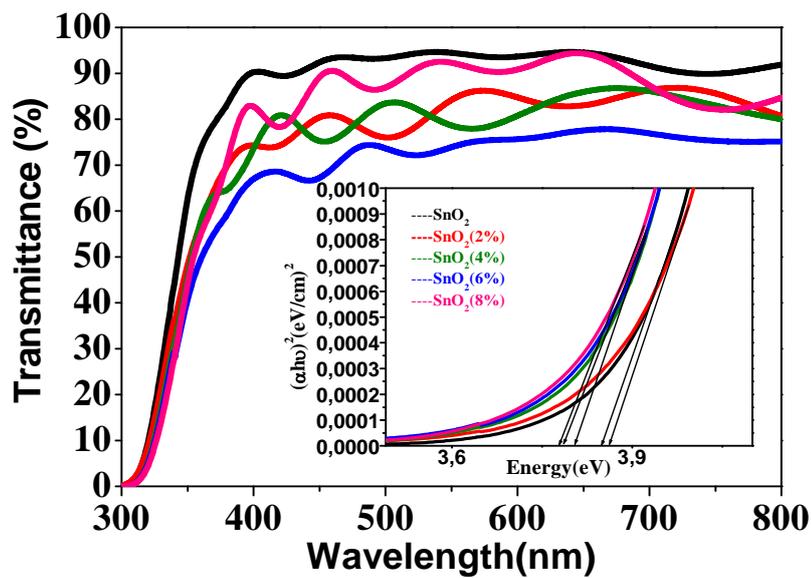


Figure III.10 Spectre de transmittance optique des couches minces de SnO₂ préparé à différentes dopage en Sr

III.3 Caractérisation morphologique

III.3.1 Caractérisation par AFM

III.3.1.1 But de la caractérisation par AFM

La microscopie à force atomique est devenue une référence pour étudier la topographie des surfaces des échantillons avec la possibilité d'obtenir une résolution à l'échelle atomique.

III.3.1.2 Principe de la caractérisation par AFM

Cette technique a pour élément de base une pointe souple dont l'extrémité a un rayon de courbure de quelques nanomètres. Cette pointe montée sur un levier est en « contact » avec l'échantillon. Le balayage sur le plan (x,y) ainsi que le changement de la position z sont réalisés par un dispositif piézo-électrique qui contrôle la position de l'échantillon, ce qui lui permet de se déplacer dans les trois directions de l'espace x,y,z, le tout avec une précision allant jusqu'à l'échelle atomique.

Le principe repose sur l'utilisation des différentes forces d'interaction entre les atomes de la pointe et les atomes de la surface de l'échantillon. Ces forces sont en fonction des paramètres physico-chimiques des matériaux, de leur environnement et de la distance pointe-échantillon. Leur variation engendre un mouvement de la pointe.

Ce mouvement est enregistré en utilisant un faisceau laser focalisé à l'extrémité du levier, à la verticale de la pointe, et réfléchi sur un photodétecteur (**Figure III-11**). Au cours de balayage, la force de contact est maintenue constante en réajustant continuellement la position Z de la pointe pour tenir compte des rugosités présentes à la surface de substrat, lorsque la pointe souple rencontre un obstacle, elle peut se plier et le laser change de position dans la photodiode. Au final, le fichier des positions z permet de reconstruire la topographie et donner des images de la surface des échantillons. Le traitement des images permet de calculer la rugosité des surfaces.

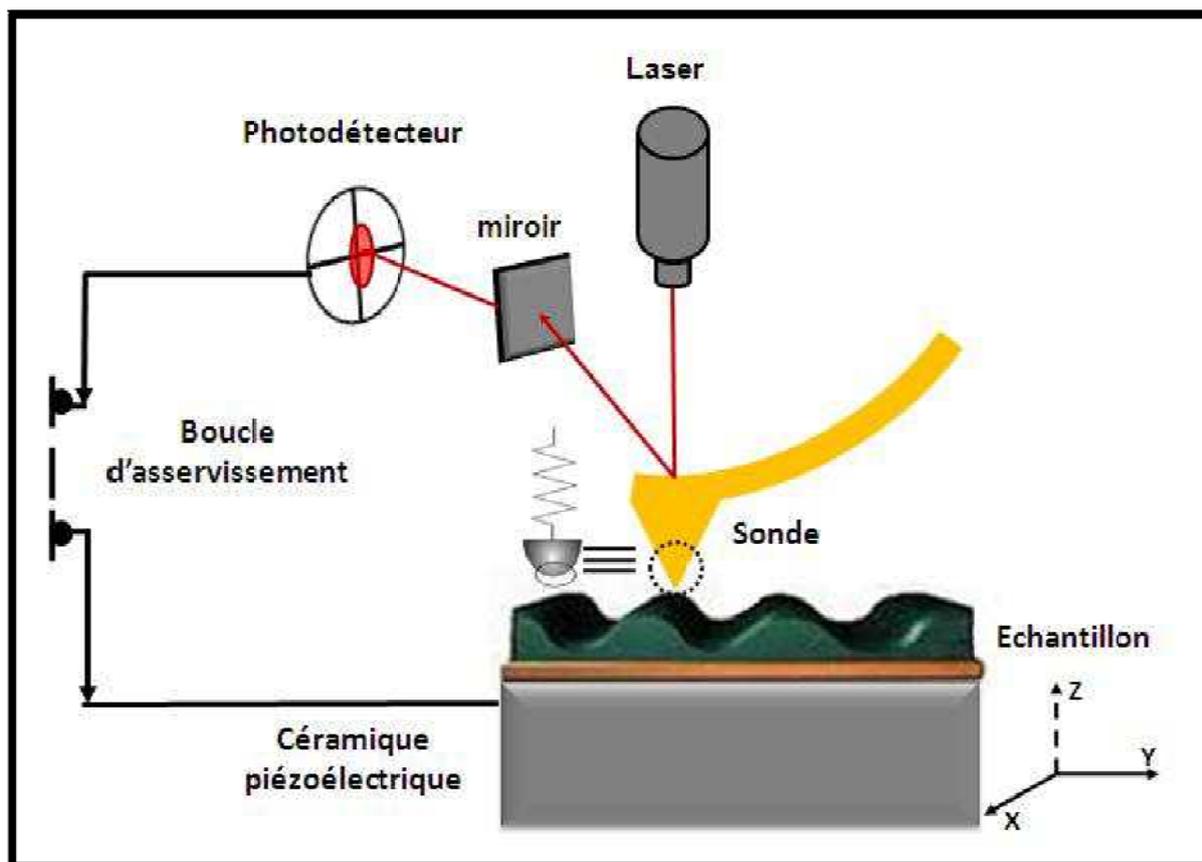


Figure III.11 Principe de fonctionnement d'un AFM

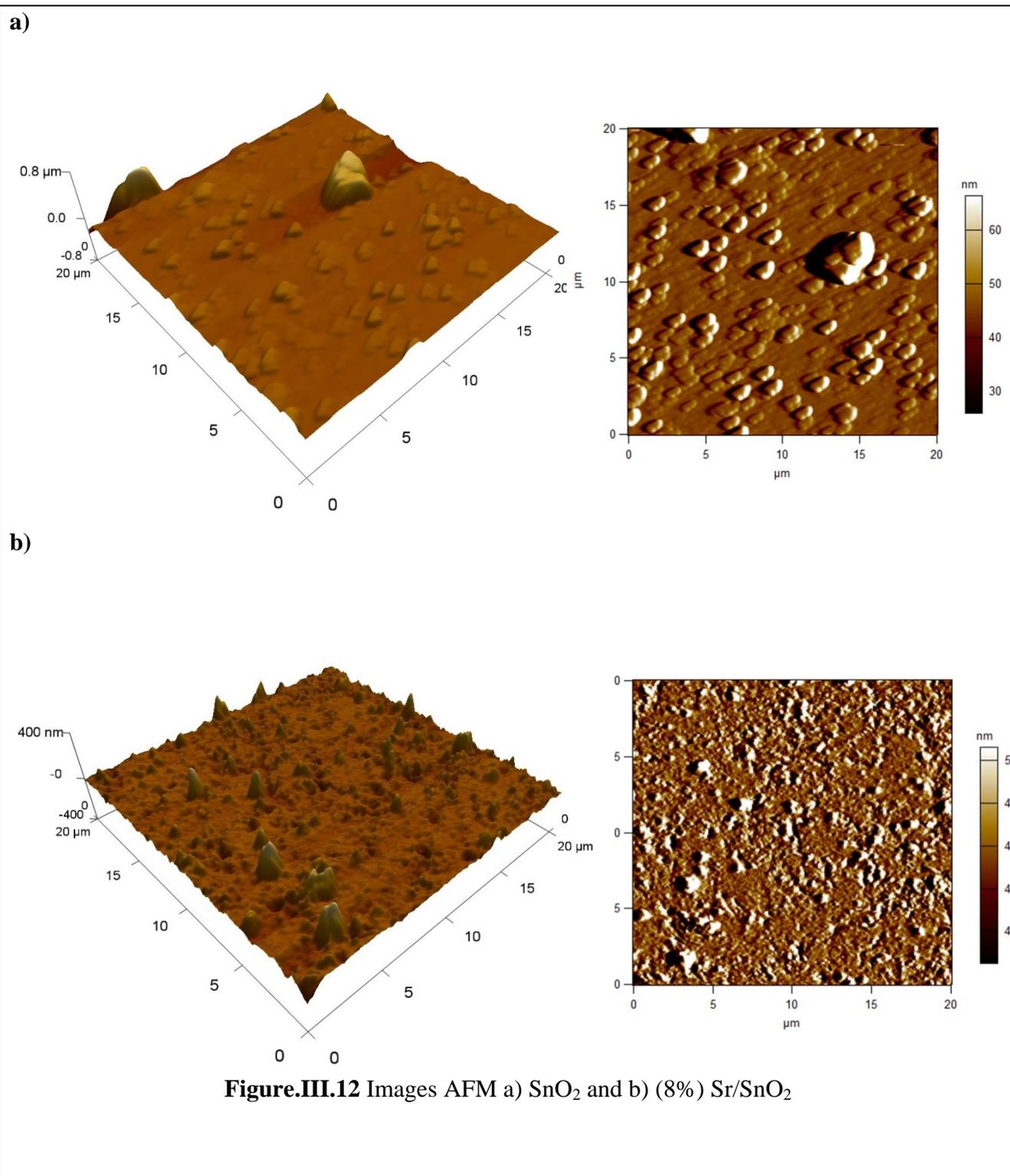
III.3.1. 3Caractérisations des couches minces SnO₂ pure et dopé Sr par AFM

La qualité des échantillons peut être caractérisée par l'observation de la morphologie de surface. L'AFM est une technique utile pour déterminer la morphologie de surface et estimer la taille des grains et la rugosité de surface des échantillons. Les **Figures III. 12(a)et III.12(b)** montrent les deux images AFM (2D) et tridimensionnelles (3D) des couches minces de SnO₂ non dopées et (8%) de Sr déposées sur des substrats de verre et recuites à 500 ° C pendant 2 heures. On observe que la morphologie de surface des films dépend de la concentration de dopage Sr. Dans le film de SnO₂ pure, les grains possèdent des formes uniformes avec différentes tailles et des distributions inégales sur la surface. On voit que le mécanisme de croissance de ces grains consiste à s'agréger les uns avec les autres pour former des centres de nucléation. L'agrégation devient plus grande avec la présence des petits grains sur la surface, ce qui entraîne

Chapitre III : Caractérisation structurale et optique des couches minces de SnO₂ et Sr /SnO₂

l'augmentation de la taille des grains qui forment une forme de montagne (la **Figure III-12a (3D)**). D'autre part, la présence d'un dopant dans le film de SnO₂ (**Figure III-12b**) empêche l'agglomération de ces grains, ils apparaissent donc plus petits et plus denses sur la surface (20 μm x 20 μm). Par rapport au film non dopé. Nous observons également que l'irrégularité de la surface des couches minces de SnO₂ dopées au Sr (8%) provoque des sites de nucléation pour les pores et les fissures. La taille de grain estimée par l'AFM montre une réduction (6.037 ± 1.820) nm pour SnO₂ à (4.960 ± 0.08) nm pour (8%) couches minces de SnO₂ dopées Sr, les résultats obtenus étaient en accord avec les résultats XRD (Tableau 1).

Dans une analyse quantitative des images AFM, il est connu que le carré moyen (RMS) a été utilisé pour décrire la morphologie de surface. Dans **la Figure. III 12-(a)et III-12(b)** La rugosité (RMS) diminue légèrement. Il commence avec (2.513 ± 0.596) nm pour les films minces pures et se termine avec (2.362 ± 0.298) nm pour les films minces dopés Sr (8%), la diminution des valeurs de (RMS) peut être due à la diminution dans la taille des cristallites et augmentation des défauts d'empilement. La réduction de la rugosité de surface et de la granulométrie des couches minces de SnO₂ dopées au Sr (8%) avec l'existence d'un certain nombre de pores et de fissures les rend plus adaptées aux applications photocatalytiques.



III.4 Conclusion

Le présent chapitre rassemble les caractérisations physico-chimiques des matériaux préparés de dioxyde d'étain pur et dopé de Strontium.

L'analyse par DRX de SnO₂ nanostructuré, déposé sur un verre ordinaire par la technique Dip-coating à 500°C pendant 2h, a révélé la présence de la phase rutile dans les films. L'augmentation de la concentration en strontium dans la matrice de SnO₂ diminue le degré de cristallinité, et conduit au désordre dans les films de SnO₂, confirmé par les spectres Raman.

La caractérisation des échantillons par la spectroscopie UV-visible montre que l'ajout de strontium peut améliorer le gap optique des couches de SnO₂ vers les grandes longueurs d'ondes. Ce facteur peut également augmenter le taux de séparation des électrons et des trous photo-induits et améliorer l'activité photocatalytique du catalyseur SnO₂.

Dans une analyse quantitative des images AFM. La diminution des valeurs de (RMS) peut être due à la diminution dans la taille des cristallites et augmentation des défauts d'empilement, cette réduction de la rugosité de surface et de la granulométrie des films minces de SnO₂ dopés au Sr (8%) avec l'existence d'un certain nombre de pores et de fissures les rendent plus adaptés aux applications photocatalytiques.

Selon ce que nous n'avons trouvé, nous avons pu sélectionner les meilleures concentrations du dopant, qui est le SnO₂ dopé (8%) Sr pour réaliser des applications photocatalytiques.

Dans ce chapitre, nous avons étudié la photodégradation sous irradiation UV et solaire d'un polluant organique ; le bleu de méthylène par des couches minces de dioxyde d'étain pures et dopées au Strontium (8%) élaborées par voie sol-gel, puis, nous avons comparé l'activité photocatalytique de SnO₂ (pure et dopé) avec celle du TiO₂ commerciale considéré parmi les meilleurs photocatalyseur dans le domaine de la dégradation des polluants organiques et le traitement des eaux en général afin de déterminer les performances des matériaux que nous avons développés.

Il est aussi important à signaler que nous avons établi l'étude photocatalytique de BM sur le choix du taux de dopage le plus probable qui pourrait donner la meilleure activité photocatalytique. Effectivement, en se basant sur l'étude précédente, les résultats ont montrés que le dopage à (8%) de Sr constitue la meilleure hypothèse pour mener notre étude photocatalytique.

Le choix du dopant, le taux de dopage ainsi que la technique du dopage, constituent donc des paramètres importants à prendre en considération dans l'étude photocatalytique de BM menée sous rayonnement solaire considéré comme une énergie inépuisable et saine ainsi qu'en UV.

V.1 Dégradation de BM sous irradiation UV en utilisant les couches minces SnO₂ pures et dopées au Strontium

Nous avons commencé par tester la photolyse directe de BM sous irradiation UV, puis nous avons suivi la disparition du même polluant en présence des couches minces SnO₂ pures et dopées de Sr (8%) traité thermiquement à 500°C pendant 2 heures. Afin de mieux comprendre les résultats obtenus, nous avons calculé le pourcentage de la photodégradation de BM par l'ensemble d'échantillons. Ce taux représente le rapport entre la quantité de réactif transformée et la quantité initiale, en utilisant l'équation suivante [68]:

$$\tau\% = \left[\frac{C_t - C_0}{C_0} \right] \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

C₀ : la concentration initiale du colorant

C_t : la concentration du colorant en solution à l'instant t

La Figure V.1 montre l'évolution de la concentration d'une solution aérée de BM (5ppm) à pH initial soumis à 365nm en absence et en présence des semi-conducteurs. La part de la photolyse directe de BM est quasi -négligeable (une disparition de moins de 5% au bout de 2h d'irradiation). Cette fois-ci, en présence des couches minces SnO₂ pures, On observe un abattement plutôt beaucoup plus important d'environ 13.90% après 2 heures d'irradiation. Il s'avère donc que le SnO₂ présente une activité photocatalytique, en revanche, cette activité reste moins forte par rapport à celle des couches minces SnO₂ dopées Sr (8%), qui présente un taux de disparition d'environ 37,90% du substrat pour le même temps d'irradiation.

Ceci revient à dire que le dopage a réussi a augmenté l'activité photocatalytique de SnO₂ d'environ 2,7 fois par rapport à l'échantillon pure.

Les tracés linéaires $\ln C/C_0$ en fonction du temps d'irradiation pour chaque échantillon (l'inséré de la **Figure V.1**) montrent des cinétique apparentes d'ordre 1 avec une constante de vitesse apparente de l'ordre de 0.00136 min^{-1} pour le SnO_2 pure et de 0.00497 min^{-1} dans le cas de SnO_2 dopé Sr. On peut donc constater clairement que l'ordre d'efficacité croissant du pouvoir photocatalytique des échantillons testés est le suivant : $\text{SnO}_2 \text{ pure} < \text{SnO}_2 \text{ dopé Sr (8\%)}$

→ Le dopage s'avère une technique très efficace pour améliorer le pouvoir photocatalytique des couches minces SnO_2

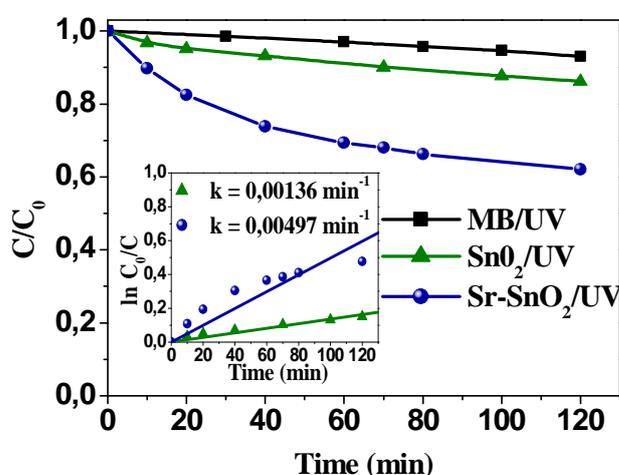


Figure V.1 : Cinétique de la dégradation photocatalytique de BM (5ppm) à 365 nm, pour les couches minces SnO_2 pures et SnO_2 dopées Sr (8%) sous irradiation UV.

L'évolution des spectres UV des solutions irradiées de BM (5 ppm) à 365 nm en présence de photocatalyseur SnO_2 dopé Sr (8%) en fonction du temps d'irradiation (**Figure V.2**) montrent essentiellement une diminution de la densité optique au maximum d'absorption de BM à 654 nm. Les images des échantillons de BM irradiés en présence du photocatalyseur pure et dopé au bout de 2 h montrent clairement la décoloration progressive du polluant par rapport à l'échantillon initial non-irradié (**Figure V.3**).

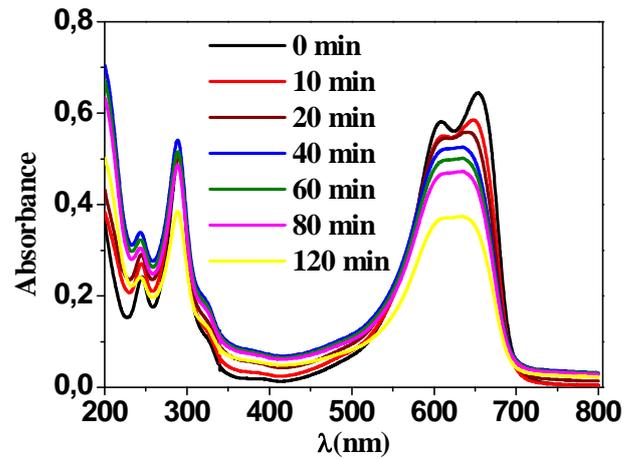


Figure V.2 : Évolution du spectre d'absorption de BM (5ppm) sous irradiation UV en présence de SnO₂ dopé Sr (8%)

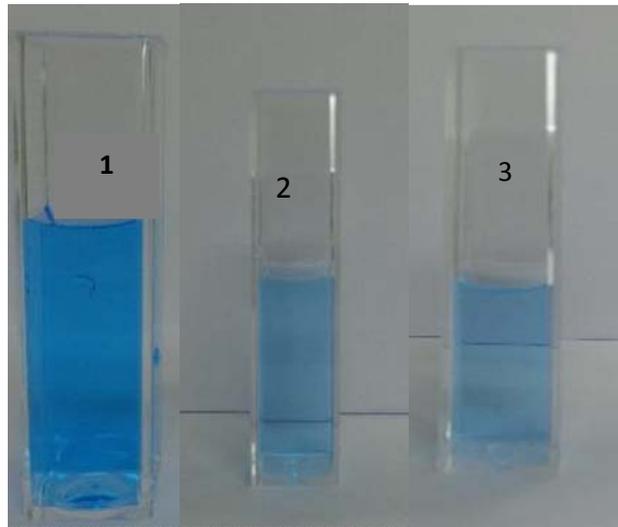
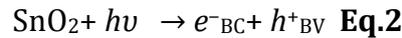
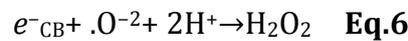
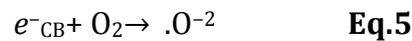
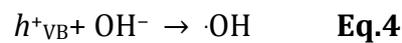


Figure V.3 : (1) : solution initiale de BM non irradié, (2) : BM/UV/couches minces de SnO₂ pures, (3) : BM/UV/SnO₂dopées au Sr (8%).

Le chemin réactionnel de la dégradation du bleu de méthylène (**BM**) en utilisant le semi-conducteur SnO₂ sous irradiation UV est le suivant :



La plupart des électrons et des trous photogénérés peuvent être transférés à la surface du cristal si la taille des particules est assez petite (7.61 nm pour le SnO₂ pure et 3.81nm pour une concentration de dopant de 8% de strontium) (Tableau 2 chapitre III), puis réagir avec H₂O et O₂ selon les équations suivantes :



Plusieurs facteurs influent sur l'activité photocatalytique des couches minces de SnO₂ pures et dopées, à savoir, la morphologie de la couche déposée sur les substrats de verre, l'épaisseur ainsi que la porosité de la couche. En outre, Il a été reporté que l'augmentation de la surface spécifique par la réduction de la taille des cristallites de SnO₂ permet également d'accroître l'efficacité de la photocatalyse [69], ce qui pourrait fournir des sites plus actifs pour les molécules de BM et favoriser par conséquent l'efficacité de la séparation des électrons-trous.

La surface spécifique des échantillons sont été obtenue en utilisant l'équation (7) [70]:

$$S = 6 / \rho D \quad (\text{Eq.7})$$

S : la surface spécifique des couches minces élaborées.

D : la taille moyenne des cristaux.

ρ : la densité du matériau.

L'augmentation de l'activité photocatalytique des couches minces SnO_2 dopées au Sr (8%) peut être due à l'augmentation du nombre de défauts cristallins. En d'autres termes, la distorsion du réseau (0,0566) et la densité de dislocations (6,92) par rapport aux échantillons non dopés ont entraîné une réduction de la taille des particules (3,81 nm). Ceci a conduit à une augmentation de la surface spécifique ($226,59 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, Tableau III.2), ce dernier paramètre contribue très favorablement dans la dégradation photocatalytique des polluants en général et celle de BM dans notre cas particulier.

Il est aussi à noter que le déplacement du gap optique des couches minces dopées vers les plus grandes longueurs d'ondes (Red Shift) conduit à une diminution de la recombinaison électron-trou, produisant ainsi une séparation plus efficace des paires photogénérées et prolongeant par conséquent la durée de vie des électrons et des trous à la surface des couches minces dopées de SnO_2 .

V.2 Dégradation de BM sous irradiation Solaire en utilisant les couches minces SnO_2 pures et dopées au Strontium

De la même manière qu'en UV, nous avons suivi la disparition de BM (5ppm) sous rayonnement solaire seule et en présence des couches minces pures de SnO_2 et dopées au Strontium (8%). La Figure V. 3 montre d'une part, que la photolyse de BM sous rayonnement solaire est de 13.90 % au bout de 2hd'irradiation, ce qui n'est pas négligeable. D'autre part, On voit clairement l'efficacité de l'activité photocatalytique de SnO_2 pure sous rayonnement solaire traduite par une disparition efficace du substrat d'environ 50,6 %au bout de 2 h d'irradiation. Pour ce même temps, une disparition encore plus meilleure et plus efficace d'environ 63.10 % a été constatée dans le cas de SnO_2 dopé. Le système conjugué rayonnement solaire/dopant a joué un rôle important et a réussi à augmenter l'activité photocatalytique du photocatalyseur dopé par rapport au non-dopé.

Cela est en accord avec les résultats obtenus par les tracés linéaires $\ln C/C_0$ en fonction du temps d'irradiation pour chaque échantillon (l'inséré de la Figure V. 3). La constante de vitesse de disparition apparente est de 0.00653 min^{-1} pour le SnO_2 pure et de 0.00905 min^{-1} pour le SnO_2 dopé Sr.

→ *la dégradation des polluants sous irradiation solaire est une nouvelle technique de dégradation de la matière organique qui est la « photocatalyse solaire », cette activité s'inscrit dans le cadre de développement durable utilisant le soleil comme source d'énergie renouvelable.*

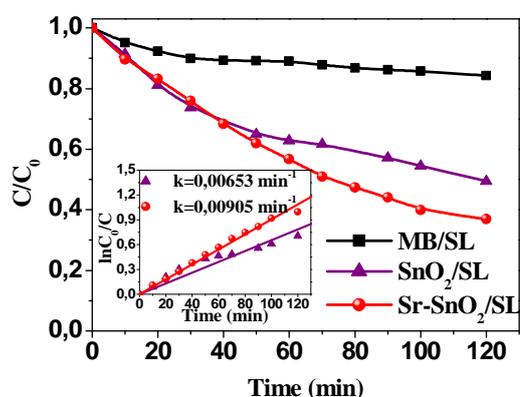


Figure V. 3 : Cinétique de la dégradation photocatalytique de BM (5ppm) à 365 nm, En présence de SnO_2 pure et dopé Sr sous irradiation solaire.

L'évolution des spectres solaires des solutions irradiées de BM (5 ppm) à 365 nm en présence du photocatalyseur SnO_2 dopé Sr (8%) en fonction du temps d'irradiation (**Figure V.4**) montrent essentiellement une diminution de la densité optique au maximum d'absorption de BM à 654 nm. Il est à noter, que l'évolution est plus efficace par rapport à l'irradiation UV.

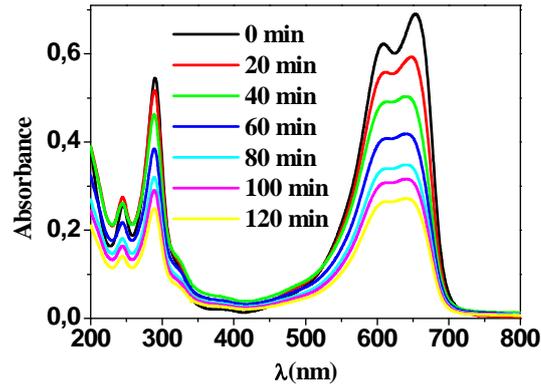


Figure V.4 : Evolution du spectre d'absorption de BM (5ppm) sous irradiation solaire en présence de SnO₂ dopé Sr (8%)

V.3 Comparaison entre la dégradation photocatalytique de BM en présence des couches minces SnO₂ pures et dopées Sr sous UV et sous irradiation Solaire (SL)

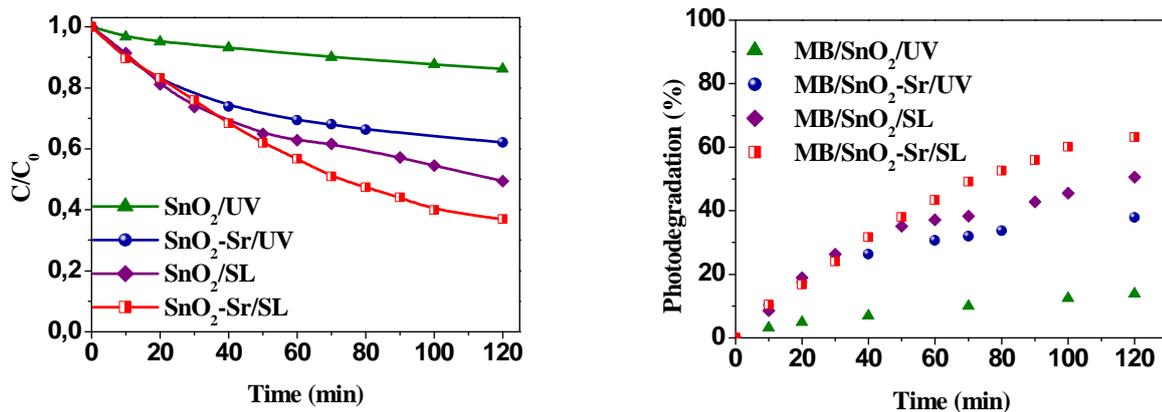


Figure V.5 : Comparaison entre la dégradation photocatalytique de BM sur les couches élaborées sous irradiation UV et Solaire (SL).

Nous avons porté sur le même graphe (**Figure V.5**) toutes les cinétiques de dégradation de BM en présences de tous les semi-conducteurs utilisés SnO₂ pures et dopés de Sr. On constate clairement que l'ordre d'efficacité croissant du pouvoir photocatalytique est le suivant :

SnO₂/UV<SnO₂dopé Sr/UV<SnO₂/SL< SnO₂dopé Sr/SL

Le pourcentage de disparition de BM (5ppm) sous irradiation UV et Solaire obtenu après 120 minutes d’irradiation pour les semi-conducteurs utilisés dans notre étude est présenté dans la **Figure (V.6)**.

On peut en déduire clairement que sous rayonnement solaire, la photocatalyse avec les couches minces SnO₂ dopées Sr est très efficace, à cause de la nature du dopant choisi, le taux du dopage ainsi que l’intensité du rayonnement solaire considéré comme source d’énergie inépuisable, non polluante et sans danger. Le meilleur système pour avoir la meilleure activité est donc le : **SnO₂ dopé Sr (8%)/SL**.

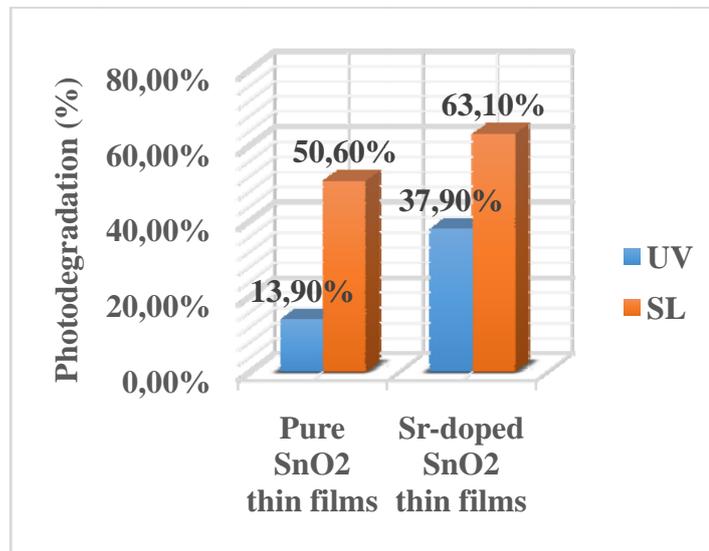


Figure V.6 : Présentation graphique du Pourcentage de disparition de BM (5 ppm) obtenu après 120 min d’irradiation UV et Solaire

V.4 La Dégradation photocatalytique de BM sous irradiation UV en utilisant le TiO_2 Commerciale

Etude Cinétique

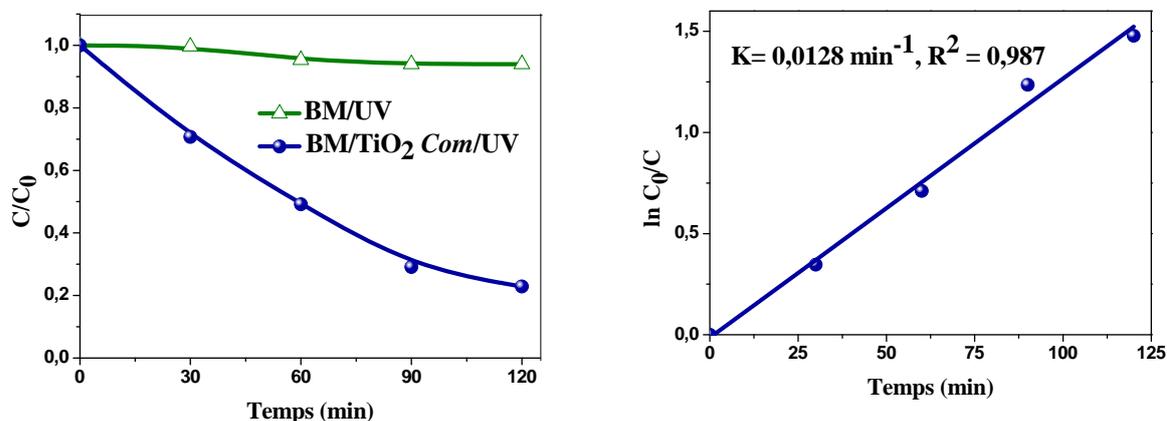


Figure V.7 : Cinétique de la dégradation photocatalytique de BM (5ppm) à 365 nm,

$$[TiO_2 Com] = 1 \text{ g/L.}$$

La Figure V.7 montre l'évolution de la concentration d'une solution aérée de BM (5ppm) à pH initial soumis à 365 nm seul et en présence de TiO_2 Commercial (TiO_2 Com). La part de la photolyse directe est quasi-négligeable, nous avons noté une disparition de 6% au bout de 2 h d'irradiation. En présence de TiO_2 Com, l'irradiation conduit à une décoloration progressive du substrat. On observe un abattement d'environ 77 % après 2 h d'irradiation. Les variations de $\ln C_0/C$ en fonction du temps d'irradiation sont linéaires ($R^2 = 0,998$). La photodégradation suit une cinétique apparente d'ordre 1 avec une constante de vitesse apparente de $0,0128 \text{ min}^{-1}$. Le temps de demi-vie estimé est de 54 min.

La dégradation photocatalytique de BM sous UV par le TiO_2 Com conduit à une disparition de 77% de ce polluant au bout de 120 min prouvant ainsi l'efficacité du photocatalyseur commerciale.

- *La comparaison de l'efficacité photocatalytique à dégrader le BM entre les couches minces élaborées de SnO₂ pures et dopées au Strontium (8%) avec le TiO₂ commerciale sous irradiation UV.*

Tableau 1 : Valeurs de K et du pourcentage de disparition de BM (après 120 min)

	TiO₂	SnO₂	SnO₂/Sr (8%)
K (min⁻¹)	0,0128	0,00136	0,00497
Disparition(%) de BM (120min)	77	13.90	37.90

En se basant sur les paramètres suivants : les valeurs des constantes de vitesse de la réaction ainsi que les taux de disparition de BM au bout de 120 min (Tableau1), tous ces éléments comparatifs s'accordent bien à confirmer l'ordre d'efficacité croissant du pouvoir photocatalytique des échantillons testés comme ceci :

$$\underline{SnO_2/UV < SnO_2, Sr8\%/UV < TiO_2/UV}$$

Sous rayonnement UV, le TiO₂ est d'environ 5.5 fois largement plus efficace que le SnO₂ pure contre seulement 2 fois dans le cas de SnO₂ dopé. Ceci montre d'une part que la technique de dopage a nettement amélioré l'activité photocatalytique de SnO₂ pure et d'autre part, ça prouve la performance du matériau dopé que nous avons élaboré.

Il est aussi à rappeler que dans le cas de SnO₂ dopé sous rayonnement solaire, la disparition de BM était de 63,10% au bout de 2 heures d'irradiation contre seulement 37,90 % sous UV pour le même temps d'irradiation. En d'autres termes, en passant de l'UV au rayonnement solaire, l'activité photocatalytique de SnO₂ dopé a considérablement augmenté de 66,49 %. Cette augmentation est très bien justifiée par l'importante de l'intensité du rayonnement solaire qui a considérablement amélioré l'activité photocatalytique du matériau dopé.

V.5 Conclusion

Nous avons étudié la photodégradation sous irradiation UV et solaire de BM par des couches minces de dioxyde d'étain pures et dopées au Strontium (8%) élaborées par voie sol-gel.

Cette étude nous a permis de constater l'importance du choix du dopant, le taux du dopage, la technique de dopage ainsi que la source d'irradiation dans l'amélioration de l'activité photocatalytique d'un semiconducteur.

Le dopage par le Sr s'avère une technique très efficace pour améliorer le pouvoir photocatalytique des couches minces de SnO₂.

La dégradation de BM par « photocatalyse solaire » en présence du matériau dopé s'avère le processus le plus efficace dans notre étude (SnO₂ dopé Sr /SL).

REFERENCES

- [1] F. Chandezon et P. Reiss, *Techniques de l'ingénieur RE* 22 (2004) 14.
- [2] A. Roanet, G. Pichlin, C. Roucan, E. Snoech, C. Monty. Academic publishers, Dordrecht, Netherlands series E: Applied science 260 (1994) 85.
- [3] M. Gwenaëlle, M. Romain, 2^{ème} année HSE, institut universitaire de technologie, 2009
- [4] K. Bädeker, *ann. Phys. (Leipzig)* 22 (1907) 746.
- [5] P.H. Miller, *Phys. Rev.*, 60, (1941) 890.
- [6] C. Klingshirn, *Chem. Phys. Phys. Chem.*, 8 (2007) 782.
- [7] H. Antoniadis, B.R. Hsieh, M.A. Abkowitz et S.A. Jenekhe – *Synth. Met.* 62(1994) 265.
- [8] J. D. H. Donnay and Helen.M.Ondik, *Crystal data. Inorganic Compounds*, Vol 2, 3^{ème} édition JCPOS (1973).
- [9] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Inter Science Publishers, INC. New York (1960) 19.
- [10] N. Ho Kim and H. Woo Kim, *Materials Letters*, 58 (2004) 938.
- [11] O. Halimi, *Thèse de doctorat, université Mentouri, Constantine* (2005).
- [12] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson & Cie. Paris 1962.
- [13] Z. Y. Xiao, Y. C. Liu, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan, *Journal of luminescence* (2007) 122-123.
- [14] M. Rebien, W. Henrion, M. Bar, Ch-H. Fischer, *App. Phys. Lett.* 80 (2002) 3518
- [15] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu, T. Z. Fahidy, *J. Phys. D Appl. Phys.* (1998) 31.
- [16] Z. Sofiani, *thèse de doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail* (2007).
- [17] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [18] T. Nakamura, Y. Yamada, T. Kusumori, H. Minoura, H. Muto, *Thin Solid Films* 411 (2002) 60.
- [19] A. Umar, S. Lee, Y.-S. Lee, K.S. Nahm, Y.B. Hahn, *J. Cryst. Growth* 227(2005) 479.
- [20] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *App. Phys. Lett.*, 79 (2001) 943.
- [21] E. Baur, J. Tobler, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 6 (1933) 169.
- [22] M. Mouis, *Contraintes mécaniques en micro, nano et optoélectronique*, Chapitre 2, Hermès Sciences (2006) 35-75.
- [23] S. J. Chen, Y. C. Liu, H. Jiang, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, X. W. Fan. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 285 (2005) 30.
- [24] José Cohelho, *thèse de doctorat, Université Paris XI UFR Scientifique, ORSAY* (2004).
- [25] L. Vayssieres, *Adv. Mater.*, 15 (2003) 464.
- [26] H. Yu, Z. Zhang, M. Han, X. Hao, F. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 2378.
- [27] W. Yu, X. Li, X. Gao, *Crystal Growth Design*, 5 (2005) 151.

- [28] W. Yu, X. Li, X. Gao, *Crystal Growth Design*, 5 (2005) 151.
- [29] P.X. Gao, Z.L. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004)2883.
- [30] I. Ozerov, A.V. Bulgakov, D. Nelson, R. Castell, M. Sentis, W. Marine, *Appl. Phys.* A79(2004) 771.
- [31] L.F. Dong, Z.L. Cui, Z.K. Zhang, *Nanostruct. Mater.*, 8 (1997) 815.
- [32] G.C. Yi, C. Wang, W.I. Park, *Semiconductor Sci. Tech.* S22, 20(2005) 4
- [33] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science*, (2001)292.
- [34] Y. Zhang, N. Wang, S. Gao, R. He, S. Miao, J. Liu, J. Zhu, X. Zhang, *Chem. Mater.*, 14(2002) 3564.
- [35] B.D. Yao, Y.F. Chan, N. Wang, *Appl. Phys. Lett.*81(2002) 757.
- [36] Y.C. Kong, D.P. Yu, B. Zhang, W. Fang, S.Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 407.
- [37] K.A. Son, A.Y. Mao, B.Y. Kim, F. Liu, E.D. Pylant, D.A. Hess, J.M. White, D.L. Kwong, D.A. Roberts, R.N. Vrtis, *J. Vac. Sci. & Tech. A*, 16 (1998) 1670.
- [38] K.A. Son, A.Y. Mao, Y.M. Sun, B.Y. Kim, F. Liu, A. Kamath, J.M. White, D.L. Kwong, D.A. Roberts, R.N. Vrtis, *Appl. Phys. Lett.*72 (1998) 1187.
- [39] J.Y. Lao, J.Y. Huang, D.Z. Wang, Z.F. Ren, *Nanolett.*3 (2003)235.
- [40] H.J. Fan, B. Fuhrmann, R. Scholtz, C. Himcinschi, A. Berger, H. Leipner, A. Dadgar, A. Krost, S. Christiansen, U. Gösele, M. Zacharias, *Nanotech.*17 (2006) S231.
- [41]J.Q. Hu, Q. Li, N.B. Wong, C.S. Lee, S.T. Lee, *Chem.Mater.*14 (2002) 1216-1219.
- [42]J.Y. Lao, J.G. Wen, Z.F. Ren, *Nanolett.* 2 (2002)1287.
- [43]F. Li, Y. Ding, P.X. Gao, X. Xin, Z.L. Wang, *Angew. Chem.* 116 (2004) 5350.
- [44] C.X. Xu, X.W. Sun, Z.L. Dong, M.B. Yu, *Appl. Phys. Lett.*85 (2004) 3878
- [45]S. Chen, Z. Fan, D.L. Carroll, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 107.
- [46] K. Zou, X.Y. Qi, X.F. Duan, S.M. Zhou, X.H. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*86 (2005)103
- [47]Z.R. Dai, Z.W. Pan, Z.L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*124 (2002) 8673
- [48] W.I. Park, D.H. Kim, S.W. Jung, G.C. Yi, *Appl. Phys. Lett.*80 (2002) 4232.
- [49] W.I. Park, D.H. Kim, G.C. Yi, S.J. Pennycook, *Adv. Mater.*14 (2002) 1841.
- [50]J.J. Wu, S.C. Liu, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 95.
- [51]M.H. Huang, Y.Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, *Adv. Mater.*13(2001) 113.
- [52] S.L. Mensah, K. Kayastha, I.N. Ivanov, D.B. Geohegan, Y.K. Yap, *Appl. Phys. Lett.*, 90 (2007)108-113.
- [53]X. Liu, X. Wu, H.L. Cao, R.P.H. Chang, *J. Appl. Phys.*95 (2004)41.
- [54] Kim, K.S., H.W. Kim, *Physica B*, (2003)328- 368.

- [55] B.P. Zhang, N.T. Binh, Y. Segawa, K. Wakatsuki, N. Usami, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 1635.
- [56] S. Fay, Thèse Lausanne, 2003
- [57] B. Cheng, E.T. Samulski, *Chem. Comm.*, (2004) 986.
- [58] J.H. Horst, R.M. Geertman, G.M. Rosmalen, *J. Crystal Growth*, 230 (2001) 277.
- [59] A.V. Gudkova, K.I. Kienskaya, Nazarov. V.V., V. Khim, S.E. Mukhtarova, *Inorg. Synth. Ind., Inorg. Chem.* 78 (2005)1757.
- [60] J. Liu, X. Huang, Y. Li, J. Duan, H. Ai, L. Ren, *Mater. Sci. Engineering B*, 127 (2006)85.
- [61] S.C. Pillai, J.M. Kelly, D.E. McCormack, P. O'Brien, R. Ramesh, *J. Mater. Chem.* 13 (2003)2586.
- [62] S.C. Pillai, J.M. Kelly, D.E. McCormack, R. Ramesh, *J. Mater. Chem.* 14 (2004)1572.
- [63] H. Zhang, D. Yang, Y. Ji, X. Ma, J. Xu, D. Que, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004)3955.
- [64] M.N. Kamalasanan, S. Chandra, *Thin Solid Films*, 288 (1996) 112.
- [65] Y. Leprince, G.Y. Wang, X.Z. Zhang, D.P. Yu, *Journal of Crystal Growth*, 287(2006)89.
- [66] Y.J. Xing, Z.H. Xi, Z.Q. Xue, X.D. Zhang, J.H. Song, R.M. Wang, J. Xu, Y. Song, S.L. Zhang, D.P. Yu, *Applied Physics Letters*, 83 (2003) 1689.
- [67] P.X. Gao, Z.L. Wang, *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 2883.
- [68] P.X. Gao, Y. Ding, W.J. Mai, W.L. Hughes, C.S.Lao, Z.L.Wang, *Science*, 309(2005)1700.
- [69] X.Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, Z.L. Wang, *Science*, 303 (2004) 1348
- [70] F. Rataboul, C. Nayral, M. Casanove, A. Maisonnat, B. Chaudret, *J. of Organometallic Chem.* (2002) 307.
- [71] J. Zhang, L. Gao, M. Chen, *Materials Letters*, 61 (2007) 2671.
- .
- .

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était de synthétiser des nanostructures de SnO₂ photosensibles, les caractériser et ensuite les utiliser dans des applications photocatalytiques. Les nanomatériaux, le dioxyde d'étain pur et dopé au Strontium à différentes concentrations, ont été synthétisés par une méthode simple et classique « Sol-gel » et déposés sur un substrat en verre par la technique dip-coating. Le but est d'obtenir des matériaux avec des propriétés contrôlées, notamment en ce qui concerne la taille des cristallites, la morphologie et surtout les propriétés optiques qui jouent un rôle très important dans les applications photocatalytiques.

Dans ce travail, nous avons optimisé les propriétés structurales, optiques et morphologiques des couches minces de SnO₂ pur et dopé avec différentes concentrations du dopant à base du Strontium. Tous les échantillons ont été déposés sur des substrats en verre par la technique "dip-coating" à une température de recuit de 500 °C pendant 2 heures.

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons plusieurs caractérisations ont été effectuées. Structuralement, les couches ont été analysées par DRX, μ -Raman et alors que les caractérisations optiques et morphologiques ont été faites par absorption UV-Visible et AFM.

Tous les spectres de diffraction des rayons X de nos échantillons ont montré une croissance polycristalline et tous les pics observés correspondent à la structure tétragonale rutile de SnO₂. La taille des cristallites des couches calculée par la méthode de Debye-Scherrer est de 7.61 à 3.80 nm, l'incorporation des atomes de Sr dans la matrice SnO₂ en substitution crée des pressions dans le réseau cristallin et conduit à une détérioration de la qualité cristalline des couches minces de SnO₂ dopé.

L'analyse par μ -Raman a prouvé la formation de SnO₂ par l'apparition des modes de vibration qui correspondent à la liaison Sn-O. La substitution des ions Sn⁴⁺ par des ions Sr²⁺ dans le réseau SnO₂ peut causer localement des changements qui conduisent à une augmentation des défauts dans le réseau cristallin de SnO₂, ce qui entraîne une distorsion du réseau et une réduction de la symétrie spatiale du réseau.

Des mesures de densités optiques réalisées par l'absorption UV-Visible ont permis d'estimer le gap optique des couches, ce dernier diminue par le dopage avec Sr. Cette diminution avec le taux de dopage est essentiellement due à la création des nouvelles bandes à l'intérieur de la bande interdite de SnO₂, conduisant à un déplacement de la valeur du gap vers

les grandes longueurs d'onde. Ces facteurs peuvent également augmenter le taux de séparation de l'électron et du trou photo-induits et améliorer l'activité photocatlytique du catalyseur SnO₂.

La caractérisation par AFM a permis de donner des informations sur la morphologie de surface des films élaborés. Dans le film mince de SnO₂ non dopé, les grains ont des formes uniformes avec différentes tailles et une répartition inégale sur la surface. Le mécanisme de croissance de ces cristallites implique l'agrégation des atomes les uns avec les autres pour former des centres de nucléation. La présence de dopant dans le film de SnO₂ a empêché la croissance de ces cristallites, donc ils apparaissent plus petits et plus denses sur une surface de (20 μm × 20 μm), comparé au film de SnO₂ pur. L'irrégularité de la surface des couches minces de SnO₂ dopé (8%) Sr a également procuré des sites de nucléation par les pores et les fissures. La taille des cristallites, estimée par AFM, a été réduite de (6.03 ± 0.82) nm pour SnO₂ à (4.96 ± 0.08) nm pour les films minces SnO₂ dopé (8%) Sr. Dans une analyse quantitative des images AFM, La rugosité (RMS) a légèrement diminué avec le dopage. de (2,51 ± 0,59) pour SnO₂ à (2,36 ± 0,29) nm pour le SnO₂ dopé (8%) Sr,. La diminution de RMS est probablement produite en raison de la diminution de la taille des cristallites. Ce résultat rend l'échantillon SnO₂ dopé (8%) Sr potentiellement plus adapté aux applications photocatlytiques. Les couches minces de SnO₂ dopé (8%) Sr ont présenté une activité photocatlytique plus élevée avec irradiation UV comparées à celles de SnO₂ pur en ce qui concerne la dégradation du colorant bleu de méthylène.

Résumé

Cette thèse est consacrée à la synthèse et à la caractérisation de films minces du semi-conducteur SnO_2 dopé Sr destinés à des applications photocatalytiques.

La première partie a porté sur la synthèse de films minces de SnO_2 et de SnO_2 dopé au Strontium (Sr). Une méthode simple et peu coûteuse a été utilisée pour la préparation de ces films : *La méthode sol-gel*. Les films préparés ont été déposés sur des lames de verre par la technique *dip-coating*.

Dans la seconde partie, diverses caractérisations physiques et chimiques telles que : XRD, Raman, UV-visible et AFM ont été présentées.

Enfin, l'activité photocatalytique du SnO_2 et du SnO_2 dopé au Sr (8%) a été étudiée sous l'irradiation UV et solaire par rapport à la dégradation du bleu de méthylène. La performance photocatalytique des films SnO_2 dopés au Sr (8%) s'est révélée beaucoup plus importante que celle des films de SnO_2 pur.

Mots clés : Films minces, SnO_2 et SnO_2 dopé au Sr, DRX, Absorption UV-Visible, Raman Photocatalyse, Bleu de méthylène.

Abstract

Elaboration des nanostructures de semi-conducteur SnO₂ dopé au Strontium et étude de leurs propriétés structurales, optiques et photocatalytiques

This thesis is devoted to the synthesis and characterization of nanostructured films, and then used them in photocatalytic applications.

The first part focused on the synthesis of material: SnO₂, and Sr-doped SnO₂ nanostructured films. One method was used for the preparation of the films, with varied and controlled properties: Sol-gel method and deposited on the glass by dip-coating technique.

In the second part, various physical and chemical characterizations such as: XRD, Raman, UV-visible and AFM were presented.

Finally, we tested the photocatalytic efficient of tin dioxide and (8%) Sr-doped SnO₂ under UV and Solar irradiation regarding Methylene Blue dye degradation, the photocatalytic activity of (8%) Sr -doped SnO₂ films were much higher than that of the undoped SnO₂.

Keywords: Sol-gel method, Sr-doped SnO₂, UV irradiation, solar irradiation, Methylene Blue.

ملخص

Elaboration des nanostructures de semi-conducteur SnO₂ dopé au Strontium et étude de leurs propriétés structurales, optiques et photocatalytiques

يتركز عمل هذه الأطروحة على تحضير مركبات نانومترية حساسة للضوء و استعمالها في تطبيقات التحفيز الضوئي.

- خصص القسم الأول من الأطروحة لتحضير المواد التالية : طبقات رقيقة نانومترية لثاني أكسيد القصدير و ثاني أكسيد القصدير المطعم ب Sr , استعملت طريقة سهلة و غير مكلفة لتحضير المركبات النانومترية والموضوعة على صفائح من الزجاج باستعمال طريقة Sol gel.
- في القسم الثاني من الأطروحة قمنا بدراسة مختلف الخصائص الفيزيوكيميائية المنجزة على المواد

المحضرة سابقا باستعمال التقنيات التالية : DRX ,Raman,UV-Visible-AFM

- في الأخير قمنا بمعاينة فعالية التحفيز الضوئي لثاني أكسيد القصدير و أكسيد القصدير المطعم بالنسبة 8% من Sr باستعمال الأشعة فوق بنفسجية و الأشعة الشمسية, حيث لوحظ أن الطبقات الرقيقة النانومترية لثاني أكسيد القصدير المطعم ب Sr أكثر فعالية من الطبقات الرقيقة النانومترية لثاني أكسيد القصدير الغير مطعم.

الكلمات المفتاحية

طريقة Sol gel – الطبقات الرقيقة النانومترية لثاني أكسيد القصدير - ثاني أكسيد القصدير المطعم ب Sr – الأشعة فوق بنفسجية – الأشعة الشمسية - أزرق المثلين.