

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE D'OUM EL BOUAGHI

FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET SCIENCES DE
LA NATURE ET DE LA VIE



Thèse

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE

Doctorat en Sciences

Filière : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Thème :

Préparation et étude des poudres et des couches minces élaborées par voie sol-gel

Présentée par :

DJEBBARI Nahla

Thèse soutenue le 23/04/2024 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	GOUMEIDANE Fayçal	Prof.	Univ. Oum El Bouaghi	Président
02	FARH Hichem	Prof	Univ. Oum El Bouaghi	Rapporteur
03	KHECHBA Mourad	MCA	Univ. Larbi Tébessi- Tebessa	Co-rapporteur
04	KHENCHOUL SALAH	Prof	Univ. Oum El Bouaghi	Examineur
05	HAFDALLAH Abdelkader	MCA	Univ. Larbi Tébessi -Tebessa	Examineur
06	BOUKHALFA Radhia	MCA	Univ. Larbi Tébessi - Tebessa	Examineur

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mes très chers parents qui m'ont soutenu pour leurs sacrifices, que

Dieu me les gardes

À Mon marie pour leurs encouragements et leur soutien.

À mes enfants Mayar, Mohamed et Moussa.

À mes chères sœurs et frères.

*À Tous ceux et celles qui m'ont aidé et encouragé de près comme de
loin.*



Nahla DJEBBARI

Remerciements

En premier lieu, Louange à Allah, Seigneur de l'univers, qui m'a donné la volonté, la patience et la force nécessaires pour mener à terme ce *modeste travail*.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des composants actifs et matériaux **LCAM** université d'Oum El Bouaghi.

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, professeur et collègue **FARH Hichem**, qui enseigne à l'Université Larbi Ben M'hidi à Oum El Bouaghi et qui se trouve également être mon camarade de classe. J'ai eu l'honneur de travailler en étroite collaboration avec lui dans le domaine scientifique et j'ai eu la chance de bénéficier de ses connaissances approfondies, de ses compétences et de sa riche expérience, couplées à ses qualités morales et humaines exemplaires, qui ont grandement enrichi mon parcours académique et personnel.*

*Je tiens à remercier **KHECHBA Mourad** Co-directeur de ma thèse, Maître conférence Classe A à l'Université Echahid Cheikh Larbi Tebéssi –Tebessa. Pour leur soutien scientifique.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur **GOUMEIDANE Fayçal**, Professeur à l'Université d'Oum El Bouaghi, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*Le fait que monsieur **Khenchoul Salah**, Professeur à l'Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, monsieur **HAFDALLAH Abdelkader**, maître de conférences classe A à l'Université Echahid Cheikh Larbi Tebéssi –Tebessa, Madame **Boukhalfa Radhia**, soit membre du Comité de Défense, est un honneur. Pour nous. Je les remercie.*

*Je tiens à adresser mes sincères remerciements au **Dr Dikra bouras**, enseignante à l'Université de Souk Ahras, pour ses conseils avisés et ses encouragements constants, ainsi que son soutien scientifique et moral nécessaire à la réalisation de cette thèse.*

Table des Matières

Remerciement	
Tables des matières	
Tables des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1
 Chapitre I : étude bibliographique 	
I. Introduction	6
I.2. Les oxydes métalliques	6
I.2.1. Définition d’oxydes métalliques	6
I.2.2. Les types d’oxyde métallique.....	6
I.2.3. Les oxydes transparents conducteurs TCOs.....	7
I.2.3.1. Définition des TCOs.....	8
I.2.3.2. Propriétés des TCOs	9
I.2.3.2.1. Propriétés optiques et électriques	9
I.2.3.3. Applications des TCOs	9
I.2.3.3.1. Capteurs de gaz.....	10
I.2.3.3.2. Cellules solaires photovoltaïques.....	10
I.2.3.3.3. Couches protectrices ou intelligentes.....	11
I.2.3.3.4. Les capteurs optiques.....	11
I.3. Présentation des oxydes métalliques étudiés	11
I.3.1. Oxyde de nickel (NiO)	11
I.3.1.1 Les propriétés générales de NiO.....	12
I.3.1.1.1. Structure cristalline.....	12
I.3.1.1.2. Propriétés électriques.....	13
I.3.1.1.3. Propriétés Optiques.....	14
I.3.2. dioxyde d’étain (SnO₂)	14
I.3.2.1. Les propriétés générales de SnO ₂	15
I.3.2.1.1. Structure cristalline.....	15
I.3.2.1.2. Structure électronique.....	16
I.3.2.1.3. Propriétés Optiques.....	17
I.3.3. Oxyde de zinc (ZnO)	17
I.3.3.1. Les propriétés générales de ZnO	18
I.3.3.1.1. Structure cristalline.....	18
I.3.3.1.2. Propriétés électriques	19
I.3.3.1.3. Propriétés Optiques	20
I.4. Elaboration des couches minces	21
I.4.1. Les couches minces et méthodes de dépôt.....	21
I.4.1.1. Définition de couches minces.....	21

Table des Matières

I.4.1.2. Croissance d'une couche mince.....	21
I.4.1.3. Méthodes d'élaboration des couches minces.....	22
I.4.1.3.1. Procédé Sol-Gel.....	23
I.4.1.3.1.1. Description de la méthode Sol-Gel.....	23
I.4.1.3.1.2. Les différentes méthodes de dépôt Sol-Gel en couches minces.....	26
I.4.1.3.1.2.a. Centrifugation (Spin-coating)	26
I.4.1.3.1.2.b. Meniscus- coating (roll coating)	26
I.4.1.3.1.2.c. L'aérosol-gel (spray-coating)	26
I.4.1.3.1.2. d. Méthode de dip-coating ou « trempage-tirage ».....	27
I.4.1.3.1. 3. Avantages et Inconvénients du procédé Sol-Gel.....	28
A. Principaux avantages	28
B. Principaux Inconvénients..... ;;	28
I.5. La photocatalyse : principes fondamentaux et applications pratiques..... ;;	28
I.5.1. Définition de photocatalyse.....	28
I.5.2. Les oxydes métalliques actifs aux photocatalyse.....	29
I.5.3. Principe de la photocatalyse hétérogène.....	29
I.5.4. Avantages et inconvénients de la photocatalyse.....	30
I.6. Les photodétecteurs	31
I.6.1. Définition d'un Photodétecteur.....	31
I.6.2. Principe de fonctionnement d'un photodétecteur..... ;;	32
I.6.3. Les types d'un photodétecteur.....	32
I.6.4. Photodétecteurs Ultraviolet UV.....	33
I.7. Conclusion.....	33
Références du chapitre 1.....	35

CHAPITRE II : Procédures Expérimentale Et Techniques De Caractérisation

Partie.1. Procédés de dépôt des couches minces

II.1. Introduction.....	42
II.2. Procédés de dépôt des couches minces de NiO, SnO ₂ et ZnO.....	42
II.2.1. Dispositifs utilisés pour la préparation des échantillons.....	42
i. Matières premières utilisées.....	42
ii. Equipements utilisés	43
II.2.2. Préparation des substrats.....	44
II.2.3. Nettoyage des substrats.....	44
II.2.4. Préparation des solutions de NiO, SnO ₂ , ZnO	45
II.2.5. Procédures de dépôts des couches minces pure et dopé	51
II.3. Application en photodétection UV.....	51
II.3.1. Photo-détecteur à base de SnO ₂	51
II.3.2. Test de Photodétection d'Ultraviolet	52
Partie.2. Préparation des nanoparticules de NiO pour la photocatalyse	
II.4. Introduction.....	53
II.5. Préparation des nanoparticules NiO pure et co-dopés (Mn, Zn).....	53
II.6. Activité photocatalytique des poudres.....	55

II.6.1. Le colorant d'orange II (OR-II).....	55
II.6.2. Préparer la solution contaminée	55
II.6.3. La mesure de l'activité photocatalytique	56
II.6.3.1 Pour les NPs de NiO pur et co-dopées [Mn,Zn]	56

Partie.3. Les Techniques de caractérisations

II.7. Introduction	57
II.8. Techniques de caractérisations	57
II.8.1. Caractérisations structurales	57
II.8.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)	57
II.8.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR (IR).....	60
II.8.2. Caractérisation de la morphologie	61
II.8.2.1. Microscope électronique à balayage (MEB)	61
II.8.3. Caractéristiques optiques	62
II.8.3.1. Spectrophotomètre UV-Visible	62
II.8.4. Caractérisation électrique	66
II.8.4.1. Mesure par l'effet Hall	66
II.9. Conclusion	67
Références du chapitre 2	68

Chapitre III : Résultats et Interprétations

Partie 1 : Caractérisation des couches minces

III.1. Caractérisation de la surface de couches minces.....	70
III.2. Analyse des couches minces de NiO, ZnO, SnO₂ Pur	72
III.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X	72
III.2.2. Caractérisation par Spectrophotomètre Ultraviolet – Visible	75
III.2.2.1. Transmittance optique	75
III.2.2.2. Gap optique et désordre	77
III.2.3. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge (FTIR).....	79
III.3. Analyse des couches minces de SnO₂ dopés [Ni, Zn].....	81
III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	81
III.3.2. Caractérisation par Spectrophotomètre Ultraviolet – Visible	83
III.3.2.1. Transmittance optique.....	83
III.3.2.2. Détermination du gap optique.....	85
III.3.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB).....	86
III.3.4. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge (FTIR).....	87
III.3.5. Caractérisation électrique par l'Effet Hall.....	87
III.4. Application sur la photodétection d'Ultraviolet.....	88
III.4.1. Les caractéristiques (I -V) des photodétecteurs.....	88
III.4.2. Mécanisme de la photodétection d'UV.....	91
III.5. Conclusion	92

Partie 2 : Caractérisation des nanopoudres NiO

III.6. Caractérisation des nanopoudres de NiO co-dopées (Mn, Zn)	93
III.6.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	93
III.6.2. Analyse par le microscope électronique à balayage (MEB).....	94

Table des Matières

III.6.3. Analyse par la spectres IR.....	95
III.6.4. Analyse par spectrophotomètre UV-vis.....	96
III.6.4.1. Bande interdite optique	97
III.7. Performance photocatalytique.....	98
III.7.1. Mécanisme photocatalytique	99
III.8. Conclusion.....	101
Références du chapitre 3.....	103
Conclusion générales.....	106
Annexe A	
Annexe B	
Liste des travaux	
Résumé	

Tables des figures

Chapitre I		
Figure I.1	Diagramme des bandes d'énergie pour les trois types de matériaux	8
Figure I.2	Représentation schématique des bandes d'énergies dans un TCO	9
Figure I.3	Types de Nickel (A) Nodule de nickel pur, (B) arséniure de nickel, (C) Bloc de nickel	12
Figure I.4	La structure cristalline de NiO	13
Figure I.5	Types de dioxyde d'étain : (A) ; (B) étain, (C) étain métallique	14
Figure I.6	<i>Structure rutile tétragonale du SnO₂ et paramètres de réseau</i>	16
Figure I.7	Représentation du diagramme énergétique du SnO ₂	16
Figure I.8	Photographie d'un cristal naturel de zincite	18
Figure. I.9	Différentes structures du ZnO	19
Figure I.10	Classification des procédés de fabrication des couches minces	23
Figure I.11	Synthèse d'un matériau par voie Sol-Gel	25
Figure I.12	Les étapes les plus importantes du procédé sol-gel	25
Figure I.13	Schéma de la méthode de dépôt par spin-coating	26
Figure I.14	Schéma de la méthode de dépôt par dip-coating	27
Figure I.15	Principe de la photocatalyse hétérogène	30
Figure I.16	Génération d'un courant électrique par excitation et séparation des charges par rayonnement lumineux	32

Chapitre II		
Figure II.1	Images des oxydes NiO, ZnO et SnO ₂	43
Figure II.2	Images montrant l'équipements utilisés pour préparer des couches minces.	43
Figure II.3	Nettoyage des substrats	45
Figure II.4	Méthode de préparation d'une solution de ZnO pur	47
Figure II.5	Méthode de préparation d'une solution de NiO pur	47
Figure II.6	Préparation la solution de SnO ₂ pur et dopé (Ni, Zn)	48
Figure II.7	Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde de Zinc et oxyde de Nickel	49
Figure II.8	Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde d'étain	50
Figure II.9	Procédures de dépôts des couches minces	51
Figure II.10	Des images sont présentées, illustrant des photodétecteurs UV ainsi que les électrodes en argent (Ag) déposées sur les couches minces.	52
Figure II.11	Appareillage expérimental utilisé pour mesurer le courant- tension (I-V) des photodétecteurs dans l'obscurité et sous illumination UV.	52
Figure II.12	Procédé de préparation de poudres à partir de nickel périmé par la méthode de Sol-Gel (NiO et MZNO)	54
Figure II.13	Schéma synoptique des NPs de MZNO par la méthode de Sol-Gel	54
Figure II.14	Procédé de préparation de solution contaminée	56
Figure II.15	Procédé photocatalytique Pour les NPs NiO non dopées et dopées (Mn-Zn)	57
Figure II.16	Procédé photocatalytique Pour les NPs NiO non dopées et dopées (Mn-Zn)	58
Figure II.17	Schéma de principe de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin	59
Figure II.18	Spectroscopie à Transformée de Fourier de type Jasco FTIR-4700	60
Figure II.19	Principe de la microscopie électronique à balayage (MEB)	62
Figure II.20	Spectrophotomètre UV - Vis de type JaskoV – 750	63
Figure II.21	<i>Détermination de l'épaisseur à l'aide de la méthode des franges d'interférence.</i>	63
Figure II.22	<i>La détermination du gap d'énergie à partir de l'extrapolation de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince.</i>	65
Figure II.23	<i>La détermination du désordre à partir de l'extrapolation de la variation du $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince.</i>	66

Figure II.24	Système de mesure à effet Hall HMS-3000 avec un support d'échantillon	67
---------------------	---	-----------

Chapitre III		
Figure III.1	Aspect externe de couches minces SnO ₂ (a) : SnO ₂ 3 couches, (b) : SnO ₂ 9 couches, (c) : SnO ₂ 15 couches et (d) : SnO ₂ dopée [Ni, Zn]	71
Figure III.2	Aspect externe de couches minces ZnO, (a) : ZnO 3 couches, (b) : ZnO 9 couches, (c) : ZnO 15 couches et (d) : ZnO dopée [Ni, Zn]	71
Figure III.3	Aspect externe de couches minces NiO a : NiO 3 couches, b : NiO 9 couches, c : NiO 15 couches et d : NiO dopées [Ni, Zn]	72
Figure III.4	Spectres DRX des films minces : (A) SnO ₂ , (B) ZnO, et (C) NiO, pur en fonction de nombre de couches	73
Figure III.5	Spectres de transmittance UV-Visible des couches minces de SnO ₂ , ZnO et NiO Pur en fonction de nombre de couches (3, 9 et 15 couches)	76
Figure III.6	Détermination d'énergie du gap optique des couches minces de SnO, ZnO et NiO non dopées	78
Figure III.7	Evolution du gap optique des couches minces de SnO ₂ , ZnO et NiO non dopées avec le nombre de couches	79
Figure III.8	Spectres FTIR des couches minces de SnO ₂ , ZnO et NiO pur avec différentes nombre de couches (3, 9 et 15 couches)	81
Figure III.9	Spectre de DRX des couches minces de SnO ₂ non dopées et dopées [Ni, Zn] (5%, 10%, 15%)	82
Figure III.10	Spectres de transmission optique des couches minces d'oxyde d'étain en fonction de pourcentage de dopage	84
Figure III.11	Détermination d'énergie du gap optique des couches de SnO ₂ et SnO ₂ : (Ni,Zn).	85
Figure III.12	Evolution du gap optique en fonction de pourcentage de dopage	85
Figure III.13	Image du MEB pour différents échantillons déposés, (a) SnO ₂ non dopé, (b) SnO ₂ dopé 5% .at (Ni,Zn), (c) SnO ₂ dopé 10% .at (Ni,Zn) et (d) SnO ₂ dopé 15% .at (Ni,Zn)	86
Figure III.14	Spectres FTIR des couches minces de SnO ₂ non dopées et dopées avec (Ni,Zn)	87
Figure III.15	Variation de concentration des porteurs libres et la résistivité en fonction de couches de SnO ₂ en fonction du dopage en (Ni, Zn)	88
Figure III.16	Courant mesuré en fonction de la tension dans l'obscurité (Dark) et sous illumination UV (light) pour : SnO ₂ non dopés et dopés [Ni, Zn] (0 - 5- 10 - 15 at. %).	89
Figure III.17	Mécanisme de photodétection UV des couches minces à base de SnO ₂	92
Figure III.18	DRX de nanoparticules de NiO préparées à partir de matériaux périmés et dopées avec différents rapports Zn/Mn	94

Tables des figures

Figure III.19	Images du microscope électronique à balayage (a) NO, (b) 15% MZNO et (c) 25% MZNO	95
Figure III.20	Spectre infrarouge d'échantillons préparés et traités à 500°C	96
Figure III.21	Spectres d'absorbance UV-vis des catalyseurs NPs de MZNO synthétisées par la méthode de Sol-Gel	97
Figure III.22	Courbe de Tauc de nanopoudres de NiO, 15% MZNO, 25% MZNO et 50% MZNO pour déterminer la bande interdite	98
Figure III.23	Taux de dégradation de l'Orange II en fonction du temps d'exposition aux UV pour (a) NiO, (b) NiO co-dopé à 15 % de Mn-Zn, (c) NiO co-dopé à 25 % de Mn-Zn et (d) NiO co-dopé à 50 % de Mn-Zn	99
Figure III.24	Le mécanisme composite photocatalytique NiO/ γ -MnO ₂ /ZnO sous lumière visible	101
Figure III.25	Image montrant la décoloration de l'OR-II pour différentes durées d'exposition sous lumière visible	101

Liste des Tableaux

Tableau I.1: liste de quelques oxydes métalliques et ses types.....	7
Tableau I.2: Classement des matériaux selon la conductivité.....	8
Tableau I.3 : quelques exemples de capteurs à base de TCO.....	10
Tableau I.4 : Quelques propriétés électriques de NiO.....	13
Tableau I.5 : Quelques propriétés physico-chimiques du SnO ₂	15
Tableau I.6 : Quelques propriétés électriques du ZnO.....	20
Tableau II.1 : Quelque propriété physique des oxydes utilisés	42
Tableau II.2: Conditions expérimentales de dépôt des couches minces.....	45
Tableau II.3: Différents réactifs utilisés pour l'élaboration des couches minces par voie Sol-Gel.....	46
Tableau II.4: Principales caractéristiques du produit utilisées pour préparer les NPs de NiO dopées et nondopée.....	53
Tableau II.5: Structure chimique et propriétés générales de l'Acid Orange 7 (OR-II).....	55
Tableau III.1: Plage de variation d'épaisseur des couches minces de SnO ₂	71
Tableau III.2: Plage de variation d'épaisseur des couches minces de ZnO.....	72
Tableau III.3: La taille des cristallites et les contraintes des différents films de SnO ₂ pur (03,09,15 C).....	75
Tableau III.4: Les valeurs du gap optique des couches minces de SnO ₂ , ZnO et NiO en fonction de nombre de couches	78
Tableau III.5: La taille des cristallites et les contraintes des films minces de SnO ₂ non dopés et dopés.....	82
Tableau III.6: les paramètres de réseau (a=b, c) et le volume de la maille V calculer.....	83
Tableau III.7: Les caractéristiques électriques des couches minces de SnO ₂ pur et dopées [Ni, Zn] avec différentes concentrations (0, 5, 10,15 at. %).....	88
Tableau III.8: caractéristiques des photodétecteurs à base de SnO ₂ non dopés et co-dopés [Ni, Zn] (0 - 5 -10-15 at. %).....	90
Tableau III.9: La taille de grain des échantillons préparés avant et après le dopage.....	94

Introduction Générale

Introduction générale

Le travail réalisé développé pour la préparation d'une thèse de doctorat s'inscrit dans le thème Physique des Matériaux au sein du Laboratoire des Composants Actifs et des Matériaux, Université Larbi Ben M'Hidi, Oum El Bouaghi.

L'objectif de cette thèse est de se tenir au courant des développements récents de la recherche et de mieux comprendre les oxydes métalliques SnO_2 , NiO et ZnO sous différentes formes : couches minces et nanopoudre, en particulier leurs propriétés optiques, électriques, chimiques, photodéetectrices et photocatalytiques. Les différentes caractérisations ont été faites afin de mieux comprendre les différents phénomènes physiques de la matière.

En raison de ses applications nombreuses et prometteuses que nous rencontrons habituellement dans notre vie quotidienne, telles que : voitures, téléphones portables, ordinateurs portables, cellules solaires, détecteurs, capteurs de toutes sortes, catalyse et autres. Ce large éventail d'applications pratiques justifie le développement et l'amélioration des techniques (physiques ou chimiques) de production de couches minces et de poudres et des méthodes pour leur étude.

Le dioxyde d'étain (SnO_2) est un semi-conducteur de type n, qui présente une bande interdite directe de 3,4 à 4,2 eV à température ambiante. Ce matériau possède également une excellente stabilité chimique, ce qui lui permet d'être largement utilisé dans diverses applications, notamment dans l'industrie électronique, en plus d'être peu coûteux et surtout non toxique [1,2].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé semi-conducteur du groupe II-VI qui possède des propriétés fascinantes dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique. Sa largeur de bande interdite, notée E_g , est d'environ 3,4 eV à une température de 300 K. Sa structure cristalline prédominante est l'hexagonale wurtzite, qui influe sur ses propriétés électroniques et optiques [3,4].

L'oxyde de zinc attire beaucoup d'attention dans la recherche actuelle en raison de ses propriétés uniques et de ses multiples applications potentielles, notamment dans les domaines des diodes électroluminescentes (LEDs), des cellules solaires, des capteurs et des dispositifs électroniques flexibles. Sa compatibilité avec les substrats flexibles et son faible coût de production en font un candidat attrayant pour de nombreuses applications émergentes dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique.

L'oxyde de nickel (NiO) est l'un des matériaux semi-conducteurs de type p avec une bande interdite optique allant de 3,6 à 4,0 eV [5]. Il a une structure cubique avec un paramètre de réseau ($a = 0,4816 \text{ nm}$) [6]. Ses avantages comprennent une grande durabilité et une excellente stabilité

chimique dans n'importe quel solvant, une faible toxicité dans l'eau, large plage de densité optique, faible coût et bonne stabilité thermique [7]. En raison de la simplicité de sa synthèse, il a diverses applications telles que les cellules solaires, les capteurs chimiques, les photodétecteurs, les diodes électroluminescentes organiques et les détecteurs UV [8].

Notre travail de recherche est présenté dans un manuscrit structuré en trois chapitres comme suit :

- ✓ **Dans le premier chapitre** de ce travail, nous présentons une étude bibliographique complète sur les oxydes transparents conducteurs et leurs applications, et nous avons choisi parmi les TCO trois oxydes SnO₂, NiO et ZnO à étudier dans notre recherche, et nous avons également exploré les concepts de couches minces en plus des différentes méthodes de dépôt disponibles. Notre intérêt s'est particulièrement porté sur le procédé Sol-Gel, que nous avons judicieusement choisi pour nos travaux expérimentaux en raison de ses multiples avantages. Nous avons choisi la méthode du trempage pour garantir des films minces de haute qualité. Cette approche prometteuse nous permettra d'obtenir les meilleurs résultats pour nos recherches et, enfin, un bagage sur la photocatalyse et un contexte sur les photodétecteurs.
- ✓ **Dans le deuxième chapitre**, nous avons présenté dans **la première partie** la méthode expérimentale adoptée dans nos travaux, qui est la technique du dip-coating, qui dépend de la préparation de solutions par la méthode sol-gal pour produire des couches minces pures de NiO, ZnO, SnO₂ et SnO₂ dopés au (Zn, Ni). Nous avons ensuite montré le protocole expérimental de photodétection UV appliqué sur des couches minces de SnO₂ pur et dopé. **La deuxième partie** de ce chapitre est de produire des nanoparticules de NiO avec de meilleures propriétés photocatalytiques avec la même technique précédente, grâce à laquelle nous avons obtenu des nanopoudres (NPs) À partir d'oxyde de nickel pur et co-dopée (Mn, Zn). **A la fin** de ce chapitre (**troisième partie**), nous présentons les méthodes de caractérisation applicables aux couches minces et aux nanopoudres que nous étudions.
- ✓ Enfin, **dans le dernier chapitre**, nous expose dans le **première partie** les différents résultats expérimentaux obtenus (propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques) sur des couches minces (NiO, ZnO, SnO₂ pur et Co-dopées [Zn, Ni]) élaborées par la technique de Sol-gel et les discussions. Dans **la deuxième partie**, nous présentons les différents résultats expérimentaux qui ont été obtenus, car la technologie appliquée au laboratoire a donné des résultats satisfaisants, et ils peuvent être extrapolés à grande échelle industrielle. Des techniques de spectrophotomètre XRD, MEB, IR et UV-vis ont été réalisées pour étudier les propriétés cristallines, microstructurales, morphologiques et optiques des échantillons tels que préparés. L'activité catalytique des NP telles que préparées a été évaluée par dégradation

de l'orange II (OR-II), (comme contaminant de l'échantillon) sous irradiation UV (~257 nm).

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous dégagerons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de thèse.

Références

- [1] A. Madzlan, A. S Saad, W. Rosemaria, W. Baharom, Size-controlled synthesis of SnO₂ nanoparticles by sol–gel method, *Materials Letters ELSEVIER*, (2012).
- [2] M. Khechba, A. Bouabelloua, F. Hanini and S. Touatia, Effect of Al doping on the structural and optical properties of SnO₂ thin films elaborated by sol-gel technique, *Journal of New Technology and Materials(JNTM)*, (2017).
- [3] S. Benzitouni, Etude Des Propriétés Optiques, Mécaniques, Antibactériennes Et Photocatalytiques Des Nanostructures A Base D'oxyde Métalliques "ZnO", Thèse de Doctorat, Université Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi, (2018).
- [4] V. Rodina, R. Yakovlev, M. Bayer et al. Resonant level excitons in ZnO. *Phys Rev B* 71, (2005) 125305.
- [5] I. Manouchehri, D. Mehrparvar, R. Moradian, K. Gholami, T. Osati, Investigation of structural and optical properties of copper doped NiO thin films deposited by RF magnetron reactive sputtering, *Optik*, 127 (2016) 8124–8129.
- [6] M Krunks, J Soon, T Unt, A Mere, V Mikli, Deposition of p-type NiO films by chemical spray pyrolysis, *Vacuum*, 107 (2014) 242-246
- [7] A Diha, S Benramache, B Benhaoua, Transparent nanostructured Co doped NiO thin films deposited by sol–gel technique, *Optik*, 172 (2018) 832-839.
- [8] A. Angela, B Cárdenas and M. Serbena Serbena, Characterization Of NiO For Applications In Photoelectronics Devices, *Science and Engineering of Materials : Concepts, Fundamentals, and Applications*, 24 (2021) 375 – 381.

Chapitre I

Étude bibliographique

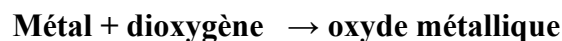
I.1. Introduction

Au fil des dernières années, l'avancement des matériaux en couches minces et nanoparticules a considérablement amélioré les performances de l'électronique et de l'optoélectronique. Parmi eux, les oxydes transparents conducteurs (TCOs) ont suscité un vif intérêt depuis leur découverte. Les oxydes tels que NiO, SnO₂ et ZnO ont été largement étudiés en raison de leurs propriétés uniques qui combinent une conductivité électrique élevée et une transmittance optique élevée. Ces caractéristiques en font des candidats prometteurs pour une variété d'applications, notamment les dispositifs optoélectroniques, les cellules photovoltaïques, les photo-détecteurs et la photo-catalyse.

Dans ce chapitre nous présentons une étude bibliographique sur les oxydes métalliques et particulièrement Les oxydes transparents conducteurs (TCOs) rassemblant leurs propriétés essentielles (électriques et optiques) et leurs principales applications, suivies par présentation la description des propriétés de SnO₂, NiO et ZnO, et Enfin, un contexte sur les photo-détecteurs et la photo-catalyse.

I.2. Les oxydes métalliques

La plupart des métaux réagissent avec l'oxygène. Et tout métal qui réagit au contact du dioxygène subit une oxydation pour devenir un oxyde métallique.



Les oxydes métalliques ont des propriétés diélectriques, magnétiques et optiques et aussi une activité chimique qui leur donne un rôle déterminant dans plusieurs domaines, tels que la photo-catalyse [1], la microélectronique, le stockage des données, ou les matériaux nucléaires [2].

I.2.1. Définition d'oxydes métalliques

Les oxydes métalliques sont des matériaux composés d'anions oxydes et cations métalliques, ils symbolisés par (M_xO_y) avec M est le symbole chimique de l'atome de Métal considéré, O le symbole de l'atome d'oxygène et (x, y) des entiers naturels. Ses applications intéressantes dans différents domaines technologiques [3,4].

I.2.2. Les types d'oxyde métallique

Il existe deux types d'oxyde métallique selon le degré de l'ionicté, l'oxyde métallique est un solide cristallin isolant comme le MgO, CaO, Al₂O₃... et l'autre est un solide cristallin semi-conducteur comme ZnO, NiO, FeO, SnO₂...etc, les liaisons dans les oxydes métalliques sont ioniques et covalentes. Tous les métaux sont extraits de la nature sous forme oxydée, rassemblés en plusieurs oxydes en formant un minerais d'oxydes, sauf l'Or.

On peut classer l'oxyde métallique solide cristallin semi-conducteur en deux types (type n

et **p**) selon la nature de la conduction par électrons ou par trous :

- **Les oxydes métalliques de type n** (conduction par des électrons). Ils utilisés la majorité dans les applications de capteurs de gaz car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption [5].
- **Les oxydes métalliques de type p** (conduction par trous). Ils sont utilisés dans les applications des capteurs d'oxygène à haute température, à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air [6].

Le tableau suivant donne quelques exemples d'oxydes métalliques et ses types avec l'énergie de Gap.

Tableau I.1 : Liste de quelques oxydes métalliques et ses types.

Les types	Les oxydes métalliques	Gap E_g (eV)
Oxyde métallique de type n	SnO ₂	(3,4-4,2) [7]
	ZnO	3,3 [8]
	WO ₃	(2,5-3) [9]
	TiO ₂	(2,3 -3,2) [10]
	FeO	(1,8-2,2) [11]
Oxyde métallique de type p	NiO	(3,6-4) [12]
	PdO	(2-2,5) [13]
	CdO	(2,2-2,4) [14]
	CuO	(1,1-2,1) [15,16]
	Cu ₂ O	(2,1-2,6) [16]
Solide cristallin isolant	MgO	7,8 [17]
	CaO	6,2 [18]
	Al ₂ O ₃	8,7 [19]
Solide cristallin semi-conducteur(type n+p)	ZnO, NiO, FeO, SnO ₂	

I.2.3. Les oxydes transparents conducteurs TCOs

La théorie quantique des bandes d'énergie prouve que les matériaux sont classés en trois états : conducteur, semi-conducteur et isolant (**Figure I.1**). Dans le conducteur, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) s'entrelacent, permettant ainsi la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur caractérisés par une bande interdite séparant les deux bandes (BV)et (BC), communément appelée gap et symbolisé par E_g . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans la bande de valence. Enfin, un isolant distingué par un large gap supérieur à 4 eV, cela

signifie à la température ambiante sa bande de conduction est vide [20].

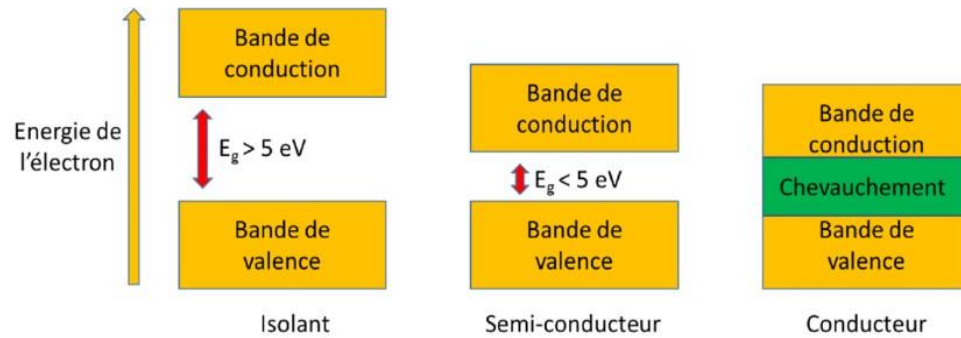


Figure I.1: Diagramme des bandes d'énergie pour les trois types de matériaux [21].

Tableau I.2 : Classement des matériaux selon la conductivité [21].

Matériaux	Conducteurs	Semi-conducteurs	Isolants
$\sigma (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\geq 10^2$	$10^{-9} - 10^2$	$< 10^{-9}$

I.2.3.1 Définition des TCOs

Les oxydes transparents conducteurs (TCO pour Transparent Conducting Oxide) forment une classe de matériaux combinant deux propriétés : une conductivité électrique élevée, d'environ $10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, et une excellente transparence, supérieure à 80% dans le domaine visible [22]. L'existence de cette double propriété rend ces matériaux extrêmement prometteurs pour des applications en optoélectronique, photo-détecteur, photo-catalyse et en photovoltaïque [23]. Citons quelques-unes de ces applications : écrans plats, vitres antigel, vitres athermiques (bâtiments, fours, ...), miroirs et vitres électriques, écrans tactiles, protection électromagnétique, Cellules solaires, dissipation des charges électrostatiques [24].

Les TCOs sont présentés comme des semi-conducteurs à large gap entre (3 et 4 eV), ils peuvent être de deux types : type n (conduction assurée par des électrons) et type p (conduction assurée par des trous). Cependant, les oxydes transparents de type p, même s'ils existent, sont plus difficiles à obtenir et ont des performances significativement inférieures comparées à celles de type n, notamment en ce qui concerne la résistivité. A l'heure actuelle, les TCOs qui présentent les meilleures caractéristiques électriques sont de type n. Ces derniers possèdent un excès d'électrons dans leurs réseaux et ces électrons peuvent être créés par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, ou bien par un dopage approprié [25].

La coloration des oxydes est souvent due à la présence d'orbitales d des cations métalliques, qui créent des niveaux d'énergie non dégénérés à l'intérieur de la bande interdite du matériau. Ces niveaux d'énergie permettent des transitions électroniques d-d qui peuvent absorber certaines longueurs d'onde de la lumière visible. Un exemple bien connu est celui du NiO [26],

où la coloration verte est provoquée par de telles transitions d-d. Cette situation théorique est illustrée dans la **Figure I.2**.

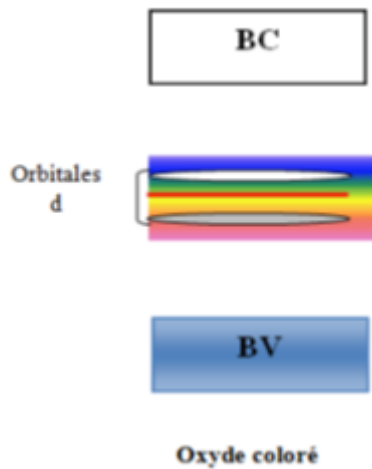


Figure I.2: Représentation schématique de la structure de bande d'énergie dans un TCO [23].

I.2.3.3. Les propriétés des oxydes transparents conducteurs (TCOs)

Un TCO doit répondre à quatre principales caractéristiques : une transparence optique élevée et significative, une bonne conductivité électrique, une stabilité chimique et une durabilité mécanique, y compris la flexibilité [27]. Le coût économique de sa production est généralement un paramètre qui varie en fonction des techniques utilisées pour sa préparation.

I.2.3.3.1. Les propriétés optiques et électriques

Les oxydes transparents conducteurs sont des matériaux qui présentent à la fois des propriétés optiques et électriques intéressantes. Du point de vue optique, ces matériaux sont transparents à la lumière visible, ce qui signifie qu'ils laissent passer la lumière sans la bloquer. Cela les rend utiles pour les fenêtres intelligentes et les écrans d'affichage. En ce qui concerne les propriétés électriques, les oxydes transparents conducteurs sont capables de conduire l'électricité, ce qui les rend adaptés pour les applications nécessitant des contacts électriques transparents, comme les écrans tactiles. Ces matériaux sont largement utilisés dans l'industrie électronique en raison de leur combinaison unique de propriétés optiques et électriques, ce qui les rend essentiels pour de nombreuses technologies modernes.

C'est généralement connu pour qu'un TCO soit apprécié il devrait posséder une transmittance optique supérieur à 80% et une résistivité inférieure à $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$.

I.2.3.3. Les applications des TCOs

Les oxydes transparents conducteurs (TCOs) ont des applications très diverses dans l'industrie des dispositifs électroniques et optiques en raison de leur combinaison unique de

propriétés de transparence optique et de conductivité électrique. Voici quelques-unes de leurs principales applications :

I.2.3.3.1. Capteurs de gaz.

Les capteurs de gaz basés sur les oxydes transparents conducteurs (TCO) fonctionnent en détectant les gaz qui interagissent avec la surface du matériau. Lorsque ces gaz entrent en contact avec le TCO, certaines molécules de gaz s'attachent à sa surface. Cela entraîne la capture d'électrons libres présents dans le matériau, ce qui diminue la conductivité électrique du TCO. En conséquence, la résistivité du TCO augmente en présence de gaz. La sensibilité du capteur, qui représente le rapport entre la résistivité en l'absence et en présence du gaz, permet de mesurer la concentration du gaz détecté. La sélectivité du capteur lui permet de réagir spécifiquement au gaz cible, tandis que la stabilité assure que ses performances restent fiables sur une longue période. Ces capteurs sont largement utilisés dans différents domaines en raison de leur capacité à détecter divers gaz de manière efficace et économique.

Les TCO présentent une grande réactivité en présence de nombreux gaz, le tableau suivant résume quelques exemples de capteurs à base de TCO.

Tableau I.3 : quelques capteurs à base de TCO [28,29].

TCO	Éléments détectés
SnO ₂	Ethanol, H ₂ , H ₂ S
ZnO	Ethanol, NH ₃
SnO ₂ dopé In	CO, CO ₂
ZnO dopé Sn	NO ₂ , CO
ZnSnO ₃	Ethanol

1.2.3.3.3. Cellules solaires photovoltaïques

Les oxydes transparents conducteurs (TCOs) jouent un rôle essentiel dans les applications des cellules solaires photovoltaïques en tant qu'électrodes transparentes. Les TCOs sont utilisés comme couches de contact sur les surfaces des cellules solaires pour collecter le courant électrique généré par l'absorption de la lumière solaire. Grâce à leur haute conductivité électrique et leur transparence à la lumière visible, les TCOs permettent à la lumière du soleil de pénétrer dans la cellule photovoltaïque tout en facilitant la collecte efficace des charges électriques. Parmi les TCOs les plus couramment utilisés dans les cellules solaires photovoltaïques, on retrouve l'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) et l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO). Ces matériaux offrent des propriétés optiques et électriques optimales pour maximiser l'efficacité de conversion de l'énergie solaire en électricité. Grâce à l'utilisation des TCOs, les cellules solaires photovoltaïques sont en mesure de capter plus efficacement l'énergie

solaire et de contribuer ainsi au développement d'une énergie propre et renouvelable pour répondre aux besoins croissants en électricité dans le monde entier [30, 31].

I.2.3.3.4. Couches protectrices ou intelligentes

Les couches protectrices ou intelligentes sont des revêtements appliqués sur les oxydes transparents conducteurs (TCOs) pour améliorer leurs performances, prolonger leur durée de vie ou leur conférer des fonctionnalités supplémentaires. Ces couches jouent un rôle essentiel dans différentes applications des TCOs.

Dans le cas des écrans d'affichage, des couches protectrices sont souvent utilisées pour protéger les TCOs des rayures, de l'abrasion et de l'humidité, ce qui permet de maintenir leur transparence et leur conductivité électrique à long terme. Ces couches peuvent être composées de matériaux tels que des revêtements polymères, des nanocomposites, ou des couches minces de dioxyde de silicium (SiO_2) ou de dioxyde de titane (TiO_2) déposées par des techniques de dépôt sous vide [32].

Par ailleurs, dans le domaine des fenêtres intelligentes, des couches intelligentes peuvent être intégrées aux TCOs pour réguler la transmission de la lumière et de la chaleur en réponse à des stimuli externes tels que la lumière du soleil ou la température ambiante. Ces couches intelligentes, souvent à base de matériaux à changement de phase, modifient leurs propriétés optiques en fonction des conditions environnementales, ce qui permet de réduire la consommation d'énergie pour le chauffage et la climatisation des bâtiments [33].

I.2.3.3.4. Les capteurs optiques

Les capteurs optiques sont des dispositifs essentiels qui détectent et mesurent la lumière ou d'autres formes de rayonnement électromagnétique. Fonctionnant en convertissant la lumière en un signal électrique, ils sont utilisés dans une multitude d'applications. Dans les télécommunications, ils servent à la transmission et la réception de signaux optiques via les réseaux de fibres optiques. Dans l'industrie automobile, ils contrôlent les systèmes d'éclairage automatique et les détecteurs de lumière ambiante. Dans le domaine médical, ils sont présents dans les appareils de mesure de la glycémie et les oxymètres de pouls. Industriellement, ils sont utilisés pour la détection de niveaux, de mouvements et de couleurs. Dans l'électronique grand public, on les retrouve dans les capteurs de luminosité des écrans et les capteurs de mouvement des caméras. Parmi les différents types de capteurs optiques, on compte les photodiodes, les phototransistors, les photorésistances et les cellules photoélectriques, chacun ayant des propriétés spécifiques adaptées à diverses applications. Ainsi, les capteurs optiques occupent une place cruciale dans de nombreux domaines en permettant la détection et la mesure précises de la lumière et d'autres formes de rayonnement électromagnétique. [34].

I.3. Présentation des oxydes métalliques étudiés

I.3.1. Oxyde de nickel (NiO)

Les oxydes de métaux de transition de la première rangée sont en effet parmi les séries de matériaux les plus intéressantes en raison de leurs variations importantes dans les propriétés physiques liées à leur structure électronique. Parmi ces oxydes, l'oxyde de nickel (II) NiO est l'un des semi-conducteurs antiferromagnétiques les plus étudiés et appréciés, en raison de sa vaste gamme d'applications potentielles.

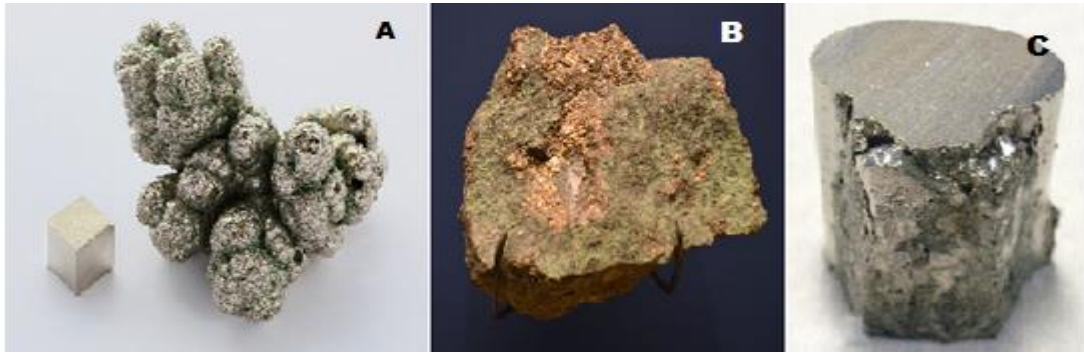


Figure 1.3 : Types de Nickel (A) Nodule de nickel pur, (B) arséniure de nickel, (C) Bloc de nickel. (Source : Wikipédia)

I.3.1.1 Les propriétés générales de NiO

Le NiO, ou l'oxyde de nickel, est un composé binaire de nickel et d'oxygène qui présente plusieurs propriétés intéressantes. Il cristallise dans une structure cubique à faces centrées avec un arrangement d'atomes de nickel entourés d'atomes d'oxygène, formant un octaèdre de coordination. À température ambiante, le NiO se comporte comme un semi-conducteur avec une largeur de bande interdite d'environ 3,6 eV. De plus, il possède des propriétés magnétiques uniques, étant antiferromagnétique en dessous de sa température de Néel, qui est d'environ 523 K [35]. Le NiO est également transparent dans le domaine visible et peut être utilisé comme matériau d'électrode transparente. Il a également des propriétés de conductivité ionique à des températures élevées. Ces caractéristiques en font un matériau d'intérêt pour différentes applications scientifiques et technologiques [36].

I.3.1.1.1. Structure cristalline

Le monoxyde de nickel (NiO) possède une structure cristalline de type NaCl, où les ions Ni(II) et O occupent des sites octaédriques, formant une structure cubique à face centrée. Sa densité volumique est de 6.67 g/cm³, et il appartient au groupe spatial Fm3m [37]. Le paramètre de maille a est de 4.177 Å [38], ce qui le rend environ 18% plus grand que celui du nickel métallique [39]. Dans la structure cristalline, le plan (100) est un plan mixte composé de 50% d'ions Ni et de 50% d'ions O. Contrairement au plan (111), la face (100) est non polaire, ce qui la rend stable. En raison de ces propriétés structurales spécifiques, le NiO présente des caractéristiques électroniques, magnétiques et optiques intéressantes, le rendant

utile pour diverses applications scientifiques et technologiques.

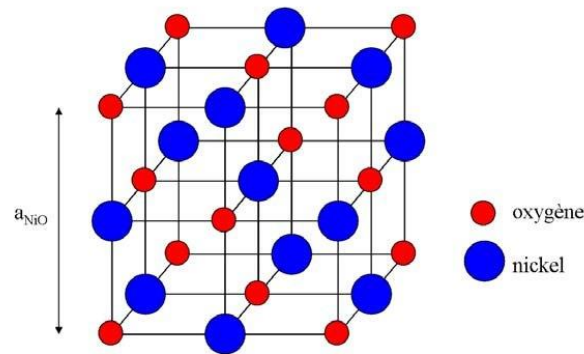


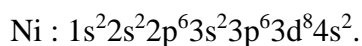
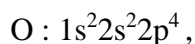
Figure I.4 : La structure cristalline de NiO [39]

I.3.1.1.2. Propriétés électronique

L'oxyde de nickel (NiO) est un candidat prometteur en tant qu'oxyde conducteur transparent avec une conductivité de type p, Le monoxyde de nickel NiO est un semi-conducteur à large bande interdite allant de 3,6 à 4 eV [40]. Ayant une faible conductivité type p, il n'est pas possible de faire les cristaux stœchiométriques de NiO ; ils sont toujours déficitaires en métal (excès d'oxygène) par rapport à la composition stœchiométriques [41].

Les propriétés électriques des films de NiO sont liées à leur microstructure, leur composition et l'atmosphère de recuit. Jlassi M. et al. [42] ont rapporté que la résistivité est d'environ $900 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ pour les échantillons traités à l'air et d'environ $40 \Omega \text{ cm}$ pour les échantillons traités sous azote. Le **Tableau I.4** donne quelques propriétés électriques du NiO.

Pour l'oxyde de nickel, les configurations électroniques des atomes d'oxygène et de nickel sont les suivantes :



Le NiO a fait l'objet de nombreuses recherches depuis des décennies en raison de sa structure électronique intéressante, fortement influencée par les électrons 3d du nickel qui sont localisés dans l'espace, mais répartis sur une large gamme d'énergie en raison de la forte répulsion coulombienne entre eux [43].

Tableau I. 4 : Quelques propriétés électriques de NiO [44].

Propriétés	Valeurs
Type de conductivité	P
Conductivité électrique ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	$10^{-6} - 10^{-1}$
Coefficient de Hall (cm^3/C)	5-120
Densité de porteurs de charge (cm^{-3})	$10^{17} - 10^{18}$
Mobilité ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	0,1- 7,6

I.3.1.1.3. Propriétés Optiques

L'oxyde de nickel est un semi-conducteur transparent au rayonnement ultraviolet (UV), visible et proche infrarouge [40]. Avec une large bande optique de 3,6 à 4 eV [12]. La transmittance varie entre 40% et 80% et l'indice de réfraction est de l'ordre de 2,18 [45]. Les conditions de préparation, les méthodes de dépôt et le dopage sont les paramètres qui influencent les propriétés optiques du NiO.

I.3.2. dioxyde d'étain(SnO₂)

L'oxyde d'étain (SnO₂) est un matériau semi-conducteur transparent de type n. Il se trouve naturellement sous la forme de cassitérite, un minéral d'étain dont la couleur varie du jaune au noir. Son nom provient du grec "kassiteros", signifiant "étain", et a été attribué par le minéralogiste français Beudant en 1832. Cependant, la cassitérite, qui est dure et lourde, est connue depuis plus de 5 000 ans. Le dioxyde d'étain, SnO₂, a un point de fusion élevé de 1620 °C et présente une bonne résistance à la chaleur [46].

En raison de sa disponibilité, de son prix abordable et de son caractère non-toxique, l'oxyde d'étain est l'un des conducteurs transparents les plus fréquemment utilisés dans la littérature. Ses propriétés de semi-conducteur transparent et conducteur ont déjà été exploitées dans divers domaines, notamment les capteurs thermiques et les revêtements [46]. Parmi ses applications, il joue un rôle essentiel dans la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [47], grâce à ses remarquables propriétés électriques liées à l'adsorption de surface. En général, l'adsorption est réversible pour de nombreux gaz, à des températures comprises entre 400 et 500 °C.

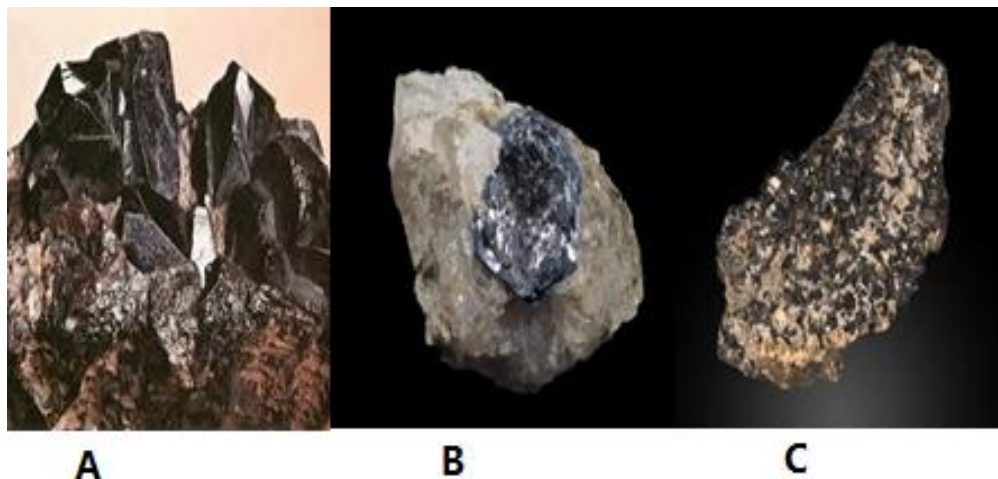


Figure I.5 : Types de dioxyde d'étain : (A) ; (B) étain, (C) étain métallique. (Source : Wikipédia)

I.3.2.1 Les propriétés générales de SnO₂

Le **tableau I.5** résume certaines propriétés physiques de l'oxyde d'étain :

Tableau I.5: Quelques propriétés physico-chimiques du SnO₂ [48, 49].

Propriétés	Valeurs
Synonymes	Cassitérite, oxyde d'étain (IV), oxyde d'étain, oxyde stannique
Formule	SnO ₂
Structure	Tétragonal
Poids moléculaire	150.69g/mol
Aspect	Solide cristallin
Couleur	Blanc ou gris
Point de fusion	1500-1630 °C
Point d'ébullition	1800-1900 °C
Densité	6.90g/cm ³
Solubilité dans l'eau	Insoluble (soluble en acide sulfurique concentré)
Température de Debye	760°C
Résistivité à l'état pur	3.10 ⁸ Ω.cm
Indice de réfraction	2,093

I.3.2.1.1. Structure cristalline

Le dioxyde d'étain, également connu sous le nom de cassitérite lorsqu'il se trouve à l'état normal, possède une structure cristalline de type rutilé [28,48, 49, 50, 51, 52] avec un groupe d'espace de D^{4h} (la structure cristalline possède une symétrie tétragonale ou quadratique) les paramètres du réseau cristallin sont les suivants (a = 4,7382 Å, c = 3,1871 Å). Sa maille élémentaire est quadratique et contient six atomes au total : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène.

Dans cette structure, chaque atome d'étain est situé au centre d'un octaèdre régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain disposés au sommet d'un triangle isocèle [28,48,53]. Les rayons ioniques du cation Sn⁴⁺ et de l'anion O²⁻ ont respectivement des valeurs de 0.071 et 0.14 nm.

La représentation schématique en **figure I.6** illustre une maille élémentaire typique de dioxyde d'étain. Il est à noter que l'orientation cristallographique de la maille du SnO₂ peut varier en fonction du mode d'élaboration de l'oxyde d'étain [54]. Cependant, la plupart des auteurs [48, 55, 56] signalent que les raies de diffraction les plus dominantes correspondent aux plans (110), (101), et (211).

Ces caractéristiques cristallographiques du dioxyde d'étain jouent un rôle essentiel dans ses propriétés physiques et chimiques, ainsi que dans ses applications industrielles.

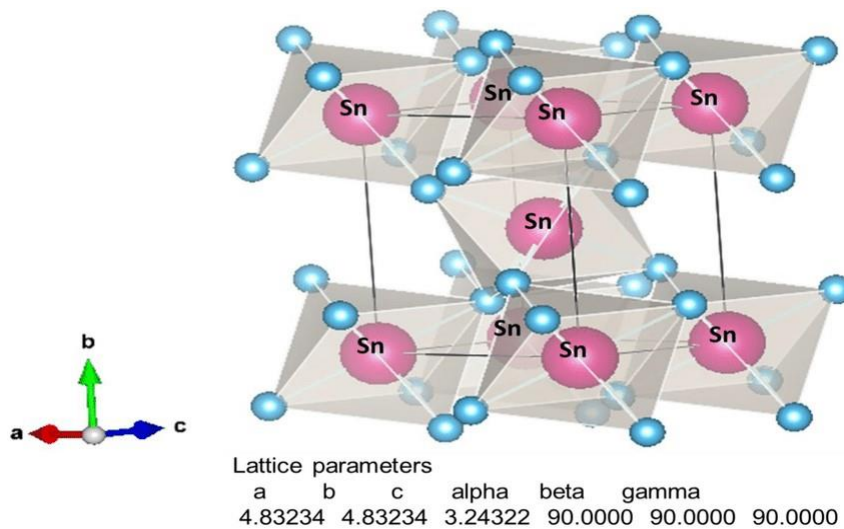


Figure I.6: Structure rutile tétragonale du SnO₂ et paramètres de réseau [57].

I.3.2.1.2. Structure électronique

Le dioxyde d'étain (SnO₂) sous sa forme stœchiométrique présente un comportement isolant. Cependant, lorsque le dioxyde d'étain est déficient en oxygène, il se comporte comme un semi-conducteur de type n.

La déficience en oxygène peut résulter de la présence de lacunes d'oxygène ou d'atomes d'étain interstitiels, ce qui entraîne une réduction de certains ions Sn⁴⁺ en ions Sn²⁺ pour compenser le déséquilibre de charge [58]. Dans ce contexte, la conductivité électronique peut se produire en raison de la mobilité des électrons, qui migrent des sites occupés par les ions Sn²⁺ vers les sites occupés par les ions Sn⁴⁺ [59].

La lacune d'oxygène ainsi créée est neutre et possède deux électrons, qui peuvent être libérés sous l'effet de la température par ionisation simple ou double [60]. Les électrons libérés ont la possibilité de se fixer sur des atomes d'étain Sn⁴⁺, les transformant en ions Sn²⁺, qui agissent alors comme des donneurs d'électrons (**Figure. I. 7**).

La concentration d'électrons dans un échantillon de SnO₂ pur est directement liée à la concentration des lacunes d'oxygène. Une concentration élevée d'électrons peut être expliquée en considérant les lacunes d'oxygène doublement ionisées comme les défauts majoritaires.

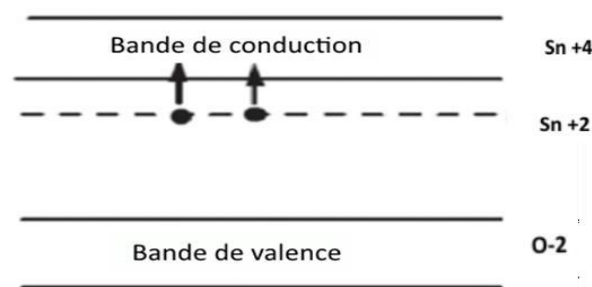


Figure. I. 7 : Représentation du diagramme énergétique du SnO₂ [28].

I.3.2.1.3. Propriétés Optiques

Les propriétés optiques du SnO₂ résultent de l'interaction entre les ondes électromagnétiques et les électrons présents dans le matériau semi-conducteur.

Pour obtenir une transparence efficace sur toute la gamme du domaine visible (400 nm à 800 nm), il est essentiel que l'écart énergétique (bande interdite) soit au moins aussi large que les énergies associées aux fréquences les plus élevées du spectre visible. Une valeur de bande interdite d'au moins 3,1 eV garantirait une bonne transparence dans tout le spectre visible.

Selon la littérature scientifique, le SnO₂ possède une bande interdite directe dont la largeur varie de 3,6 à 4,2 eV (voir **tableau 1.1**). Son indice de réfraction se situe généralement dans la plage de 1,78 à 2,5 [61]. Lorsqu'il est présent sous forme de couches minces, la valeur expérimentale moyenne de la bande interdite est de 3,8 eV [28, 61].

Le dioxyde d'étain présente un type de gap direct, ce qui signifie que les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction se trouvent sur le même axe du vecteur d'onde K dans la zone de Brillouin. En conséquence, les électrons peuvent se déplacer verticalement de la bande de valence à la bande de conduction lorsqu'ils sont excités par l'énergie lumineuse [49,53].

En ce qui concerne ses propriétés optiques spécifiques, l'oxyde d'étain présente une forte absorption dans le domaine ultraviolet, ce qui le rend sensible à cette région du spectre électromagnétique. D'autre part, il affiche une forte réflexion dans le domaine infrarouge. Cependant, il montre une caractéristique importante pour de nombreuses applications : une forte transmission dans toute la gamme spectrale visible.

I.3.3. Oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé chimique constitué de zinc et d'oxygène. On le trouve naturellement dans la nature sous la forme du minéral zincite. C'est un minéral abondant, non toxique et peu coûteux. Il contient principalement du manganèse et est de couleur jaune à rouge. En outre, l'oxyde de zinc peut également être synthétisé artificiellement et se présenter sous forme volumineuse. Sous cette forme, il se présente généralement sous la forme de cristaux hexagonaux blancs ou de poudres blanches [62]. Un aspect important de l'oxyde de zinc est son insolubilité dans l'eau, mais il est soluble dans les acides et les alcalis. Cette propriété lui confère diverses applications industrielles, notamment en tant qu'additif chimique dans la fabrication de caoutchouc, de céramiques, de revêtements et de lubrifiants [63].

En raison de sa biocompatibilité, l'oxyde de zinc est utilisé dans divers domaines médicaux et cosmétiques. Il peut être intégré dans la formulation de médicaments et de produits de beauté en toute sécurité [64]. L'utilisation de l'oxyde de zinc remonte à loin dans l'histoire, et la première mention de son utilisation remonte à 1782 par Guyton de Morveau. Il a souligné que

contrairement à certaines croyances, l'oxyde de zinc n'est pas toxique, et il a recommandé de le préférer à la céruse, un autre composé à base de zinc potentiellement dangereux [65].

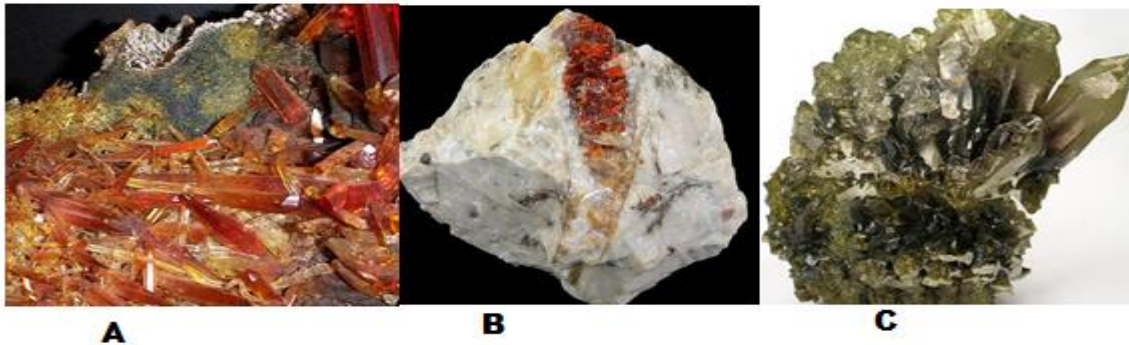


Figure 1.8 : Photographie d'un cristal naturel de zincite : (A) Zincite, Arizona ; (B) Zincite rouge, (C) Zincite de synthèse multi-teinte. (Source : Wikipédia)

I.3.3.1 Les propriétés générales de ZnO

Le ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite, ce qui signifie qu'il est transparent dans le visible et le proche infrarouge. Ces caractéristiques particulières rendent ce matériau très polyvalent et utile dans diverses applications technologiques.

Une utilisation courante du ZnO est dans la fabrication de varistances qui permettent de limiter de grandes variations de tension dans les dispositifs électroniques en céramique polycristalline. Ces varistances présentent des caractéristiques courant-tension non linéaires très utiles.

De plus, le ZnO trouve des applications importantes en photo-catalyse, optoélectronique, notamment dans les domaines de la photoluminescence et de l'électroluminescence. Il peut également être utilisé comme capteur de produits chimiques lorsqu'il est sous forme de couches minces [66,67].

Les propriétés électromécaniques du ZnO sont également remarquables, ce qui en fait un conducteur transparent idéal pour les dispositifs acoustiques et les lignes à retard micro-ondes. De plus, en raison de ses propriétés piézoélectriques, il peut être employé à grande échelle comme matériau piézoélectrique [64].

I.3.3.1.1. Structure cristalline

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur du groupe II-VI présent sous la forme naturelle "zincite", mais il peut également être synthétisé artificiellement sous forme massive. Il cristallise dans les trois structures cristallines suivantes : Zinc-Blanc, Rocksalt et Würtzite (**Figure 1.9**). Ces différentes phases dépendent principalement des conditions de formulation du matériau étudié (température, pression, substrat, etc.) [23,68,69].

- ✓ La structure métastable sous grande pression hydrostatique (10^{-15} GPa). (Dans une phase cubique type NaCl (B1)), nommée aussi « Rocksalt », dont le paramètre de maille est de (4.271

– 4.300 Å) [23,69,70].

- ✓ La structure wurtzite hexagonale compacte (B4) dont les paramètres de maille sont $a = (3.2475 - 3.2501 \text{ \AA})$ et $c = (5.2042 - 5.2075 \text{ \AA})$. Cette structure qui appartient au groupe d'espace $P6_3mc$, est la plus stable et la plus favorisée dans les conditions normales de température et pression [70].
- ✓ Structure blende de zinc (cubique B3) lorsqu'elle est déposée sur des substrats à symétrie cubique sous haute pression (environ 9 GPa) dont le module de réseau est (4,60 - 4,619 Å) [23,70].

Dans des conditions normales de température et de pression, la structure wurtzite est la plus stable. Dans cette structure, les ions d'oxygènes O^{2-} forment un réseau hexagonal compact, tandis que les ions Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant la même disposition que les ions d'oxygène. Cependant, en réalité, le cristal de ZnO contient des atomes de zinc et d'oxygène légèrement décalés par rapport à la structure wurtzite idéale. Le rapport empirique c/a est égal à environ 1,603, ce qui est inférieur à la valeur théorique de la structure hexagonale combinée ($\sqrt{8/3} \approx 1,633$) [68,70]. Cette différence peut s'expliquer par la nature ionique de la liaison Zn-O (La distance Zn-O est comprise entre 1.99 et 2 Å), due à l'électronégativité plus élevée de l'atome d'oxygène, ce qui entraîne un écart accru par rapport aux matériaux présentant uniquement des liaisons covalentes [23,71]. Ce phénomène pourrait également expliquer l'origine thermoélectrique de l'oxyde de zinc.

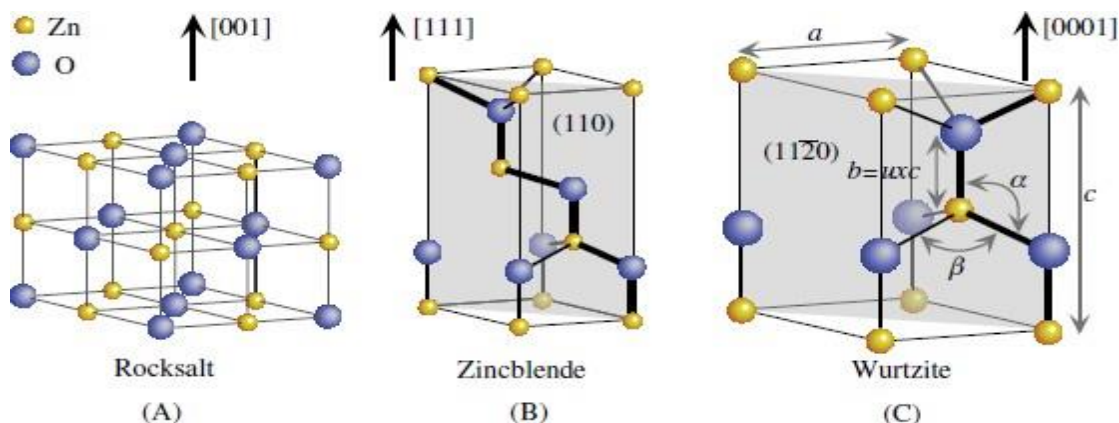


Figure 1.9 : Différentes structures du ZnO [69,72].

I.3.3.1.2. Propriétés électriques

Le ZnO possède certaines caractéristiques électriques spécifiques qui le rendent intéressant pour de nombreuses applications technologiques. Voici quelques-unes de ses propriétés électriques clés :

- ✓ Bande interdite : Le ZnO a une bande interdite relativement large, d'environ 3,37 électron-volts (eV) à température ambiante. Cette bande interdite détermine la quantité d'énergie nécessaire pour qu'un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui influe sur les propriétés de conduction électrique du matériau [68,69,70,71,72].

- ✓ Conductivité intrinsèque : À température ambiante, le ZnO est généralement un isolant ou un semi-conducteur faiblement conducteur. Cependant, la conductivité du ZnO peut être améliorée en dopant le matériau avec des impuretés appropriées pour augmenter le nombre de porteurs de charge (électrons ou trous) et ainsi améliorer la conduction électrique [73].
- ✓ Type de porteurs majoritaires : Le type de dopage détermine le type de porteurs majoritaires dans le ZnO dopé. Un dopage avec des éléments donneurs d'électrons (comme l'aluminium, le gallium ou l'indium) conduit à des porteurs d'électrons majoritaires (n), tandis que le dopage avec des éléments accepteurs d'électrons (comme le lithium ou le magnésium) conduit à des porteurs de trous majoritaires (p) [74].
- ✓ Mobilité des porteurs : La mobilité des porteurs de charge dans le ZnO dopé est une mesure de leur capacité à se déplacer sous l'influence d'un champ électrique. La mobilité élevée des porteurs est essentielle pour des applications telles que les dispositifs électroniques à haute vitesse [75].
- ✓ Effets piézoélectriques : Le ZnO présente également des propriétés piézoélectriques, ce qui signifie qu'il peut générer une tension en réponse à une contrainte mécanique, et inversement, il peut se déformer sous l'influence d'un champ électrique. Cela rend le ZnO utile dans les applications de capteurs et de dispositifs acoustiques [76].

Les propriétés électroniques les plus importantes du ZnO sont résumées dans le **tableau 1.6**, où m_0 est la masse de l'électron ($9,1094 \cdot 10^{-31}$ kg).

Tableau 1.6 : Quelques propriétés électriques du ZnO [77,69].

Propriété	Valeur	Propriété	Valeur
Nature de la bande interdite	Directe	Densité d'Etats dans BV	$3.71 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$
Largeur de la bande interdite	3.34 eV	Densité d'Etats dans BC	$1.16 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$
Type de la conductivité	n et p	Vitesse thermique des électrons	$2.2 \cdot 10^7 \text{cm s}^{-1}$
Mobilité maximale des électrons	$200 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	Vitesse thermique des trous	$1.5 \cdot 10^7 \text{cm s}^{-1}$
Masse effective des électrons	$0.28 m_0$	Résistivité maximale	$10^6 \Omega \text{m}$
Masse effective des trous	$0.60 m_0$	Résistivité minimale	$10^{-1} \Omega \text{m}$

I.3.3.1.3. Propriétés Optiques

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap énergétique, qui le classe parmi les oxydes transparents conducteurs (TCOs) une fois dopé. En couche mince, l'indice de réfraction du ZnO varie généralement entre 1,90 et 2,20, et il émet des photons lorsqu'il est exposé à un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4 \text{ eV}$) [69,72,77].

Ce semi-conducteur transparent présente également une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets (UV), ce qui en fait un matériau utile pour les applications UV. La transmission des films de ZnO est en moyenne supérieure à 80% dans le domaine visible et reste sensiblement indépendante de l'épaisseur de la couche. Le gap optique (E_g) du ZnO, correspondant à l'énergie nécessaire pour exciter un électron d'un état lié à un état non lié dans la bande de conduction, est crucial pour comprendre la réponse optique du matériau et concevoir des dispositifs optoélectroniques tels que des cellules solaires ou des capteurs optiques. Les propriétés optiques du ZnO en couches minces dépendent fortement de la méthode d'élaboration, de la qualité des couches, du traitement thermique, ainsi que du type et de la concentration du dopant utilisé.

I.4. Elaboration des couches minces

I.4.1. Les couches minces et méthodes de dépôt

I.4.1.1. Définition de couches minces

Une couche mince est une fine couche de matériau déposée sur un "substrat", ce sont des couches de 10...100 nanomètres d'épaisseur. Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes. Par exemple la réflexion optique ou l'absorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique [78].

Au cours des deux dernières décennies, les couches minces ont joué un rôle de plus en plus important dans la nanotechnologie et ont connu un développement rapide et des résultats impressionnants dans de nombreux domaines.

I.4.1.2. Croissance d'une couche mince

Le dépôt de couches minces se déroule généralement en trois étapes qui peuvent être entièrement séparées ou superposées selon le procédé utilisé [79] :

- *Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer* : elles peuvent provenir de sources différentes ; solide, liquide ou vapeur.
- *Transport de ces espèces de la source vers le substrat* : c'est la partie cruciale d'un Dépôt, par ce que la manière de transport détermine la qualité de la couche (film).
- *Dépôt et croissance de la couche sur le substrat* : l'état de la surface du substrat joue un rôle important dans l'orientation et la structure cristalline de la couche.

L'obtention de propriétés optimales des couches minces dépend en grande partie des paramètres suivants :

- ✚ Nature de la technique de dépôt.

- ✚ Accord de paramètres de maille entre film et substrat.
- ✚ Qualité du substrat.
- ✚ Température de dépôt.
- ✚ Composition chimique.

I.4.1.3. Méthodes d'élaboration des couches minces

L'obtention des couches minces requises utilisées dans de nombreuses applications dépend de la technique de dépôt. Par conséquent, la méthode de préparation la plus appropriée pour l'application requise doit être choisie et les normes et conditions de préparation doivent être contrôlées autant que possible. C'est le plus important de ces facteurs : la nature du matériau à déposer, la vitesse de dépôt, l'épaisseur de la couche, le substrat supportant la couche, la température de dépôt, la qualité cristalline, et le coût économique.

Les techniques d'élaboration des couches minces peuvent être classées en deux grands types : physiques et chimiques Comme le montre **la Figure I.10**.

- ❖ Les méthodes physiques offrent des films de haute qualité qui requièrent des dépenses élevées, consistent à élaborer la couche en extrayant la matière d'une cible, Incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition) [80,81,82], l'ablation laser [83,84], l'évaporation sous vide [85], et la pulvérisation Cathodique (sputtering) [86,87].
- ❖ Les méthodes chimiques sont plus simples plus faciles et moins coûteuses, et elles sont également bien développées durant ces dernières décennies, permettent d'élaborer la matière par des réactions chimiques ou des décompositions de molécules. Parmi ces méthodes, on peut citer le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) [88], Laser CVD (LPCVD), Plasma CVD (PECVD) [89], le spray pyrolyse [90], le sol-gel [91] et l'électrodéposition [92].

La (**Figure I.10**) résume les différents classements des méthodes d'élaboration des couches minces.

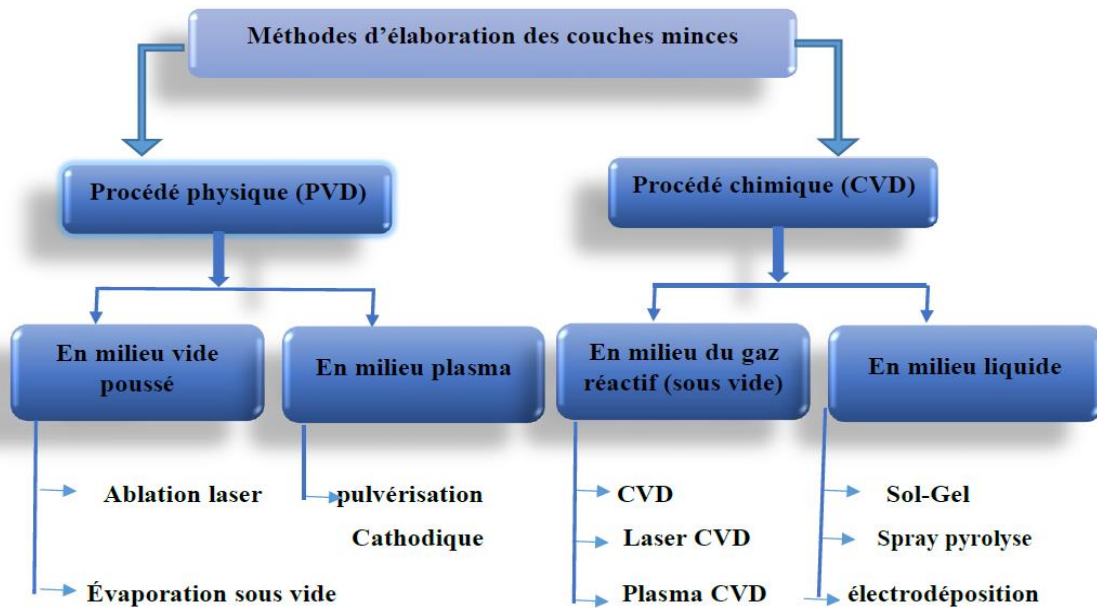


Figure I.10 : Classification des procédés de fabrication des couches minces.

Parmi ces techniques, nous avons choisi une méthode chimique pour déposer nos couches qui est le Sol-Gel (dessin par trempage). En raison des nombreux avantages qu'il offre et de ses résultats efficaces.

I.4.1.3.1. Procédé Sol-Gel

Le procédé sol-gel, bien que connu depuis plus de 150 ans où il a été découvert par le scientifique Ebelmann en 1846 [93], la technique sol-gel a été largement utilisée pour produire des matériaux cristallins et poreux aux propriétés physico-chimiques accordables pour de nombreuses applications, telles que les catalyseurs, les verres, les céramiques (composites ou non), les dépôts en couches minces, les fibres, ...etc. Le premier brevet fut déposé en 1939 pour la fabrication de rétroviseurs par la société Schott-Glaswerke.

L'attrait pour cette méthode est dû aux divers avantages qu'elle présente :

- La pureté chimique des matériaux obtenus,
- La synthèse de poudres très fines,
- Des méthodes de mise en forme variées, solides, poudres et couches minces.

Dans ce travail, la méthode sol-gel a été utilisée pour déposer des couches minces d'oxydes de SnO_2 et pour préparer des poudres de NiO et ZnO . C'est une méthode simple, facile et peu coûteuse. Vous trouverez ci-dessous une description détaillée de cette méthode.

I.4.1.3.1.1. Description de la méthode Sol-Gel

La méthode Sol-Gel, abréviation de "solution-gélification", est une approche de synthèse chimique idéale pour fabriquer des matériaux tels que des films minces, des poudres, des fibres et des céramiques. Elle est particulièrement bien adaptée pour créer des revêtements,

notamment des couches minces d'oxydes et des poudres [94].

Le processus Sol-Gel consiste à former un réseau d'oxydes par condensation multiple de particules dans un liquide. Le "sol" fait référence à la distribution stable des particules colloïdales ou des polymères dans le solvant. Ces particules peuvent être cristallines ou non cristallines. En d'autres termes, la méthode Sol-Gel implique la précipitation d'une solution chimique, ce qui permet de générer des particules nanométriques par condensation, précipitation et traitement hydrothermique [95].

Effectivement, le procédé Sol-Gel conduit à la formation de gels à partir d'un mélange liquide à température ambiante. Ce processus implique plusieurs étapes clés [94,95,96,97] :

- **Dissolution des précurseurs** : Les précurseurs chimiques inorganiques sont d'abord dissous dans un solvant approprié, qui peut être de l'eau, un alcool ou un autre solvant organique. Ces précurseurs sont des composés chimiques qui, lorsqu'ils subissent des réactions chimiques spécifiques, conduiront à la formation des matériaux désirés.
- **Hydrolyse** : Les précurseurs dissous subissent une réaction d'hydrolyse, qui est la réaction entre les groupes fonctionnels des précurseurs et les molécules d'eau présentes dans le solvant. Cette réaction d'hydrolyse entraîne la formation de groupes hydroxyles (OH⁻) sur les précurseurs.
- **Condensation** : Les groupes hydroxyles formés lors de l'hydrolyse commencent à réagir entre eux par condensation, c'est-à-dire la formation de liaisons chimiques supplémentaires entre les atomes. Cette réaction de condensation conduit à la création de liaisons tridimensionnelles, formant ainsi un réseau de polymères ou de colloïdes, qui est le gel.
- **Vieillessement** : Après la condensation, le gel est laissé à vieillir pendant un certain temps, pendant lequel la réticulation du réseau se renforce. Ce processus de vieillissement peut prendre de quelques heures à plusieurs jours, selon le type de gel et les propriétés souhaitées du matériau final.
- **Formation de la couche mince** : Une fois le gel formé et vieilli, il peut être utilisé pour créer des couches minces. La solution de gel peut être appliquée sur un substrat approprié par différentes techniques, telles que le trempage, l'immersion, la centrifugation ou le revêtement au pinceau.
- **Séchage** : Après l'application de la solution de gel sur le substrat, le solvant doit être éliminé pour former la couche solide. Le séchage peut être effectué à l'air libre, au four ou par supercritique en utilisant du CO₂ supercritique. Le séchage permet d'obtenir une couche mince, mais généralement encore poreuse.
- **Traitement thermique (facultatif)** : Dans certains cas, un traitement thermique supplémentaire, également appelé calcination, peut être effectué. Ce traitement permet d'éliminer les composants organiques résiduels et d'améliorer la cristallinité du matériau.

La **figure I.11** montre les étapes les plus importantes de la formation du matériau à l'aide de la méthode Sol-gel.

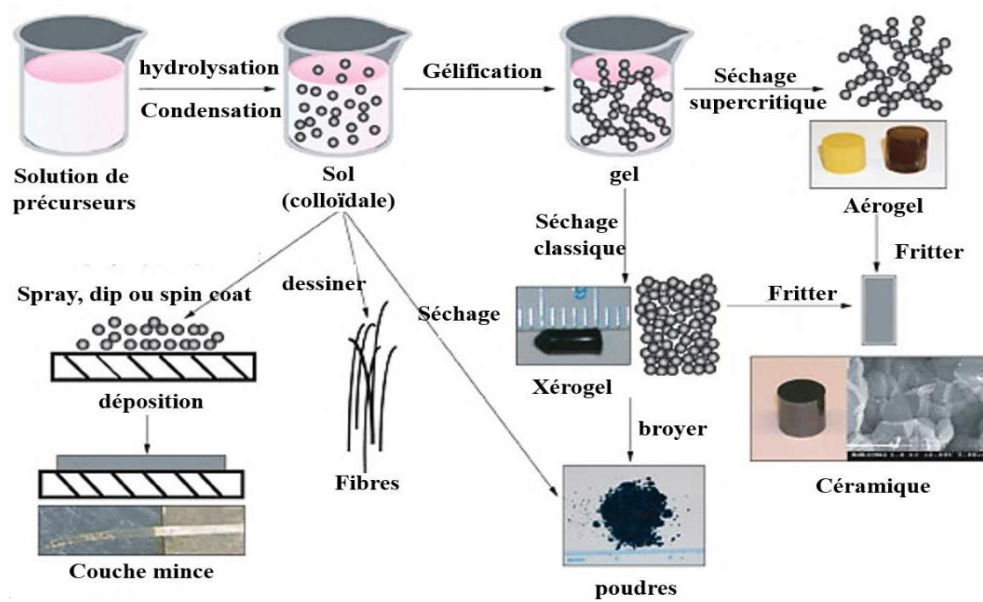


Figure I.11 : Synthèse d'un matériau par voie Sol-Gel [98].

La **Figure I.12** montre les étapes les plus importantes du procédé sol-gel

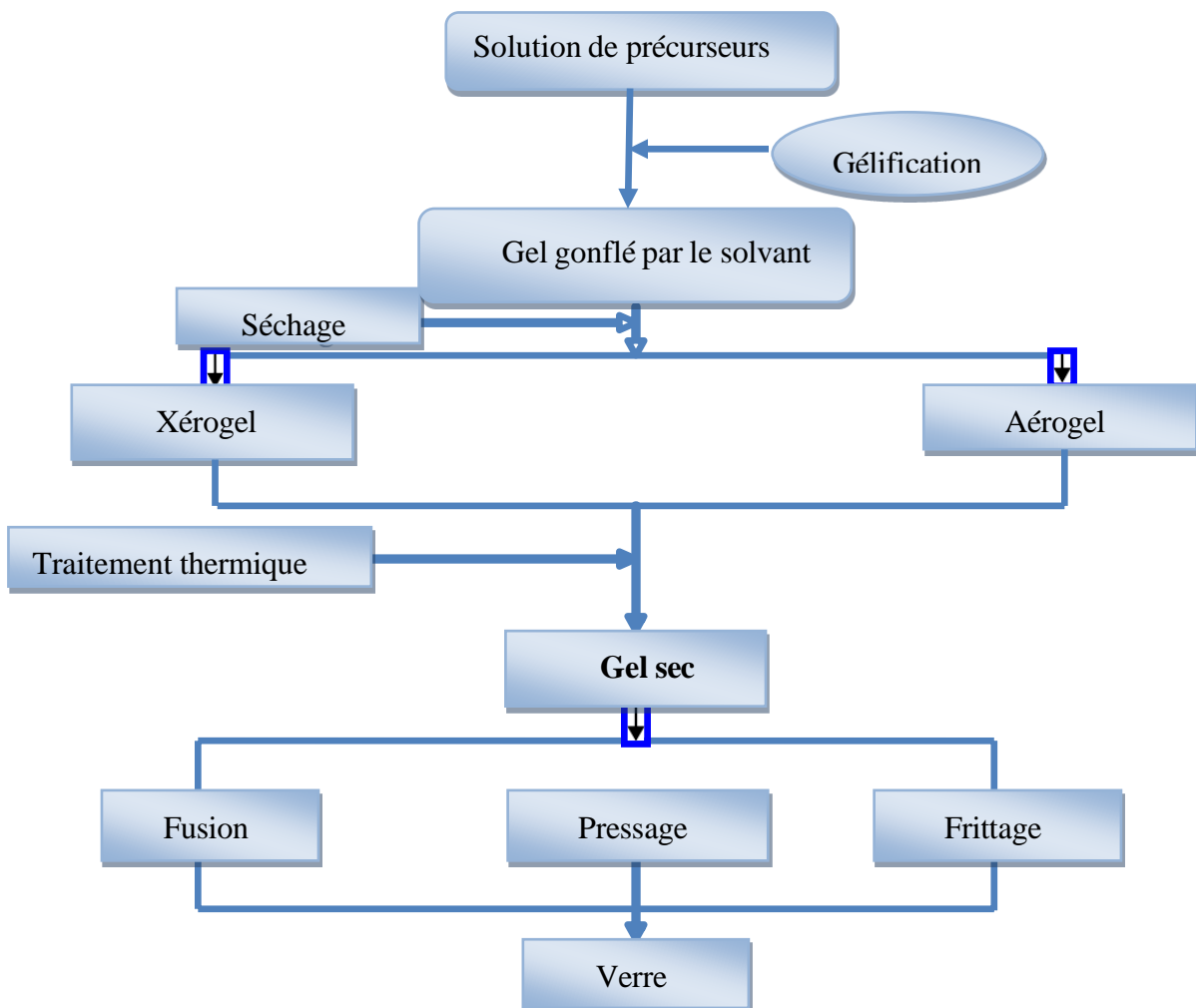


Figure I.12 : Les étapes les plus importantes du procédé sol-gel [99].

I.4.1.3.1.2. Les différentes méthodes de dépôt Sol-Gel en couches minces

Plusieurs techniques ont été développées pour déposer une solution Sol-Gel en couches minces d'épaisseur contrôlée sur un substrat donné. Chacun d'eux a ses propres caractéristiques et méthode d'application, car il a reçu une bonne attention de la part des chercheurs dans plusieurs applications. Parmi les techniques de sédimentation, on citera les plus courantes dans le domaine de l'industrie et de la recherche scientifique.

I.4.1.3.1.2.a. Centrifugation (spin-coating)

Dans cette technique de "spin coating", un excès de la solution préparée est appliqué sur le substrat. Ensuite, le substrat est mis en rotation afin d'étaler le liquide sur la surface à travers la centrifugeuse, après avoir maintenu la rotation pendant un certain temps à une vitesse constante pour expulser le liquide en excès et obtenir une couche d'épaisseur uniforme souhaitée. Dans le même temps, une évaporation a lieu du fait de la volatilité du solvant (voir **Figure. I.13**) Dans l'ensemble, c'est une technique facile à mettre en œuvre qui permet d'obtenir des couches d'excellente qualité. Mayrhofer [100] a publié un modèle qui prend en compte les paramètres jouant un rôle lors de la sédimentation et donne l'épaisseur requise, théoriquement calculée au préalable.

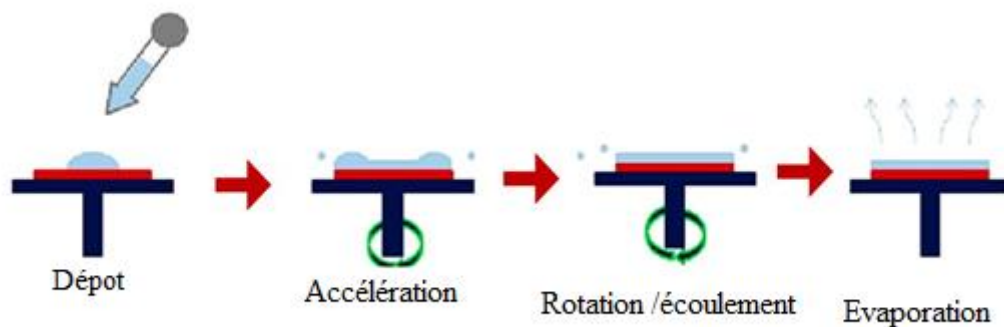


Figure I.13 : Schéma de la méthode de dépôt par spin-coating.

I.4.1.3.1.2.b. Meniscus -coating (roll-coating)

La technique de laminage n'est pas connue et est réalisée par dépôt d'un matériau polymère via une tige poreuse sur la surface de l'objet à traiter. Nous avons pu obtenir une épaisseur uniforme et fine (inférieure à 1 μm). Il permet de réaliser des dépôts sur des substrats de grande taille (industriels). Il est utilisé, par exemple, pour recouvrir des éléments tels que des écrans plats, des dispositifs optiques, des tranches de silicium-germanium et des circuits imprimés hybrides.

I.4.1.3.1.2.c. L'aérosol-gel (spray-coating)

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et à l'amener jusqu'au substrat où il se dépose. Cette technique offre des possibilités particulières très intéressantes, principalement lorsque le substrat possède des surfaces complexes. Cependant son utilisation est difficile pour

des grandes surfaces [101].

I.4.1.3.1.2.d. Méthode de dip-coating ou « trempage–tirage »

La technique utilisée dans ce travail est le dip-coating aussi appelé pull-out soaking method dans laquelle l'épaisseur des films est contrôlée en faisant varier la vitesse de dépôt.

Le principe de cette méthode est que le support est immergé dans la solution, étiré à vitesse constante, sans vibration dans l'environnement et à une température déterminée. De plus, ce système permet d'obtenir des couches de haute qualité, ce qui a été démontré dans plusieurs études menées par des chercheurs, notamment Brinker et Scherer [102-103].

L'épaisseur et la régularité de la couche déposée sont déterminées par la vitesse d'étirage et le degré de vibration, et la viscosité du liquide joue un rôle dans la détermination des propriétés morphologiques et de l'épaisseur de la couche déposée [104]. Cette méthode comporte trois étapes de base : immersion du support, retrait de celui-ci, et dont la dernière est l'évaporation des composés volatils (**Figure. I.14**).

Le dispositif utilisé consiste en un récipient contenant une solution préparée à partir de plusieurs composés pour y plonger les supports, un câble de liaison au moteur servant à immerger les supports et à le tirer à vitesse constante.

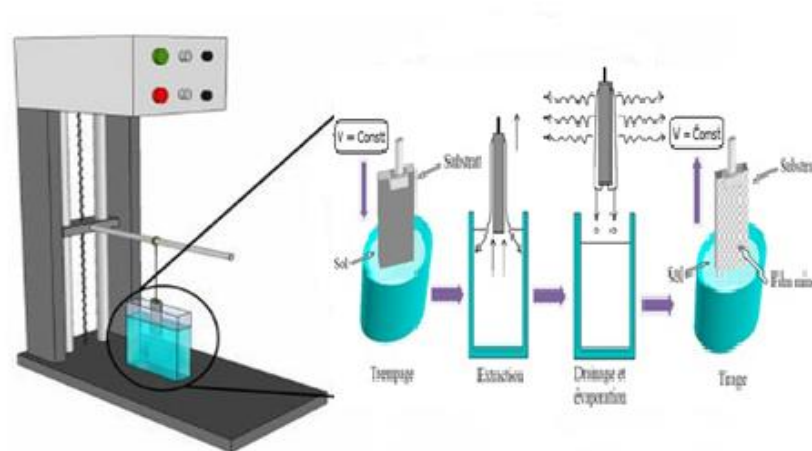


Figure I. 14 : Schéma de la méthode de dépôt par dip-coating [105].

La réalisation des couches par dip-coating s'effectue en quatre temps :

1. La préparation des substrats.
2. La préparation de solution.
3. Le dépôt du film par “dip-coating”.
4. Le séchage et le traitement thermique.

L'étape la plus importante est de préparer la solution avec certaines concentrations et de choisir les précurseurs qui se dissolvent dans un bon solvant et le meilleur est l'éthanol avec l'ajout du catalyseur approprié pour obtenir une solution transparente et homogène.

I.4.1.3.1.2. Les avantages et Inconvénients du procédé Sol-Gel

Les principaux avantages et inconvénients de la méthode Sol-Gel sont résumés ci-dessous [106,107,108,109].

A. Les principaux avantages :

- ✓ Faible coût énergétique.
- ✓ Simplicité des équipements et facilité de mise en œuvre du matériau.
- ✓ Obtention de couches minces, homogènes.
- ✓ Possibilité de varier l'épaisseur des couches en répétant le processus de dip-coating.
- ✓ Réalisation de couches minces d'oxydes métalliques à basse température, adaptée aux substrats thermosensibles.
- ✓ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- ✓ Facilité d'obtention de dépôts multicouches en une seule opération.
- ✓ Facilité de dopage en grande quantité.
- ✓ Possibilité de déposer sur des substrats de grande taille et de forme complexe.

B. Les principaux inconvénients :

- Coût élevé des précurseurs alcoxyde.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- Manipulation d'une quantité importante de solvants.
- Faible épaisseur des couches, nécessitant plusieurs étapes de dépôt et de séchage pour atteindre l'épaisseur souhaitée.
- Toxicité potentielle des précurseurs utilisés, nécessitant des précautions lors de la manipulation et de la préparation des matériaux.

I.5. La photocatalyse : principes fondamentaux et applications pratiques

I.5.1. Définition de photocatalyse

Parmi les nombreuses applications qui ont rencontré un grand succès dans le domaine de l'environnement, de la décontamination, de la purification de l'eau et de l'énergie solaire, figure l'application de la photocatalyse, définie comme un processus chimique qui se produit dans la lumière, généralement sous forme de rayonnement ultraviolet (UV) ou visible, est utilisée pour déclencher une réaction chimique sur la surface d'un matériau appelé photocatalyseur. Ce processus est souvent utilisé pour accélérer les réactions chimiques et décomposer des substances indésirables présentes dans l'environnement. La photocatalyse est largement utilisée pour la dégradation, la réduction et la minéralisation des composés organiques dangereux en CO₂ et H₂O [1,110,111]. L'application peut être utilisée pour la réduction des ions métalliques toxiques, la perturbation et la destruction des microorganismes hydriques et la décomposition des polluants de l'air en composés organiques volatils

Le photocatalyseur est généralement un matériau semi-conducteur qui peut absorber l'énergie lumineuse et utiliser cette énergie pour initier une réaction chimique. Lorsque la lumière frappe la surface du photocatalyseur, les électrons du matériau acquièrent une énergie suffisante pour passer à un niveau d'énergie plus élevé, laissant derrière eux des trous électroniques. Ces électrons et trous peuvent ensuite participer à des réactions redox (réduction-oxydation) avec des substances environnantes adsorbées sur la surface du photo-catalyseur [112,113,114].

Un exemple courant d'application de la photocatalyse est la décomposition des polluants atmosphériques tels que les oxydes d'azote (NO_x) et les composés organiques volatils (COV). Les photocatalyseurs peuvent également être utilisés pour dégrader les substances toxiques dans l'eau, purifier l'air intérieur, et même détruire certaines bactéries et virus en raison de leur activité antimicrobienne [115,116].

I.5.2. Les oxydes métalliques actifs aux photocatalyse

Parmi les oxydes métalliques actifs en photocatalyse, le dioxyde de titane (TiO₂) est l'un des plus étudiés et utilisés. Le TiO₂ présente une large bande interdite, ce qui signifie qu'il est capable d'absorber efficacement la lumière ultraviolette et une partie de la lumière visible. Lorsque la lumière frappe la surface du TiO₂, des paires électron-trou sont générées, et ces charges séparées réagissent avec les molécules adsorbées sur la surface du photocatalyseur, entraînant la dégradation des contaminants organiques et inorganiques [117,118,119].

D'autres oxydes métalliques tels que le zinc oxyde (ZnO) et le tungstate de bismuth (Bi₂WO₆) sont également des photocatalyseurs actifs. Le ZnO a une structure de bande interdite similaire à celle du TiO₂, ce qui lui permet de réagir à la lumière ultraviolette et d'initier des processus photocatalytiques similaires. Le Bi₂WO₆ a une bande interdite plus étroite que le TiO₂, ce qui signifie qu'il peut également absorber une plus grande partie de la lumière visible, élargissant ainsi son spectre d'activité photocatalytique [117,120].

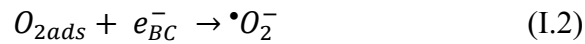
I.5.3. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est basée sur la génération de paires électron/trou (e⁻/h⁺) lors de l'excitation d'un semi-conducteur (SC), par des photons suffisamment énergétiques ($h\nu \geq E_g$), E_g étant le gap optique qui représente l'écart énergétique entre la bande de valence (BV) et de conduction (BC). Les électrons sont excités et passent de la bande de valence vers la bande de conduction. Simultanément, il y a formation d'une lacune (h_{BV}^+), qu'on nomme « trou », sur la bande de valence [121].



L'électron peut participer à des réactions de réduction et le trou à des réactions d'oxydation

L'électron peut réduire une molécule d'oxygène adsorbée et former ainsi un radical superoxyde ($\bullet O_2^-$) capable de participer à son tour à des réactions d'oxydation :



Le trou peut oxyder une molécule d'eau adsorbée à la surface du catalyseur pour former un radical hydroxyle très réactif [122].

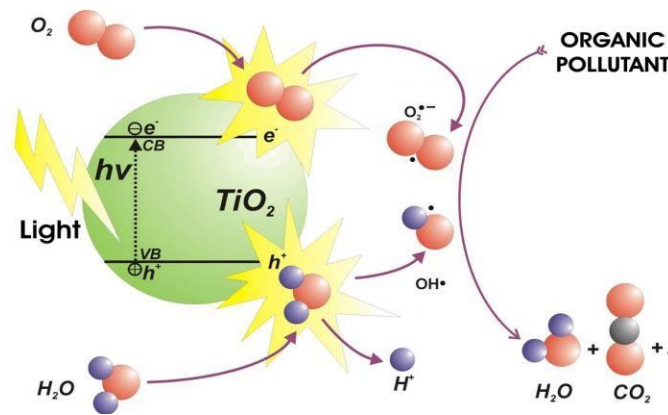
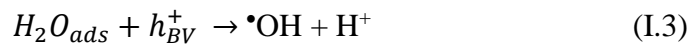


Figure I.15 : Principe de la photocatalyse hétérogène [117,121].

I.5.4. Avantages et inconvénients de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages et inconvénients, en fonction des applications spécifiques et des contextes d'utilisation. Voici une liste des principaux avantages et inconvénients de la photocatalyse [113,114,117,118,120] :

✓ **Avantages de la photocatalyse :**

- **Dégradation des polluants** : La photocatalyse permet la dégradation efficace de polluants organiques et inorganiques présents dans l'air, l'eau et les surfaces solides, contribuant ainsi à la dépollution de l'environnement.
- **Purification de l'eau** : La photocatalyse est utilisée pour éliminer les polluants et les contaminants de l'eau, y compris les substances toxiques et les bactéries, améliorant ainsi la qualité de l'eau potable.
- **Faible consommation d'énergie** : La photocatalyse utilise principalement la lumière solaire ou des sources lumineuses peu énergivores comme source d'énergie, ce qui en fait une technologie relativement économe en énergie.
- **Réaction rapide** : Les réactions photocatalytiques peuvent se produire rapidement, ce qui permet une dégradation rapide des contaminants.
- **Sélectivité** : La photocatalyse peut être sélective, ciblant spécifiquement certains polluants sans affecter les substances non ciblées.
- **Faible production de sous-produits toxiques** : Comparée à certaines autres méthodes de dégradation de contaminants, la photocatalyse génère souvent moins de sous-produits toxiques.

✓ Inconvénients de la photocatalyse :

- **Sélectivité limitée** : Bien que la photocatalyse puisse être sélective, elle peut également entraîner des réactions indésirables et générer des sous-produits nuisibles dans certaines conditions.
- **Dégradation incomplète** : Dans certaines situations, la photocatalyse peut ne pas être en mesure de dégrader complètement certains polluants complexes, laissant des résidus potentiellement toxiques.
- **Sensibilité à la lumière** : La photocatalyse nécessite une source de lumière adéquate pour fonctionner, ce qui peut être un inconvénient dans les environnements sombres ou à faible luminosité.
- **Coûts associés** : L'utilisation de photocatalyseurs spécifiques, de co-catalyseurs ou de sources lumineuses peut entraîner des coûts supplémentaires.
- **Matériaux spécifiques** : Certains photocatalyseurs efficaces peuvent être composés de matériaux coûteux ou rares, limitant leur utilisation à grande échelle.
- **Dépendance aux conditions environnementales** : La performance de la photocatalyse peut être influencée par les conditions environnementales, telles que la température, l'humidité et la présence d'autres substances.

Il est important de noter que malgré certains inconvénients, la photocatalyse reste une technologie prometteuse avec un potentiel significatif pour la dépollution, la purification de l'eau et d'autres applications environnementales. Les recherches continues visant à améliorer les photocatalyseurs et les conditions de réaction contribueront à exploiter pleinement les avantages de cette technologie tout en atténuant ses inconvénients.

I.6. Les photodétecteurs

En pleine évolution technologique à grande vitesse, les photodétecteurs se retrouvent dans de nombreux dispositifs industriels destinés aux activités de contrôle ou de communication et dans le domaine de l'astronomie et de l'espace où ils sont utilisés dans l'exploration spatiale pour détecter le rayonnement électromagnétique des planètes, des étoiles et des objets, dans le domaine militaire utilisant des caméras infrarouges ainsi que dans le domaine médical tel que l'imagerie médicale à rayons X et le scanner, qui sont utilisés pour détecter les rayons X et les convertir en images numériques. En effet, aujourd'hui les détecteurs d'images occupent une place importante dans nos vies et on peut facilement les voir dans nos smartphones, télécommandes, etc.

I.6.1. Définition d'un Photodétecteur

Un photodétecteur est un dispositif optoélectronique conçu pour détecter et mesurer la lumière ainsi que d'autres formes de rayonnement électromagnétique, telles que les rayons X et les rayons gamma. Il convertit le signal optique en énergie thermique ou mécanique

utilisable, principalement électrique [123]. Il est largement utilisé dans de nombreuses applications, des capteurs de lumière ambiante sur les smartphones aux systèmes de communication optique à haut débit [124].

I.6.2. Principe de fonctionnement d'un photodétecteur

Le principe de fonctionnement des photodétecteurs repose sur la conversion de l'énergie lumineuse (photons) en énergie électrique (charges électriques) où l'interaction entre la lumière (photons) et la matière génère des charges électriques (électrons et trous) dans le matériau semi-conducteur du photodétecteur. Ces charges électriques produisent un courant électrique qui peut être mesuré et interprété, permettant de détecter et de mesurer la lumière ainsi que d'autres formes de rayonnement électromagnétique [125].

Les photodétecteurs reposent sur l'effet photoélectrique comme illustré dans la **figure I.16**, où l'interaction d'un photon avec un matériau semi-conducteur lui permet de transférer son énergie à un électron, le libérant ainsi de son orbite atomique et créant une paire électron-trou. Cette excitation génère un courant électrique détectable. Une fois cette paire créée, le matériau met en place un mécanisme pour séparer les charges, où les électrons et les trous se déplacent vers des régions spécifiques du dispositif en fonction de leur polarité. Cette séparation des charges crée un courant électrique mesurable [126]. Certains photodétecteurs, comme les photomultiplicateurs (PMT) et les phototransistors, amplifient ensuite ce courant initial par des mécanismes d'amplification électronique internes pour obtenir une réponse plus robuste et détectable.

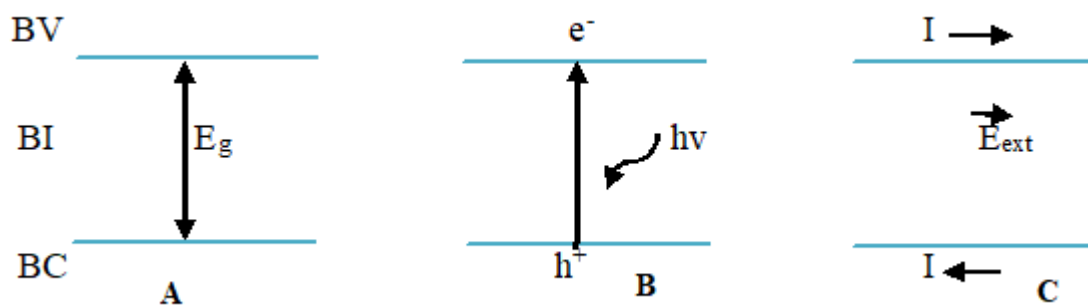


Figure I.16 : Génération d'un courant électrique par excitation et séparation des charges par rayonnement lumineux : (A) Etat stable. (B) Création de paires électron-trou par absorption d'un photon et (C) Création de courant de déplacement sous l'action d'un champ électrique externe (photo-courant).

I.6.3. Les types d'un photodétecteur

Voici quelques types courants de photodétecteurs, chacun ayant un principe de fonctionnement spécifique :

- ❖ **Photodiode :** La photodiode est l'une des formes les plus simples de photodétecteurs. Lorsqu'un photon d'énergie suffisante frappe la zone de jonction p-n d'une photodiode, il

génère une paire électron-trou, créant un courant électrique détectable. La photodiode peut fonctionner en mode photovoltaïque (générant un courant continu) ou en mode photoconducteur (modifiant la résistance en présence de lumière).

- ❖ **Phototransistor** : Un phototransistor est un transistor sensible à la lumière. Lorsque les photons atteignent la base d'un phototransistor, ils génèrent des charges qui modulent le courant collecteur. Cela permet d'amplifier le signal photoélectrique, rendant le phototransistor plus sensible qu'une photodiode.

I.6.4. Photodétecteurs Ultraviolet UV

Les photodétecteurs ultraviolets (UV) sont des dispositifs conçus spécifiquement pour détecter et mesurer les rayonnements électromagnétiques dans la plage du spectre ultraviolet. Cette plage de longueurs d'onde se situe entre les rayons X et la lumière visible, ce qui en fait une région invisible pour l'œil humain. Les photodétecteurs UV exploitent des matériaux et des technologies spécifiques pour convertir ces rayonnements UV en signaux électriques détectables.

Les photodétecteurs pour la détection UV, construits à partir de semi-conducteurs de grands gaps tels que SnO_2 , sont des dispositifs qui détectent la lumière UV en générant un courant électrique en réponse à celle-ci. Pour les fabriquer, on commence par déposer une fine couche de SnO_2 sur un support solide. Ensuite, des contacts métalliques sont placés sur cette couche pour collecter le courant électrique généré lorsque la lumière UV frappe le SnO_2 . Une couche isolante est également ajoutée pour éviter les courts-circuits entre les contacts. Une fois le dispositif assemblé, il est testé en exposant la surface au rayonnement UV et en mesurant le courant généré. Les performances du photodétecteur, telles que sa sensibilité et sa réactivité aux différentes longueurs d'onde UV, sont évaluées à partir des résultats de ces tests [127]. Enfin, pour protéger le photodétecteur, une couche transparente et résistante est ajoutée pour le maintenir en bon état.

I.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait une bibliographie approfondie sur les oxydes transparents conducteurs (TCO). Nous avons fourni des informations générales sur ces matériaux et exploré leurs nombreux domaines d'application. Plus précisément, nous avons choisi d'étudier en détail trois oxydes conducteurs transparents : le dioxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de nickel (NiO) et l'oxyde de zinc (ZnO). Au cours de notre étude, nous avons abordé ses règles de base ainsi que ses nombreuses propriétés, en mettant l'accent sur les aspects structurels, optiques et électriques.

Nous avons également abordé le concept de couches minces et leurs méthodes de dépôt, en nous concentrant sur le procédé Sol-Gel que nous avons choisi pour le travail expérimental pour

ses nombreux avantages et pour obtenir des couches minces de bonne qualité nous avons appliqué la méthode du trempage.

En conclusion de ce chapitre, nous examinons l'application de la photocatalyse et expliquons son principe de fonctionnement, montrant comment ces coûts totaux de possession peuvent être utilisés pour décomposer ou convertir certains polluants sous l'influence de la lumière. De plus, nous avons décrit les avantages et les inconvénients de cette application, en soulignant les opportunités qu'elle présente pour la purification de l'air et de l'eau, ainsi que les défis associés à l'efficacité du processus et au besoin de sources lumineuses appropriées. Et en terminant le chapitre un contexte sur les photodétecteurs UV

Nous espérons que cette synthèse suscitera de l'intérêt pour les recherches futures dans ce domaine en plein essor.

Références du chapitre 1

- [1] N. Djebbari, D. Bouras, H. Farh, Effect of doping with manganese and zinc on the structural, morphological, optical and photocatalytic properties of NiO. *Applied Physics A* (2022) 128:861
- [2] G. Korotcenkov, Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our Choice, *Materials Science and Engineering, Journal Article B: 1*, (2007).
- [3] J Ghatak, S Mukherjee, *Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors*, Springer, (2017)
- [4] S Zhang, L Wang, Metal oxide based thin film structures: fabrication, properties, and applications, *Journal of Materials Chemistry C*, 3(35), (2015) 9116-9142.
- [5] S. Jammi et al. *Journal of Organic Chemistry*, 06 (2010) 1-6.
- [6] C. E. Barrera et al, *Research Letters in Materials Science*, ID190920(2008) 1-5
- [7] A Doyan, Susilawati, L Mulyadi, S Hakim, H Munandar and M Taufik, The effect of dopant material to optical properties : energy band gap Tin Oxide thin film, *Journal of Physics*, (2021) 012114
- [8] V.N. Jafarova , G.S. Orudzhev, Structural and electronic properties of ZnO: A first-principles density-functional theory study within LDA(GGA) and LDA(GGA)+U methods, *Solid State Communications*, 325 (2021) 114166
- [9] Kingsley O. Egbo, Sujit K. Shil, Cheuk Gary Kwok, Ying Wang, Chao Ping Liu, Kin Man Yu, Band alignment of wide bandgap NiO/MoO₃ and NiO/WO₃ p-n heterojunctions studied by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy, *Journal of alloys and compounds*, 868 (2021)160136.
- [10] Yun Zhang, Xiaojie Xu, Machine Learning Band Gaps of Doped-TiO₂ Photocatalysts from Structural and Morphological Parameters, *ACS Omega* 2020, 5, 25, 15344–15352
- [11] R Ashraf, S Riaz, M. Saeed Akhtar and S Naseem, Study of structural and electronic properties of iron oxide by ADF, *Advances In Civil, Environmental, and Materials Research (ACEM14)*, (2014).
- [12] J.Y. Kim et al, *Macromol, Chem, Phys*, (2006)
- [13] S Kansara, D Singh, S K. Gupta, Y Sonvane, Density functional Studies of structural, electronic and vibrational properties of palladium oxide, 245 (2016) 36-41.
- [14] Ewa Przeździecka, P. Strąk, A. Wierzbicka, A. Adhikari, A. Lysak, P. Sybilski, J. M. Sajkowski, A. Seweryn, and A. Kozanecki, The Band-Gap Studies of Short-Period CdO/MgO Superlattices, *Nanoscale Res Lett*, (2021).
- [15] Y. Akaltun, Effect of thickness on the structural and optical properties of CuO thin films grown by successive ionic layer adsorption and reaction, *Thin Solid Films*, (2015).
- [16] S Baturay, I Candan, C Ozaydin, Structural, Optical and Electrical Characterizations of Cr-doped CuO Thin Films, *Materials in Electronics*, 33 (2022) 7275-7287.
- [17] B Nourozi, A Aminian, N Fili, Y Zangeneh, A Boochani, Pezhman Darabi, The electronic and optical properties of MgO mono-layer : Based on GGA-mBJ Author links open overlay panel, *Result in physics*, 12 (2019) 2038-2043.
- [18] D K Nguyen, V V On, D.M. Hoat, J.F. Rivas-Silva, Gregorio H. Cocolletzi, Structural, electronic, magnetic and optical properties of CaO induced by oxygen incorporation effects : A first-principles study Author links open overlay panel, *physics letters A*, 397 (2021) 127241.
- [19] E.O. Filatova, A.s. Konashuk, Interpretation of the Changing the Band Gap of Al₂O₃ Depending on Its Crystalline Form: Connection with Different Local Symmetries, *Physical Chemistry C*, (2021).
- [20] S Hamrit, Optimisation des dépôts sur des substrats flexibles d'oxydes transparents conducteurs nanostructurés à base de ZnO, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Seddik Ben Yahia-JIJEL, (2017).
- [21] G Amoyal, Développement d'un imageur gamma hybride pour les applications de l'industrie nucléaire, Thèse de doctorat, Université de Caen Normandie, (2019)
- [22] D.S. Ginley, J. D. Perkins, *Handbook of transparent conductors*, Springer science, New

York. 2010.

[23] F Bouaraba, Etude de l'effet de vieillissement sur les propriétés structurales et optoélectroniques des couches minces des oxydes transparents conducteurs (TCO), Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2019).

[24] N Bouhssira, Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés, Thèse de Doctorat, Université Constantine 1, (2013).

[25] K Fleischer, et al. "Quantifying the Performance of P-Type Transparent Conducting Oxides by Experimental Methods." *Materials* 10.9 (2017) : 1019.

[26] Lee. G.S, et al. "Electronic Structure of Oxygen in the Defective Nickel Monoxide." *Bulletin of the Korean Chemical Society* 16.2 (1995) : 164-168.

[27] J. Baliga, Power Semiconductor Device Figure of Merit for High-Frequency Applications. *Rev. IEEE Electron Device Letters*. N0 10 (1989) 455-457.

[28] A. H Yahi, Fabrication et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs SnO₂ et ZnSnO₃, Thèse de Doctorat, Université Djillali Liabes De Sidi-Bel-Abbes, (2020).

[29] Q. Wan, Q.H. Li, Y.J. Chen, T.H. Wang, X.L. He, J.P. Li, and C.L. Lin, Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors, *Applied Physics Letters*, 2004, 84(18), p. 3654-3656.

[30] S Sun, N S. Lewis, Transparent Conductive Oxides for Photovoltaics : Manipulation of Fermi Level, Work Function and Energy Band Alignment, *Energy & Environmental Science* 2018 DOI : 10.1039/C7EE02282E.

[31] S Hofmann, M Riede, N Banerji, Transparent Conducting Oxide Electrodes for Organic Photovoltaics, *Energy & Environmental Science*, (2011) P : 3101-3118

[32] D A. Beach, Y Cheng, M D. Irwin, M F.A.M. van Hest, L J. Scudiero, K J. Brink, Advancements in transparent conducting oxide coatings on glass for energy-efficient windows, *Energy & Environmental Science*, (2018) P : 2350-2381, DOI : 10.1039/C8EE01439J.

[33] L Miao, J Feng, J Liu, Q Sun, Electrochromic Thin Films for Smart Windows : Review of Recent Progress, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, (2021), DOI : 10.1016/j.solmat.2020.110991.

[34] Ginu Rajan, *Optical Fiber Sensors : Advanced Techniques and Applications*, 2020, ISBN 9780367656058

[35] H Abbas, A. B Amara, M Hichour, M Trari, Structural and electrical properties of nickel oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique, *Superlattices and Microstructures*, (2012) 51(2), 254-266. Doi : 10.1016/j.spmi.2011.11.014.

[36] H Mizoguchi, H Iwahara, Defect Chemistry of NiO and NiO-Based Solid Solutions, *Solid State Ionics*, (2002), 152-153, 633-644. Doi : 10.1016/s0167-2738(02)00359-2.

[37] S. Stanescu, Analyse du signal transitoire dans le contexte des environnements de propagation large bande, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, (2002).

[38] S. Le Pévédic, Etude de la formation et de l'oxydation de couches minces d'alliages Al-Ni après dépôt d'Al sur un monocristal de Ni (111), Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (2007).

[39] A. Bouzoubaa, Les besoins des investisseurs en informations financières et comptables : le cas des investisseurs institutionnels, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-ParisVI, 2008.

[40] A. Venter, J. R. Botha, *South African Journal of Science*, 107 (2011) 1-6.

[41] P. kofstad, *oxidation of metals*, 44 (1995) 3-27.

[42] M. Jlassi, I. Sta, M. Hajji, and H. Ezzaouia, "Optical and electrical properties of nickel oxide thin films synthesized by sol-gel spin coating," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 21, no. 1, pp. 7–13, 2014

[43] O. Bengone, M. Alouani, P. Bl. Ochl, J. Hugel, "Implementation of the projector augmented-wave LDA+U method : Application to the electronic structure of NiO, " *Phys. Review B*, vol. 62, pp. 16392–16401, 2000.

[44] A. Madhavi, Ch. Seshendra Reddy, N.V. Ravindra, P. Lokeshand, P. Sreedhara Reddy, Page|36

- “Effect of substrate temperature on the structural, optical and properties of electron beam evaporated NiO thin films,” *Int. J. Adv. Res. Phys. Sci.*, vol. 1, pp. 16–20, 2014.
- [45] N. Talebian and M. Kheiri, “Sol-gel derived nanostructured nickel oxide films : Effect of solvent on crystallographic orientations,” *Solid State Sci.*, vol. 27, pp. 79–83, 2014.
- [46] M. Hellal, *Elaboration et caractérisation des couches minces nanocristallines*, thèse de Magister, Université Constantine 1 (2014).
- [47] K. Takahata, *T. Sci (Kodansha, Tokyo)*, 1, 39, (1988).
- [48] K DERRAR, *Elaboration et Caractérisation des Oxydes Métalliques*, thèse de Doctorat, Université de Constantine (Algérie), (2020).
- [49] Kh. Bennaceur, *Elaboration and characterization of SnO₂ : In thin films deposited by spray pyrolysis technique.*, thèse de Doctorat, Université de Mohamed Kheider de Biskra, 2020.
- [50] M L Fomena *Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1 Ecole Doctorale des sciences chimiques*, (2008)
- [51] A F Khan, M Mehmood, M Aslam, M Ashraf, *Applied Surface Science* 256 (2010) 2252–2258
- [52] T. Serin, N. Serin, S. Karadeniz, H. Sar, N. Tugluoglu, O. Pakma *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 209–215
- [53] H Sefardjella, *Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d’étain*, thèse de Doctorat, Université 20 aout 1955- Skikda, (2015).
- [54] D Perednis, Ludwig j. Gauckler, *Journal of Electroceramics*, 14(2005), 103–111
- [55] K Selma, B Salima, B Seddik, R Djamil, and H Lazhar, *Investigation of UV photosensor properties of Al-doped SnO₂ thin films deposited by sol-gel dip-coating method[J]. J. Semiconduct.*, 2023, 44(3).
- [56] Qu Zhoua, W Chenb, *Highly sensitive carbon monoxide (CO) gas sensors based on Ni and Zn doped SnO₂ nanomaterials*, *Ceramics International*, 44 (2018) 4392-4399.
- [57] D Rehani, M Saxena, P R.Solanki, S N Sharma, *Transition Metal and Rare-Earth Metal Doping in SnO₂ Nanoparticles*, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, (2022), doi.org/10.1007/s10948-022-06283-9
- [58] T Kacel, *Couches minces de SnO₂ nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations*, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas–SETIF, 2007.
- [59] M Gaidi, *Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques*, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique De Grenoble, 1999.
- [60] H, Hidalgo, *Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d’alumine dans une post-décharge micro-onde*, thèse de doctorat, université de Limoges, (2003).
- [61] A. Rahal, S. Benramache, B. Benhaoua, *J. Semiconduct.* 34 (8), (2013) 083002.
- [62] N Chahmat, *Traitement de l’oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles* Thèse doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, (2014).
- [63] A Mahroug, *Etude des couches minces d’Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant*, Thèse de doctorat, Université de Constantine (Algérie), (2015).
- [64] N Hamzaoui, *Synthèse chimique et caractérisation des couches nanométriques de ZnO pur et dopé*, Thèse de doctorat, Université Ahmed Ben Bala Oran, (2018).
- [65] Kühn H, *Zinc White. A Handbook of Their History and Characteristics*, vol.1, National Gallery of Art, Washington, 1986, p. 169-186.
- [66] K. L Menouer, « Etude et réalisation d’une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD ». Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [67] S C Silva Lemos and all, *Efficient Ni and Fe doping process in ZnO with enhanced photocatalytic activity : A theoretical and experimental investigation*, *Materials Research Bulletin*, 152 (2022) 111849.

- [68] F Z Bedia, Caractérisations et optimisations des dépôts des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en vue d'applications dans les énergies renouvelables, Thèse de Doctorat, Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen, (2015).
- [69] A Maache, Elaboration et caractérisation optique des couches minces de ZnO dopé ou Co-dopé obtenues par méthode sol-gel, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas sétif, (2021).
- [70] Ü Özgür, et al, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of applied physics*, 98 (4) (2005) 041301.
- [71] H Morkoç, and Ü Özgür, Zinc oxide : fundamentals, *Materials and device technology*. John Wiley & Sons, (2008).
- [72] Ü Özgür, V Avrutin, and H Morkoç. Zinc oxide materials and devices grown by molecular beam Epitaxy. *Molecular Beam Epitaxy*. Elsevier, 2018. 343-375.
- [73] D. C. Look et al., "Electrical and Optical Properties of ZnO," *Superlattices and Microstructures*, (2000) 397-401.
- [74] S. J. Pearton et al, ZnO p-n junction diodes fabricated by gas source molecular beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, (2000) 397-401.
- [75] L. M. Wong et al., "High-Mobility ZnO Thin-Film Transistors Produced at Room Temperature," *Advanced Materials*, (2005) 419-424.
- [76] J. Wang et al., "Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays," *Science*, (2006) 242-246.
- [77] M, Toubane. Etude des propriétés physiques des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) élaboré par la méthode sol-gel, Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara. Boumerdes, (2017).
- [78] H, Hidalgo, « Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde », thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003)
- [79] Abdellah Moustaghfir. Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. *Matériaux*. Université Blaise Pascal - Clermont-FerrandII, (2004).
- [80] M. Öztas, M. Bedir, Thickness dependence of structural, electrical and optical properties of sprayed ZnO: Cu films, *Thin Solid Films*. 516 (2008) 1703–1709.
- [81] F. Ynineb, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), Thèse de magister, Université mentouriConstantine, (2010).
- [82] H. R. Bakhsheshi Rad, E. Hamzah George, Diasc Safaa, S. audb, F. Yaghoubidoust, Z. Hadisi, Fabrication and characterisation of novel ZnO/MWCNT duplex coating deposited on Mg alloy by PVD coupled with dip-coating techniques, *Journal of Alloys and Compounds* 728 (2017) 159-168.
- [83] C. Chliqu, thèse de doctorat, Université de Rennes 1, France, (2012).
- [84] A. Rahal, S Benramache, B Benhaoua, J. Semiconduct, (2013)
- [85] E. Płaczek Popko, K. M. Paradowsk, M. A. Pietrzyk, A. Kozanecki, Carrier transport mechanisms in the ZnO based heterojunctions grown by MBE, *Opto-Electronics Review* 5 (2017) 181-187.
- [86] A. Moustaghfir, thèse de doctorat, Université blaise pascal, France, (2004).
- [87] R. Vettumperumal, S. Kalyanaraman, R. Thangavel, Modification of Orientation, Surface and Optical Properties of ZnO Films by Cesium and Erbium Codoping Using Sol–Gel Method, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 16 (2016) 9667–9674
- [88] H. J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras, *Traité des matériaux 4. Analyse et Technologie des surfaces*, Presses polytechniques et universitaires romandes. Lausanne (2003).
- [89] Giwoong Nam, Jae Young Leem, Fast-response photoconductive ultraviolet light detectors fabricated using high-quality ZnO films obtained by plasma-assisted molecular beam epitaxy, *Ceramics International* 43 (2017) 11981-11985.
- [90] K. Salim, M. Medles, A. Nakrela, R. Miloua, A. Bouzidi, R. Desfeux, Enhancement of

- optical and electrical properties of spray pyrolysed ZnO thin films obtained from nitrate chemical by Al-Sn co-doping, *Optik* 210 (2020) 164504.
- [91] Qingqing Fan, Dongning Li, Junhong Li, Chenghao Wang, Structure and piezoelectricity properties of V-doped ZnO thin films fabricated by sol-gel method, *Journal of Alloys and Compounds* 82915 (2020) 154483.
- [92] T.H. Fang, *Applied Surface Science*, 220 (2003) 175-180.
- [93] Ebelmen, J. J. Sur les produits de la décomposition des espèces minérales de la famille des silicates. In *Annales des Mines*, (1845) p. 66.
- [94] J Livage, Les procédés sol-gel, *L'act.Chim (R)*, (1997).
- [95] A Bazine, Elaboration par Sol-Gel et caractérisation d'oxyde métallique (type : α -Fe₂O₃) aux photo catalytiques, thèse de magister, Université des frères mentouri constantine1, (2017).
- [96] A Rabie, Etude de l'effet de dopage sur les propriétés physiques et chimiques des semi-conducteurs à base d'oxyde synthétisés par la technique sol-gel spin coating, thèse de Doctorat, Université Mohamed Boudiaf - M'sila, (2020).
- [97] T Kyprianidou-Leodidou, W Caseri and W.U Suter, Size Variation of PbS Particles in High-Refractive-Index Nanocomposites, *J. Phys. Chem*, (1994) 8992-8997.
- [98] J Satcher, *Novel Materials, Sol-gel Chemistry*, (2005).
- [99] PHALIPPOU, J. Une nouvelle voie de synthèse d'oxydes. Application aux verres. *L'Industrie céramique*, (1987) 131-138.
- [100] D. Meyerhofer, *J. of Appl. Phys* 49 (1978) 3993
- [101] M. Langlet, D. Walz, P. Marage and J.C. Joubert, *Thin Solid Films*, 238 (1994).
- [102] J.C. Plenet, A. Ot Hmani, F. Paille, J. Mugnier, E. Bernstein and J. Dumas, *Optical Materials*, 7, 129, (1997)
- [103] Mechiakh, R. Bensaha, R. Gheriani. *Proceedings Fourth Arab Congress on Materials Science ACMS-IV*. Tripoli, Libye, p298, (2005).
- [104] Cesbron F., Lebrun P., Le Cléach J.-M., Deville J. Quartz et autres minéraux de la silice, *Minéraux et fossiles*, p100, (2000).
- [105] C Boukaous, Étude et caractérisation des nanomatériaux à base d'oxyde métallique "ZnO" pour l'analyse d'humidité, thèse de doctorat, Université de Freres Mentouri-Constantine 1, (2014).
- [106] V GÂTÉ, Ecriture de motifs périodiques submicrométriques sur film TiO₂ sol-gel par Lithographie Interférométrique Dynamique sur de grandes surfaces, thèse de doctorat, Université de de Lyon, (2013).
- [107] A. Pierre, *Introduction aux procédés Sol-gel*, Kluwer Academic Publishers (1992).
- [108] L. Klein, *Sol-gel Technology for thin films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes*, P. Ridges, NJ, Part II (1988).
- [109] W Hamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂, thèse de doctorat, Université de Limoges, (2009).
- [110] A Fujishima, K Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, (1972) 37-38.
- [111] C. Xu, X. Wang, J.W. Zhu, *J. Phys.Chem.C*112 (2008) 19841.
- [112] M. R Hoffmann, S. T Martin, W Choi, D. W Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chemical reviews*, (1995) 69-96.
- [113] A Mills, S Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology A : Chemistry*, (1997) 1-35.
- [114] S Malato, P Fernández-Ibáñez, M. I Maldonado, J Blanco, W Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis : recent overview and trends. *Catalysis today*,

(2009) 1-59.

[115] S, Benzitouni, Etude des propriétés optiques, mécaniques, antibactériennes et photocatalytiques des nanostructures à base d'oxyde métalliques "ZnO", Thèse de Doctorat, Université Larbi Ben Mhidi-Oum El Bouagui, (2018)

[116] P Pichat, Photocatalysis and Water Purification : From Fundamentals to Recent Applications. Wiley-VCH, (2013).

[117] B Boutra, Contribution de la photocatalyse hétérogène à l'élimination de polluants en milieu aqueux, Thèse doctorat Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene USTHB, (2019).

[118] J Schneider, M Matsuoka, M Takeuchi, J Zhang, Y Horiuchi, M Anpo, D W Bahnemann, Understanding TiO₂ photocatalysis : mechanisms and materials. Chemical reviews, (2014) 9919-9986.

[119] A Di Paola, E García-López, G Marci, L Palmisano, Photocatalysis : à promising route for 21st century organic chemistry, Chemical communications, (2013) 3601-3625.

[120] D Bouras, Élaboration et caractérisation des céramiques à base de mullite et du zircon et leurs applications à la photocatalyse. Thèse de Doctorat, Université Larbi Ben Mhidi-Oum El Bouagui, (2018)

[121] A. Ibbadon et P. Fitzpatrick, « Heterogeneous Photocatalysis : Recent Advances and Applications », *Catalysts*, (2013) p. 189-218.

[122] M. Buchalska, M. Kobielski, A. Matuszek, M. Pacia, S. Wojtyła, et W. Macyk, « On Oxygen Activation at Rutile- and Anatase-TiO₂ », *ACS Catalysis*, 2015, p. 7424-7431.

[123] S Donati, photodetectors : devices, circuits and applications, livre, John Wiley & sons, (2021).

[124] W. Shi, Photodétecteurs, Département de génie électrique et de génie informatique Laval Université, docplayer, (2016).

[125] CH L Goldsmith, G A Magel, R J Baca, Principles and performance of traveling-wave photodetector arrays, IEEE Transactions on Microwave theory and Techniques 45(8), (1997) 1342-1350.

[126] S. BOUZIDI, Synthèse et caractérisation de couches minces de ferrite de bismuth pour leur intégration dans des photodétecteurs, Université du Québec, (2020).

[127] Mishra S K, Bayan S, Shankar R, et al. Efficient UV photosensitive and photoluminescence properties of sol-gel derived Sn doped ZnO nanostructures. Sens Actuat A, 2014, 211, 8

Chapitre II

Procédures Expérimentale Et Techniques De Caractérisation

Nous avons divisé ce chapitre en trois parties :

La partie 1 : est consacrée à l'élaboration des couches minces à base des oxydes.

En premier lieu, on parle en détail sur la préparation des solutions et la déposition des oxydes de NiO, ZnO et SnO₂ pur et co-dopées [Ni, Zn] par la méthode Sol-gel « dip –coating ». Ensuite, un test de photodétection du rayonnement est effectué UV sur couches de SnO₂ pures et dopées.

La partie 2 : La deuxième partie concerne la préparation de nanoparticules à partir de NiO pur et dopé [Mn, Zn]. D'autre part, nous avons montré le protocole expérimental pour la photocatalyse des nanoparticules préparées dans la partie précédente.

La partie 3 : est consacrée pour les méthodes de caractérisations utilisées lors de ce travail tels que les appareils de mesures par : diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, IR spectroscopie UV-visible et l'effet de hall.

Chapitre II : Procédures Expérimentale Et Techniques De Caractérisation

Partie.1 : Procédés de dépôt des couches minces

II.1. Introduction

Dans cette partie du chapitre, nous avons présenté une présentation complète du matériel de laboratoire nécessaire à cette recherche et des matières premières Sélectionnés pour la préparation de solutions pures de NiO, ZnO, SnO₂ et incrustés, nous avons également abordé la façon de nettoyer avec précision les échantillons sélectionnés pour être exempts d'impuretés et prêts pour la sédimentation de couches minces, puis une explication détaillée de la préparation de solutions pures de NiO, ZnO, SnO₂ et incrustés. Solutions et incrustations par la méthode Sol Gall qui a été choisie en raison de ses nombreux avantages puis une présentation détaillée de la méthode de Dip coating revêtement couches minces, Nous avons également présenté le protocole expérimental de détection UV appliqué à des échantillons sélectionnés de SnO₂ pur et dopé.

II.2. Procédés de dépôt des couches minces de NiO, SnO₂ et ZnO

II.2.1. Dispositifs utilisés pour la préparation des échantillons

i. Matières premières utilisées

Les matières premières de base utilisé dans cette étude sont Les poudres des oxydes suivants :

- Acétate de Nickel titrahydraté (NiO).
- Chlorure d'étain dihydraté (SnO₂).
- Acétate de zinc dihydraté (ZnO).

Dans le tableau suivant Quelque propriété physique des oxydes utilisés

Tableau II.1 : Quelque propriété physique des oxydes utilisés.

Les oxydes Propriété	NiO	SnO ₂	ZnO
Nom IUPAC	acétate de Nickel titrahydraté	Chlorure d'étain dihydraté	acétate de zinc dihydraté
Formule/structure	Ni(CH ₃ COO) ₂ -4H ₂ O	SnCl ₂ -2H ₂ O	Zn(CH ₃ COO) ₂ -2H ₂ O
Couleur	Vert	Blanc	Blanc
Poids moléculaire (g/mol)	248.86	225,61	219,49

La Figure II.1 présente les poudres des oxydes NiO, ZnO et SnO₂.



Figure II.1 : Images des oxydes NiO, ZnO et SnO₂.

ii. Equipements utilisés

Dans notre travail, nous avons préparé des échantillons sous forme de couches minces et des poudres au sein du laboratoire des composants actifs et matériaux LCAM, à l'aide de plusieurs appareils. Nous mentionnons ci-dessous les appareils utilisés avec leurs caractéristiques. (Voire 1.a **Figure II.2**)

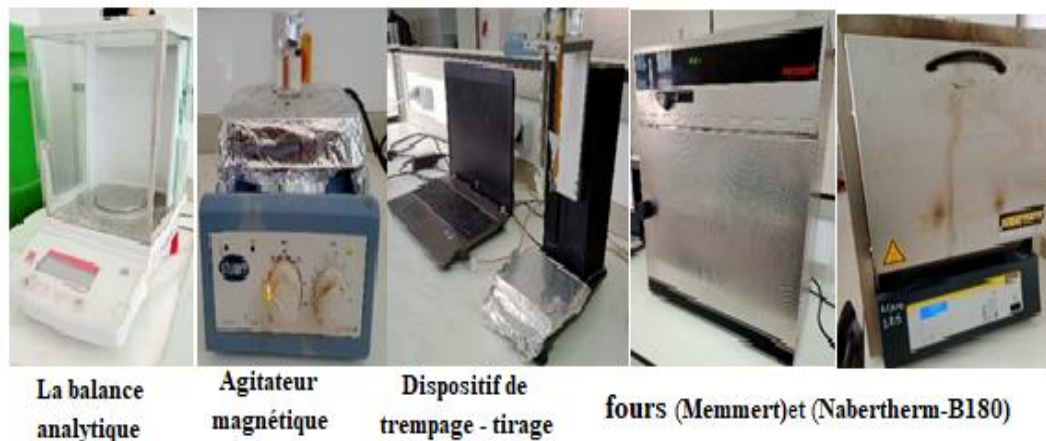


Figure II.2 : Images montrant l'équipements utilisés pour préparer des couches minces.

- 1. La balance analytique :** les masses des poudres ont été mesurées à l'aide d'une balance sensible de type (OHAUS ADVENTURER) avec une valeur maximale de 220 g et une précision de 0,1 mg.
- 2. Agitateur magnétique :** Il s'agit d'un mélangeur de type (STUART), composé principalement d'un aimant rotatif et d'un autre aimant sans contact qui est placé dans la poudre pendant que la solution est agitée. Et Il contient également une plaque chauffante en vitrocéramique, où la température maximale est limitée à 550 degrés Celsius, avec une capacité de 5 degrés Celsius. La précision de contrôle des circuits des sondes de température est de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$
- 3. Dispositif de trempage - tirage de couche mince (KSV NIMA Dip-Coater) :** est un appareil contrôlé par ordinateur pour un dépôt précis et reproductible de couches minces sur des petits échantillons (max. H140 x W150 x T3, 150g). Le logiciel (KSV MINA) stocke le programme

de trempage qui contrôlent les séquences de trempage avec des vitesses d'immersion réglables (0,1 à 100 mm/min). Ce Dip-Coating est livré avec un porte-échantillon. Les films peuvent être déposés de monocouches à des structures multicouches.

4. Les fours : Nous avons utilisé deux fours, le premier four **Etuve de séchage** de type **MEMMERT**, il permet de chauffer les éléments à une température régulée sous pression atmosphérique. Sa température maximale est de 220 °C., et le second **Four électrique** de type (**Nabertherm GMBH B-180**), il est utilisé pour le recuit thermique. Sa température maximale est de 1200 °C

II.2.2. Préparation des substrats

Les couches minces dépendent de la nature du substrat qui a un rôle majeur en affectant les propriétés physiques du film mince déposé par rapport aux propriétés du même matériau massif. Les propriétés physiques d'une couche mince diffèrent selon qu'elle est déposée sur un substrat isolant amorphe (structure atomique amorphe, comme le verre) ou monocristallin (structure atomique ordonnée, comme un monocristal de silicium).

Le choix du substrat dépend généralement des techniques de caractérisation souhaitées et du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec la couche à déposer, dans ce sens l'utilisation de verre comme substrat est le choix le plus approprié car :

- Il est en bon accord de dilatation thermique avec ZnO ($\alpha_{\text{verre}}=85.10^{-7} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}}=7,2.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [01], SnO₂ ($\alpha_{\text{verre}}=85.10^{-7} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{SnO}_2}=45.10^{-7} \text{ K}^{-1}$) [02], NiO ($\alpha_{\text{verre}}=85.10^{-7} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{NiO}}=3.2.10^{-5} \text{ K}^{-1}$) [03]

- Economiquement viable

- Il s'adapte bien pour les caractérisations optiques et électriques.

Les substrats utilisés sont des lames de verre (*BIOCARE 0307-0005*), découpés par un stylo à pointe en diamant après elles subissent un nettoyage.

II.2.3. Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt dépend de la qualité de substrats, c'est-à-dire de la propreté et de l'état du substrat. Leur nettoyage est donc une étape très importante : vous devez éliminer toute trace de graisse et de poussière et vous assurer que la surface du support ne présente aucune rayure ou manque de planéité. Ces conditions sont nécessaires à une bonne adhésion du sédiment au substrat. Et d'assurer la mouillabilité et l'uniformité de l'épaisseur du sédiment sur toute sa surface. Dans ce travail, les substrats sont été nettoyés selon le protocole suivant :

- ✚ Nettoyage par l'acétone pendant 5 min ;
- ✚ Nettoyage par l'éthanol pendant 5 min ;
- ✚ Rinçage avec l'eau distillée ;
- ✚ Séchage par un papier optique ;

✚ Séchage thermique.

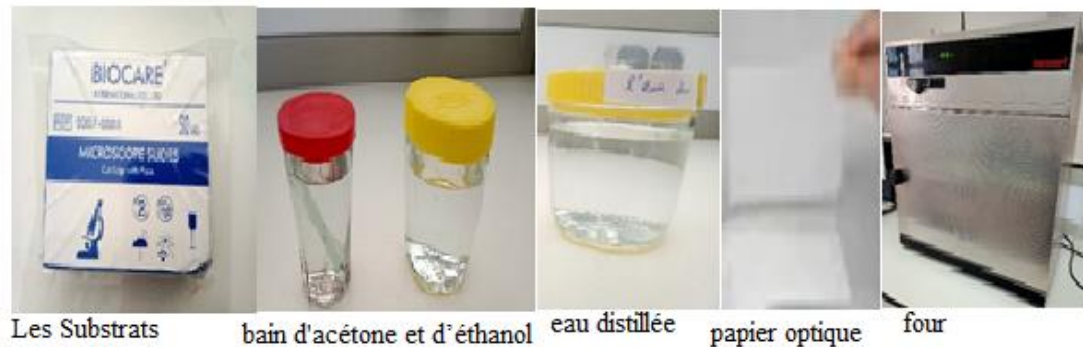


Figure II. 3 : Nettoyage des substrats

II.2.4. Préparation des solutions de NiO pur, ZnO pur, SnO₂ pur et co-dopé (Ni, Zn)

Le but de ce travail est d'étudier les différentes couches préparées à partir Les matériaux représentés par le triangle [ZnO-SnO₂-NiO] sont purs, ou dopé dans le cas du SnO₂. Il est possible, selon ses caractéristiques, de connaître le domaine d'application qui est pertinent à chaque cas. Et nous avons utilisé les précurseurs suivants :

Acétate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), acétate de nickel ($Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$) et chlorure d'étain ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) comme matériau source, nous l'avons dissous dans de l'éthanol avec concentration (0,3 mol/L). Nous avons préparé trois séries de ZnO, SnO₂ et NiO pur, comme nous avons préparé trois série qui forme SnO₂ Co-dopé [Zn, Ni].

Pour toutes les séries sont résumées ci-dessous (**tableau II.2**).

Tableau II.2: Conditions expérimentales de dépôt des couches minces

Séries	Série 1+2+3	Série 4+5+6
Nombre de couches	3-9-15	9
Vitesse de descente (µm/min)	1200	1200
Temps d'émersion (min)	1	1
Vitesse de tirage (µm/min)	1200	1200
Co-dopage en Ni, Zn (%)	//////	////
Température de séchage (°C)	200	200
Temps de séchage(min)	10	10
Température de recuit(°C)	500	500
Temps de recuit (h)	2	2

Pour élaborer les couches minces préparés, nous avons utilisé les réactifs mentionnés dans le **tableau II.3**.

Tableau II.3: Différents réactifs utilisés pour l'élaboration des couches minces par voie Sol-Gel.

Produit	Formule	Marque	Pureté (%)
Acétate de Nickel titrahydraté	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99,99
Chlorure d'étain dihydraté	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck-Millipore	99,99
Acétate de Zinc dihydraté	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck-Millipore	99,99
éthanol absolu	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Sigma-Aldrich	99
Acide de Chlore hydrogène	HCl	Aldrich	99,9
Monoéthanolamine (MEA)	$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$	Aldrich	99

➤ **Pour les solutions NiO pur et ZnO pur**

Les différentes étapes de préparation des solutions sont les suivants :

En calcule la masse suivent les relations :

$$n = CV = \frac{m}{M} \quad \Leftrightarrow \quad m = MCV \quad (\text{II.1})$$

C : concentration molaire $\left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)$

V : volume (l)

M : masse volumique $\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)$

n : (mol)

m : la masse (g).

Pour la solution de ZnO pur en nous trouvent la masse $m_{\text{Zn}} = 219,49 \times 0,3 \times 0,02 = 1,3169 \text{ g}$

Pour la solution de NiO pur en nous trouvent la masse $m_{\text{Ni}} = 248,69 \times 0,3 \times 0,02 = 1,492 \text{ g}$

❖ **La solution ZnO pur** ($C = 0,3 \text{ mol/l}$, $V = 20\text{ml}$, $m = 1,3169 \text{ g}$)

La dissolution $m_{\text{Zn}} = 1,3169 \text{ g}$ de l'acétate de zinc dihydraté dans 20 ml de solvant éthanol absolu. Et après 15 minutes de l'agitation magnétique, l'ajout goutte à goutte du monoéthanolamine (MEA), avec un rapport molaire (MEA / ZAD=1), augmente la solubilité de l'acétate de zinc dans le solvant et conduit à une solution transparente. La solution est ensuite portée sous l'agitation magnétique à 70°C pendant 2h, Jusqu'à ce que la solution devienne claire, homogène et transparente. Enfin, on laisse la solution pendant 24 heures. (voir La **figure II.4**)

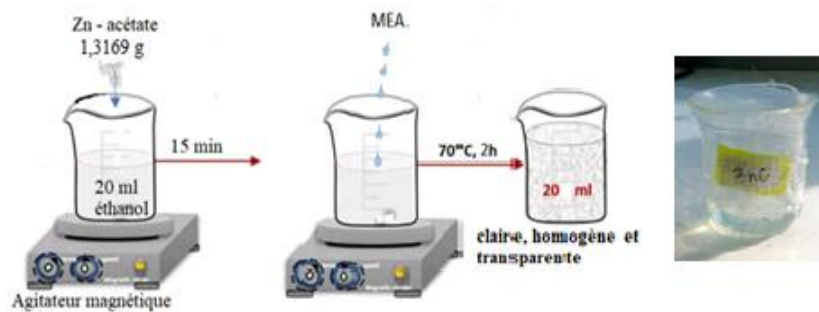


Figure II. 4 : Méthode de préparation d'une solution de ZnO pur.

❖ **La solution NiO pur** ($C = 0,3 \text{ mol/l}$, $V = 20\text{ml}$, $m = 1,492 \text{ g}$)

La dissolution $m_{Ni} = 1,492 \text{ g}$ de l'acétate de nickel tétrahydraté dans 20 ml de solvant éthanol absolu. Et après 15 minutes de l'agitation magnétique, l'ajout goutte à goutte du monoethanolamine (MEA), augmente la solubilité de l'acétate de nickel dans le solvant et conduit à une solution verte. La solution est ensuite portée sous l'agitation magnétique à 70°C pendant 2h, Jusqu'à ce que la solution devienne claire, homogène et verte. Enfin, on laisse la solution pendant 24 heures. (voir La **figure II.5**)

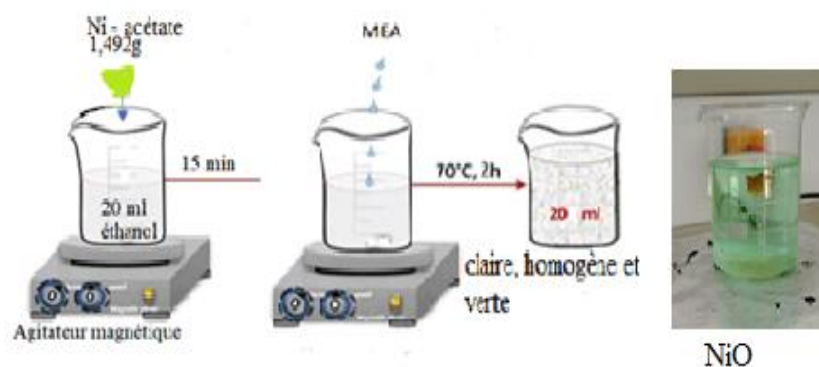


Figure II. 5 : Méthode de préparation d'une solution de NiO pur.

❖ **SnO₂ pur et dopé (Ni, Zn)**

❖ **Pour la solution de SnO₂ pur** ($C = 0,3 \text{ mol/l}$, $V = 20\text{ml}$, $m = 1,3536 \text{ g}$)

Nous trouvons la masse $m_{Sn} = 225,61 \times 0,3 \times 0,02 = 1,3536 \text{ g}$

La dissolution $m_{Sn} = 1,3169 \text{ g}$ de Chlorure d'étain dihydraté dans 20 ml de solvant éthanol absolu. Et après 15 minutes de l'agitation magnétique, l'ajout goutte à goutte de l'Acide de Chlore hydrogène (HCl), augmente la solubilité de Chlorure d'étain dans le solvant et conduit à une solution transparente. La solution est en suite portée sous l'agitation magnétique à 70°C pendant 2h, Jusqu'à ce que la solution devienne claire, homogène et transparente. Enfin, on laisse la solution pendant 24 heures.

❖ Pour les solutions de SnO₂ co-dopé (Ni, Zn)

Les solutions de SnO₂ dopées 5%, 10% et 15% (Ni, Zn), ont été préparées par sol-gel en utilisant chlorure d'étain dihydrate [SnCl₂·2H₂O] ; (pureté : 99.99%) comme produit précurseur, Acétate de Nickel tétrahydraté [Ni] et acétate de zinc dihydraté [Zn] comme source de dopage. Les mélanges ont été agités à 70°C pendant 2h **figure (II-6)**. La molarité des solutions est de 0.3 mol/l.

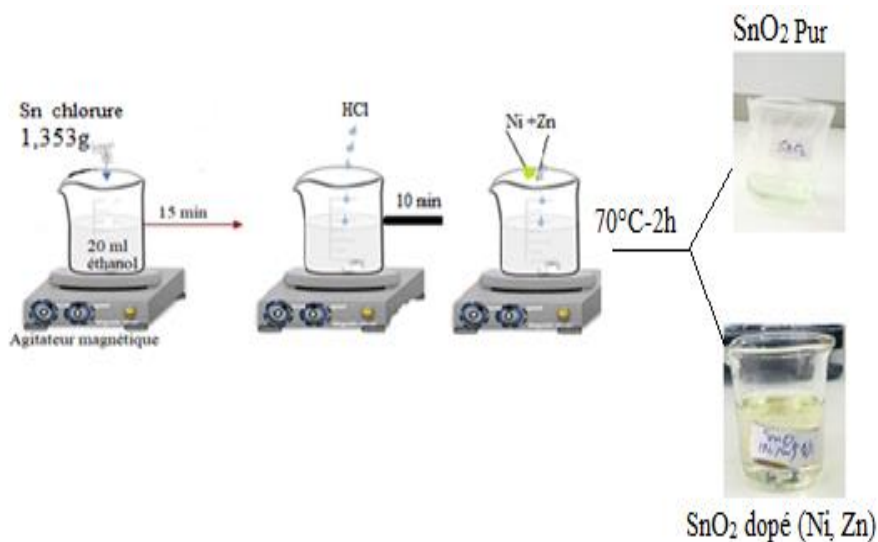


Figure II. 6 : Préparation la solution de SnO₂ pur et dopé (Ni, Zn).

Les solutions aptes à subir une transformation Sol-Gel à ZnO pur et NiO pur a été préparée selon le protocole schématisé ci-dessous (**figure II.7**) :

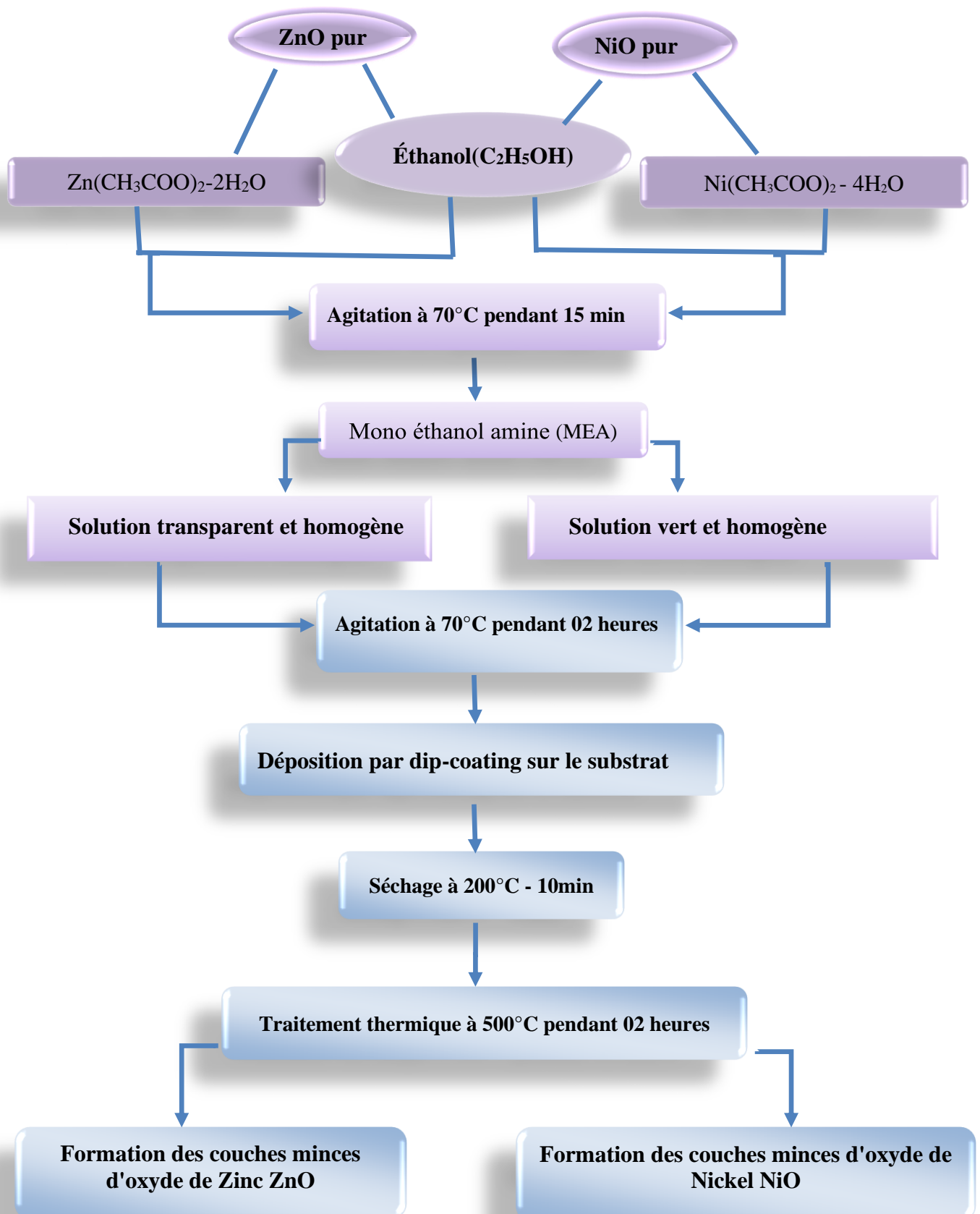


Figure II.7: Différentes étapes de préparation des couches minces d'oxyde de Zinc et oxyde de Nickel.

Les solutions aptes à subir une transformation Sol-Gel à SnO₂ pur et dopé a été préparée selon le protocole schématisé ci-dessous (**figure II.8**) :

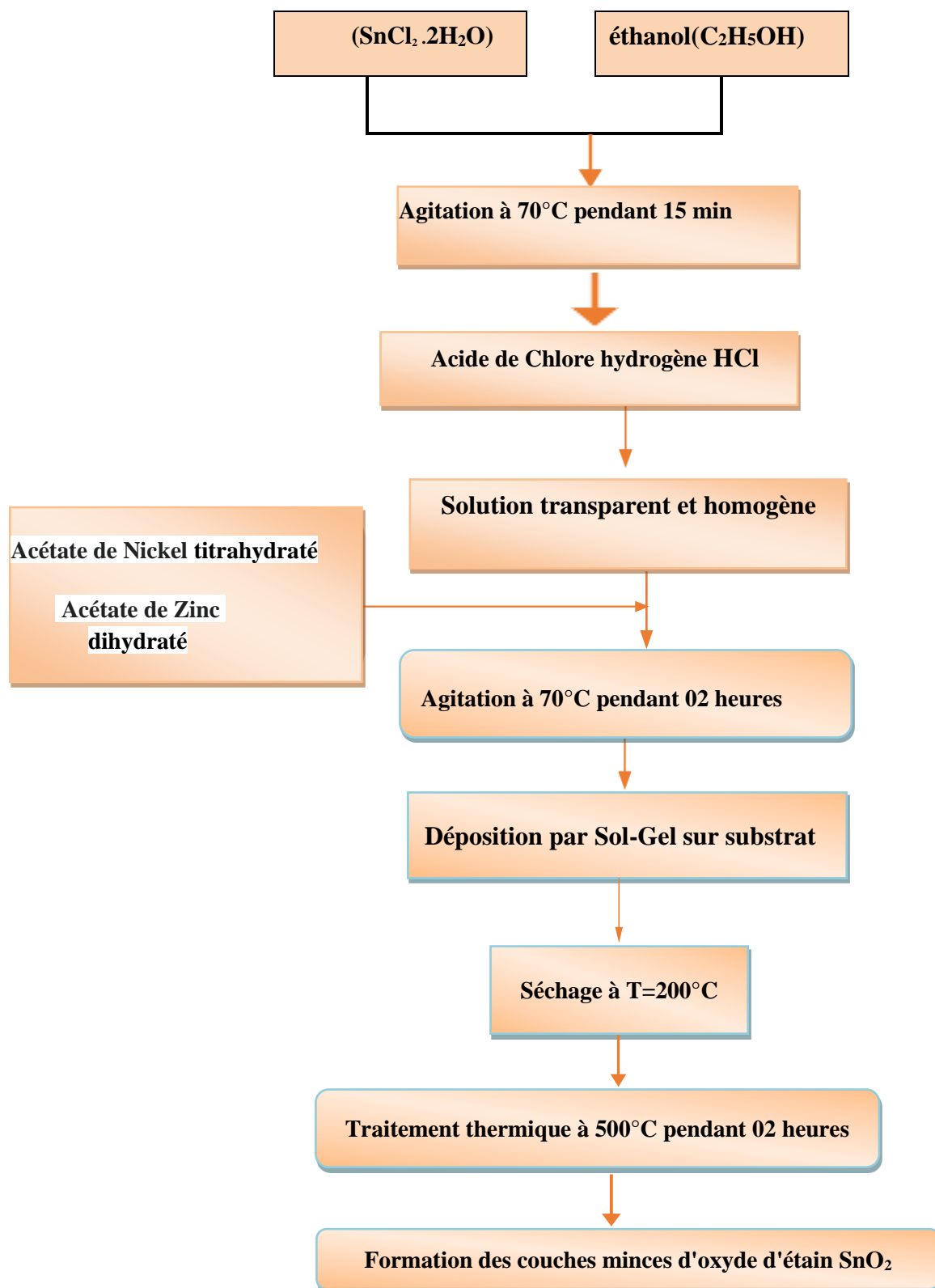


Figure II. 8 : Différentes étapes de préparation des couches minces de SnO₂ pur et co-dopée [Ni, Zn].

II.2.5. Procédures de dépôts des couches minces

En utilisant la méthode du dip -coating, on immerge le substrat dans la solution (NiO) à vitesse constante pendant une minute, puis on le retire à la même vitesse pour le mettre au four pendant 10 minutes à 200°C à l'aide d'un four (**Memmert**), et on répète ce processus (3, 9, 15) fois. Nous répétons les mêmes étapes pour (ZnO, SnO₂).

Enfin, nous mettons tous les échantillons dans le four de traitement à 500°C pendant deux heures à l'aide d'un four (Nabertherm-B180). La **figure II. 9** correspondante montre ces étapes.

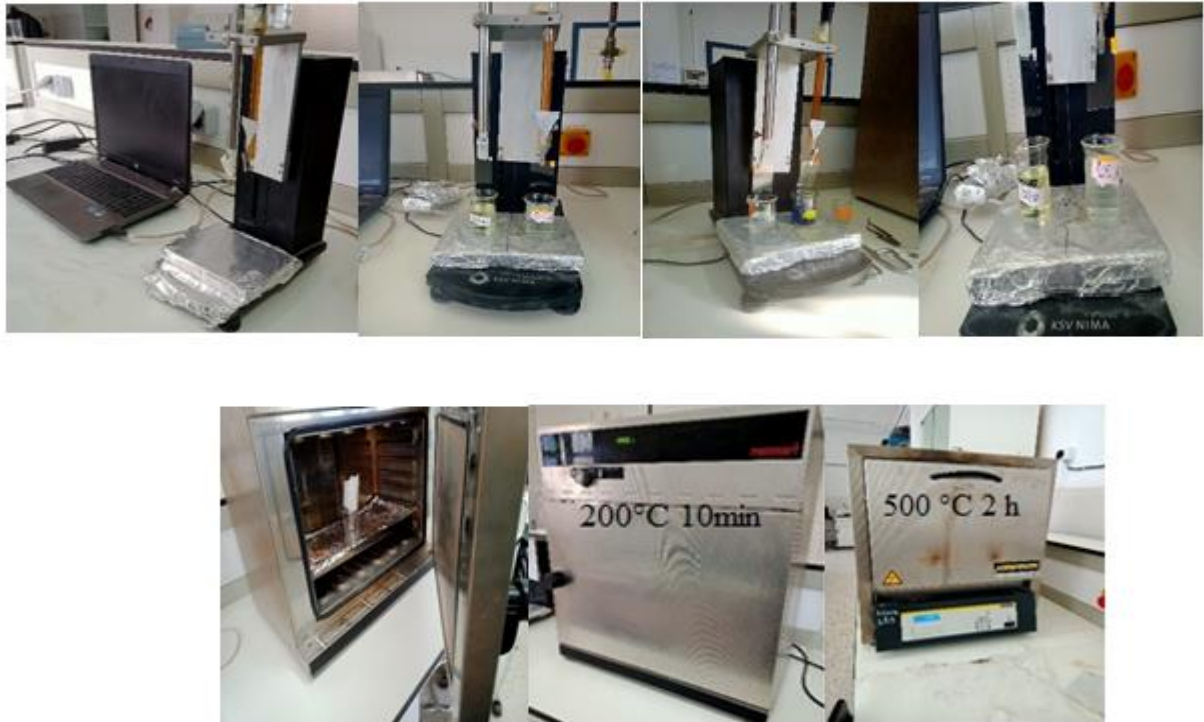


Figure II. 9 : Procédures de dépôts des couches minces.

II.3. Application sur la photo-détection UV

II.3.1. Photodétecteur à base de SnO₂

Principe de Fonctionnement :

Les photodétecteurs à base de SnO₂ exploitent les propriétés de conductivité électrique du matériau en présence de lumière UV. Lorsque les photons UV sont absorbés par le SnO₂, des électrons sont excités de la bande de valence à la bande de conduction, créant ainsi des paires électron-trou. Ce processus augmente la conductivité électrique du matériau, ce qui peut être mesuré comme un changement de courant électrique dans le dispositif

Pour fabriquer un photodétecteur à partir de SnO₂, on a appliqué deux électrodes interdigitées en argent (Ag) sur la surface de couches minces de SnO₂, servant ainsi de contacts ohmiques, et ces électrodes étaient espacées de 0.5 cm. La zone située entre ces deux électrodes constitue la couche optique active du photodétecteur. Les images des photodétecteurs UV présentant la configuration d'électrodes choisie sont montrées dans la **Figure II.10**.



Figure II.10 : Photodétecteurs UV et les électrodes AG déposées sur les couches minces.

II.3.2. Test de Photo-détection d'ultraviolet

Afin de tester la photosensibilité des couches minces à base de SnO_2 (0%, 5%, 10 et 15%) par rapport au rayonnement UV, des mesures électriques ont été effectuées à l'aide des appareils illustrés à la **figure II.11**, où nous avons mesuré le courant et la tension (I-V) dans l'obscurité et sous éclairage UV à température ambiante à l'aide d'un multimètre. Pour ce test, de polarisation a été appliquée dans le sens directe et indirecte, avec une tension allant de 0 V à 12 V ; le courant mesuré est de l'ordre du microampère et la tension est de l'ordre du volt. Une lampe UV de 6 watts avec une longueur d'onde de 254 nm ((VL-6C, Vilber Lourmat) a été utilisée pour l'éclairage.

La **figure II.11** représente la configuration expérimentale pour la mesure courant-tension (I-V) de photodétecteurs dans l'obscurité et sous éclairage ultraviolet.

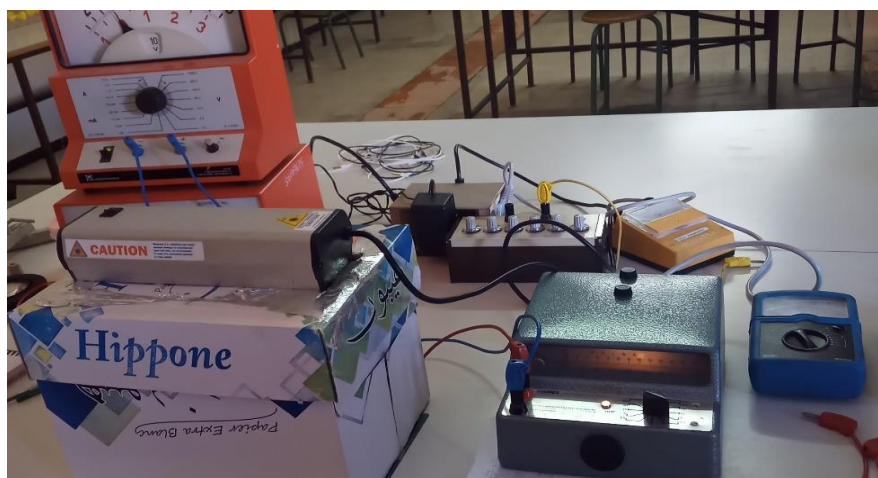


Figure II.11 : Configuration expérimentale pour la mesure courant-tension (I-V) de photodétecteurs dans l'obscurité et sous éclairage ultraviolet.

Partie.2. Préparation des nanoparticules de NiO pour la photocatalyse

II.4. Introduction

La préparation de NPs de haute qualité et l'amélioration de leurs propriétés est un défi majeur. Une bonne maîtrise des procédés expérimentaux permet d'ajuster les propriétés physiques du matériau en fonction des besoins de l'application visée. L'objectif de cette partie est de présenter les résultats de la méthode Sol-Gel pour la production de nanoparticules à partir d'oxyde Ni pur et dopé. Tous les outils nécessaires à cette étude ont été fournis précédemment (voir partie 1), et dans cette partie nous avons abordé en détail la méthode de préparation des poudres par méthode Sol-gel.

II.5. Préparation des NPs NiO pure et co-dopés (Mn, Zn)

Le protocole expérimental utilisé dans ce travail de thèse est basé sur un méthode de sol-gel combiné à un séchage supercritique pendant 2 heures à 500 °C à l'aide d'un four (Nabertherm-B180).

Dans notre travail nous avons utilisés les matériaux présentée dans le tableau suivant :

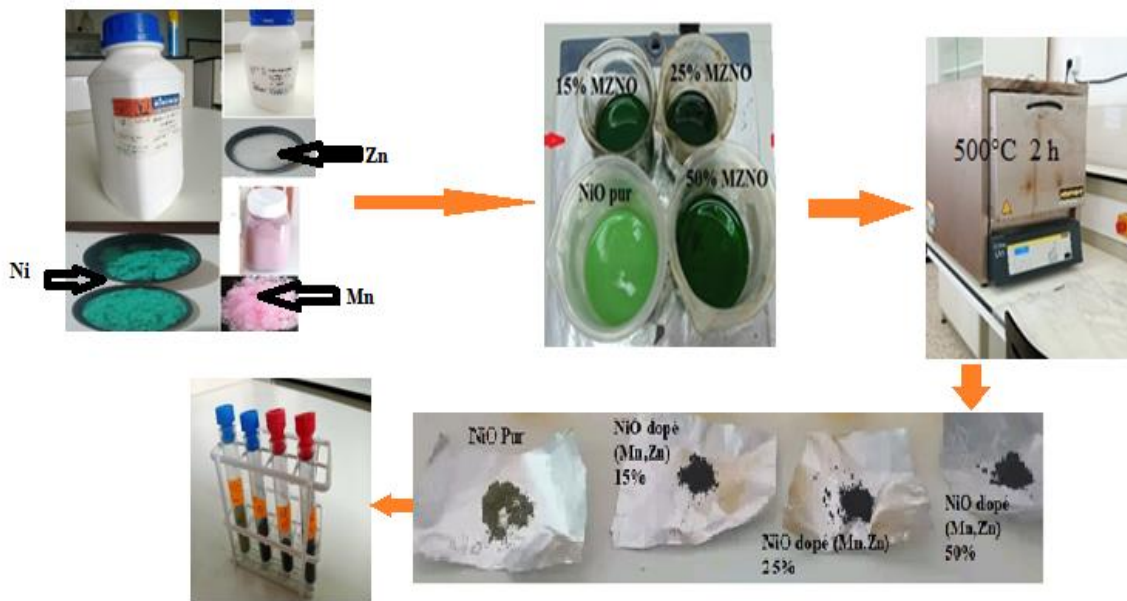
Tableau II.4: Principales caractéristiques du produit utilisées dans cette thèse pour préparer les NPs de NiO dopées et non dopée.

Produit	Formule	Marque	Pureté (%)
Chlorure de nickel II hexahydraté expiré en 2016	NiCl ₂ . 6H ₂ O	Sigma-Aldrich	99,99
Acétate de manganèse II dihydraté	Mn(CH ₃ CO ₂). 2H ₂ O	Merck-Millipore	99,5
Acétate de Zinc dihydraté	Zn(CH ₃ COO) ₂ - 2H ₂ O	Merck-Millipore	99,99
Ethanol absolu	C ₂ H ₅ OH	Sigma-Aldrich	99,8
Mono éthanol amine	C ₂ H ₇ NO (MEA).	Aldrich	99,9

- ❖ **Pour NiO pur** dans un bécher on met **30 ml** d'éthanol pur, on y ajoute une masse de **6 g** de chlorure de nickel et **2 ml** de MEA. Le mélange est placé sur un agitateur magnétique pendant une heure à une température estimée à **70°C**. La solution est ensuite placée dans une étuve de traitement thermique à 500°C pendant deux heures. Ainsi, nous obtenons de la poudre verte d'oxyde de nickel (**Figure.II.12**).
- ❖ **Pour NiO co-dopée [Mn, Zn]** Avec le même poids que le précédent et le même protocole expérimental, on ajoute 15%, 25% et 50% au nickel dans le cas d'un dopage avec du Manganèse (II) chloride hydraté(MnCl₂) et de l'Acétate de Zinc dihydraté ensemble. Ainsi, on obtient trois poudres noires (**Figure.II.12**) : 15% MZNO, 25% MZNO et 50% MZNO (Mn-Zn co-

dopé NiO).

Figure. II.12 : Procédé de préparation de nanopoudres à partir de nickel périmé par la méthode



de Sol-Gel (NiO et MZNO).

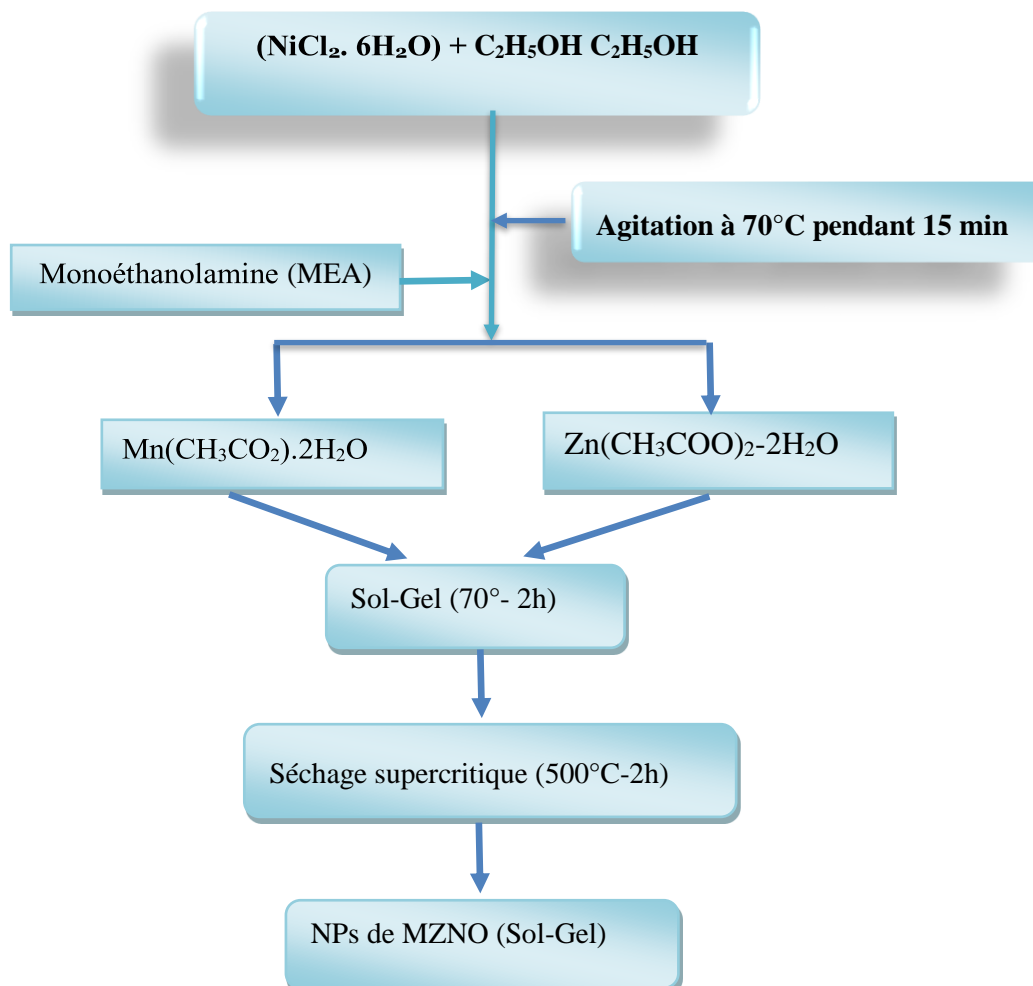


Figure II.13 : Schéma synoptique des NPs de MZNO par la méthode de Sol-Gel.

II. 6. Activité photocatalytique des poudres

II.6.1. Le colorant d'orange II (OR-II)

L'acide d'orange 7 [p-(2-hydroxy-1-naphtylazo)] ou acide benzène sulfonique (Tableau II.5) est couramment utilisé comme colorant pour teindre divers matériaux tels que le nylon, l'aluminium, les détergents, les cosmétiques, la laine et la soie. Cependant, comme d'autres colorants azoïques, il est souvent rejeté dans les eaux usées industrielles, ce qui peut constituer une grave menace pour la santé. En effet, il est considéré comme cancérigène et peut être mortel s'il est ingéré.

Des recherches récentes ont révélé que la toxicité chronique de l'acide d'orange 7 est principalement due à la présence du groupe azoïque qui est un groupe électro-donneur. Cela peut entraîner une réduction des composés amino cancérigènes en raison de la déficience en électrons qu'il crée dans l'organisme.

Il est donc important de mettre en place des mesures de prévention pour limiter la dispersion de l'acide d'orange 7 dans l'environnement et éviter qu'il ne constitue une menace pour la santé publique. Des méthodes telles que la photocatalyse peuvent être utilisées pour dégrader ces colorants azoïques dans les eaux usées industrielles avant leur rejet dans l'environnement. De cette manière, on peut réduire les risques de contamination et améliorer la qualité de l'eau [4].

Tableau II.5 : Structure chimique et propriétés générales de l'Acid Orange 7 (OR-II) [4].

Nom	Acide Orange 7
Formule chimique	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$
Masse moléculaire (g/mol)	350.33
Volume moléculaire (Å ³)	231.95
Surface moléculaire (Å ²)	279.02
pH naturel dans l'eau désionisée	6.1
λ max (nm)	485 nm
Classe chimique	AZO

II.6.2. Préparer la solution contaminée

La solution a été préparée en dissolvant une masse de 1 mg d'OR-II (PH=8,9) dans un volume de 100 ml d'eau distillée afin d'obtenir une concentration de $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, puis le bécher a été placé au-dessus du mélangeur magnétique (500 rot | min) pendant une demi-heure pour dissoudre l'OR-II dans l'eau à température ambiante, Puis dans la centrifugeuse pendant 5 minutes **la figure II.14**.

Nous prenons 3,2 ml de la solution et la laissons comme référence, et divisons le reste de la solution en quatre béchers en fonction du nombre d'échantillons de catalyseur, dans lesquels nous mettons 0,2 g de poudres préparées pour chaque bécher.



Figure II.14 : Procédé de préparation de solution contaminée.

II.6.3. La mesure de l'activité photocatalytique

II.6.3.1 Pour les NPs de NiO pur et co-dopées [Mn, Zn]

L'activité photocatalytique des différents échantillons a été mesurée en surveillant l'évolution de l'absorption d'une solution contenant du colorant OII (13 mg/L). Pour ce faire, 0,2 g de poudres d'oxyde de nickel non dopées ou dopées (avec Mn-Zn) ont été immergées dans 25 ml de la solution colorée. Afin d'accélérer la réaction, les quatre béchers ont été placés sur un agitateur magnétique (500 tr/min) sous lumière visible après avoir été bien fermés (**Figure II.15**). Toutes les 5 minutes, 4 ml de la solution est prélevé et placé dans un tube. Ce dernier est soumis à une force centrifuge à 3500 unités/min pendant 5 minutes pour éliminer le catalyseur. La solution a été analysée par des mesures de spectres d'absorption UV-Vis [300-650] nm en utilisant de l'eau distillée comme référence. Le taux d'absorption de décomposition est calculé à partir du spectre d'absorption maximum en utilisant l'équation suivante [5] :

$$D\% = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Où C_0 et C représentent respectivement la concentration initiale avant et après l'illumination.

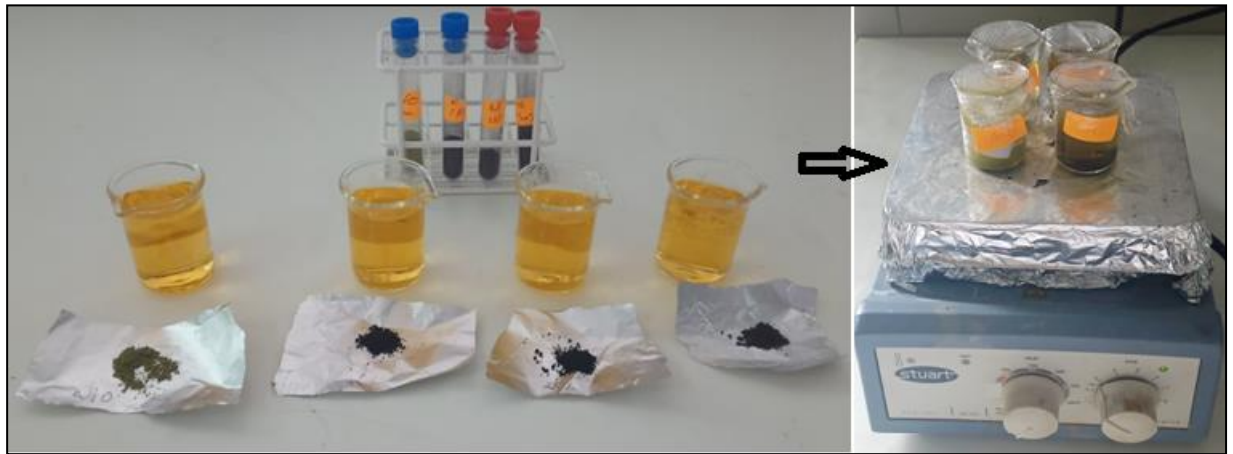


Figure II.15 : Procédé photocatalytique Pour les NPs NiO non dopées et dopées (Mn-Zn)

Partie.3. Les Techniques de caractérisations

II.7. Introduction

Après le dépôt réussi du matériau sur le substrat, un ensemble de caractérisations lui sont appliqués pour connaître ses propriétés structurales (morphologie, granulométrie, orientation, etc.), électriques (résistance, densité de porteurs de charge et mouvement des électrons), optiques (transmittance, absorbance, énergie et défauts) ainsi que des propriétés physiques et chimiques (composition chimique).

Les techniques de caractérisations sont classées en trois grandes catégories :

- **Structurale** : DRX (Diffraction des Rayons X), MEB (Microscope Electronique à Balayage),
- **Optique** : comporte les caractérisations par UV-visible, photoluminescence,
- **Électrique** : la méthode "Effet Hall".

II.8. Les techniques de caractérisations

II.8.1. Caractérisations structurales

II.8.1.1. Diffraction des rayons X (DRX ou XRD pour X-ray diffraction)

La découverte des rayons X a été faite par Wilhem Conrad Röntgen en 1895 [6]. La diffraction du faisceau (DRX) est une méthode utilisée dans le monde entier, Ils permettent une analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé. La forme des pics de diffraction pourrait être liée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics de diffraction et des intensités des faisceaux diffractés permet de déterminer les phases de courant, et de mesurer les contraintes résiduelles, le paramètre de maille et la taille des grains. C'est-à-dire, dans un sens scientifique plus précis, déterminer la nature et la structure de la matière. Cette méthode n'est applicable qu'aux milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles, etc.), disposés dans des plans de réseau tridimensionnels. Les mesures DRX

sont effectuées avec un diffractomètre utilisant un faisceau incident monochromatique de la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda=1.5418\text{\AA}$). Les domaines d'application de la diffraction par Rayon X sont très variés et peuvent concerner la recherche, l'industrie (contrôle de la qualité d'un produit) ou l'art (analyse de peinture).

Les spectres de diffraction sont comparés avec ceux de références catalogués dans les bases de données (fichier J.C.P.D.S. 3) ou dans la littérature pour confirmer ou d'infirmer la formation d'une quelconque phase cristalline.

Dans le cadre de notre étude, nous avons effectué les mesures de DRX par l'appareil : *Thermofisher EQUINOX 100* (**Figure II.16**), qui se trouve au sein du laboratoire *LMSSEF*. Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation $CuK\alpha$, ayant une longueur d'onde égale à $1,5406 \text{ \AA}$.



Figure II.16 : Dispositif de diffraction des rayons X de type *Thermofisher*

Principe

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier [6]. Comme il est illustré à la **figure II.17**. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur,

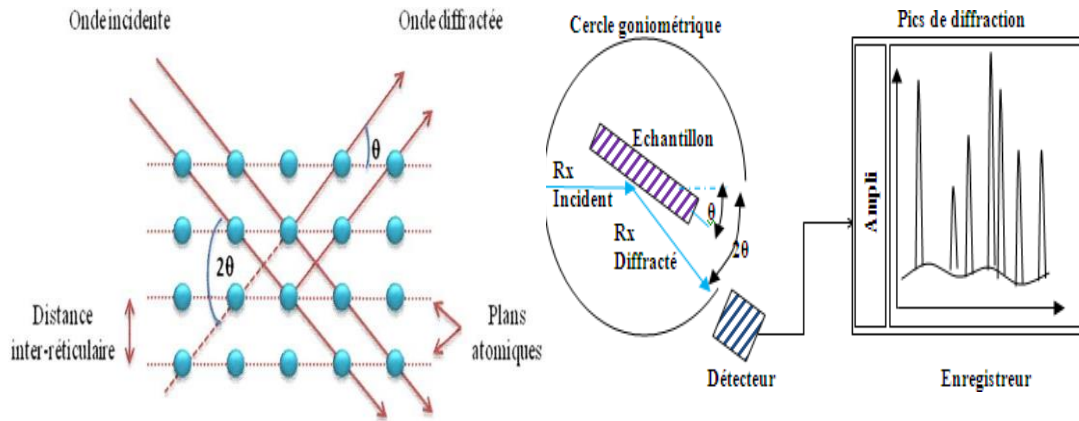


Figure II.17 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin [7].

La diffraction de rayons X n'aura lieu que si la relation de Bragg équation (II.3)

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{II.3})$$

Où :

θ : l'angle entre le rayon incident et les plans de diffusion.

d : Distance inter-réticulaire séparant deux plans de la même famille (hkl).

λ : Longueur d'onde du rayonnement diffracté.

n : L'ordre de la diffraction (nombre entier).

A partir des spectres de diffraction, il est possible de :

1. Identifier des phases cristallines par comparaison des valeurs mesurées de (2θ) avec celles répertoriées dans les fiches ASTM ou JCPDS.
2. Déterminer le degré d'orientation des phases, en utilisant les positions et les intensités des raies diffractées et les raies indexées dans les fiches ASTM.
- 3) Déterminer les paramètres de maille (a et c) en connaissant les positions des pics et par l'application de la formule de la distance inter-réticulaire de la structure Tétraгонаle :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (\text{II. 4})$$

Où d_{hkl} : distance inter réticulaire; c, a : paramètres cristallin; (hkl) : indices de Miller.

- 4) Calculer la taille des cristallites en utilisant la formule de Debye-Scherrer [8,9,10] :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{II. 5})$$

Où :

D : la taille moyenne des cristallites.

β : la largeur mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ .

θ : l'angle de diffraction.

λ : la longueur d'onde des rayons X.

II.8.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR (IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou FTIR (FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy). C'est une technique d'analyse physico-chimique qualitative, quantitative et non destructive qui renseigne sur les liaisons et les arrangements des atomes. Il permet d'identifier la structure et la nature chimique des matériaux étudiés sans affecter leurs propriétés par des bandes d'absorption similaires dans le spectre du matériau étudié, où chaque bande représente un schéma spécifique de vibration de liaison chimique entre deux atomes [11]. La matière est composée de molécules composées d'atomes maintenus ensemble par des liaisons chimiques qui ont des vibrations centrales, de sorte qu'une molécule peut être comparée à un ensemble de vibrations harmoniques. Ces vibrations ont une résonance induite par la perturbation près de l'état d'équilibre. La spectroscopie infrarouge permet de connaître et d'étudier ce type de vibration. [12].

❖ Principe de fonctionnement

En spectroscopie infrarouge, l'échantillon est exposé au rayonnement incident d'un faisceau lumineux infrarouge de fréquences comprises entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} , correspondant au champ d'énergie vibratoire des molécules. Lorsque la fréquence de ce rayonnement est égale à la fréquence de résonance de l'oscillateur harmonique, il y a absorption d'énergie optique et amplification des vibrations moléculaires. Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde. Le retour à l'état fondamental libère l'énergie qui est absorbée sous forme de chaleur [13].

Un spectre infrarouge d'un échantillon est généré en examinant la lumière transmise, ce qui permet de quantifier la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde. On peut alors produire des spectres en absorbance ou en transmittance, et indiquer les longueurs d'onde d'absorption ou les fréquences. La position de ces bandes d'absorption sera notamment dépendante de la différence d'électronégativité entre les atomes et de leurs masses [14].

Dans notre étude, les mesures de transmittance infrarouge (FTIR) ont été enregistrées au laboratoire de chimie appliquée et technologie des matériaux (LCATM) de l'université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, à l'aide d'un spectrophotomètre de type JASCO-4700 (la **Figure II.18**). Le mode de mesure utilisé était la transmittance.



Figure II.18 : Spectroscopie à Transformée de Fourier de type Jasco FTIR-4700.

II.8.2. Caractérisation de la morphologie

Cette caractérisation permet de visualiser la surface des couches minces à une échelle Microscopique. Pour caractériser nos couches minces nous avons utilisé un microscope électronique à balayage MEB.

II.8.2.1. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation microscopique non destructive qui fournit des images claires de la surface d'échantillons fabriqués à haute résolution, allant de 0,4 nm à 10 nm et au-delà de la microscopie optique. Il peut également renseigner sur la forme de l'échantillon à analyser, son mode de cristallisation pour parfois estimer les tailles et formes des grains qui composent l'échantillon et atteindre l'épaisseur de l'échantillon par une vue de profil. Elle est basée sur l'analyse des interactions entre les électrons et la matière [15].

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui utilise un faisceau d'électrons focalisé à haute énergie pour analyser la surface des spécimens solides et générer une variété de signaux. Ces signaux fournissent des informations précieuses sur l'échantillon. Le faisceau d'électrons est produit à partir d'un filament de tungstène, puis il est accéléré et dirigé à travers une série de lentilles de condensateur et d'objectif qui permettent de focaliser le faisceau d'électrons. Une bobine de balayage est utilisée pour déplacer le faisceau sur la surface de l'échantillon [16,17].

Les électrons accélérés possèdent une grande quantité d'énergie cinétique, et cette énergie est dissipée sous forme de différents signaux résultant des interactions électrostatiques lorsque les électrons incidents sont ralentis dans l'échantillon solide (**Figure II.19**).

Les principaux signaux captés comprennent :

- ❖ **Électrons secondaires (SE)** : ils produisent des images en microscopie électronique à balayage (MEB) et sont particulièrement utiles pour visualiser la morphologie et la topographie des échantillons.
- ❖ **Électrons rétrodiffusés (BSE)** : ils sont également utilisés pour l'imagerie des échantillons en MEB et sont particulièrement utiles pour mettre en évidence les contrastes de composition dans les échantillons multiphasés.
- ❖ **Électrons diffractés rétrodiffusés** : ces électrons rétrodiffusés diffractés donnent des informations sur la structure cristalline de l'échantillon.
- ❖ **Photons et lumière visible (cathodoluminescence-CL)** : ce signal permet d'étudier les propriétés optiques des échantillons, en détectant la lumière émise lorsque les électrons incidents interagissent avec l'échantillon.

Les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés émis par l'échantillon sont collectés sélectivement par des détecteurs qui transmettent ensuite un signal à un écran cathodique pour afficher les images et les informations sur l'échantillon.

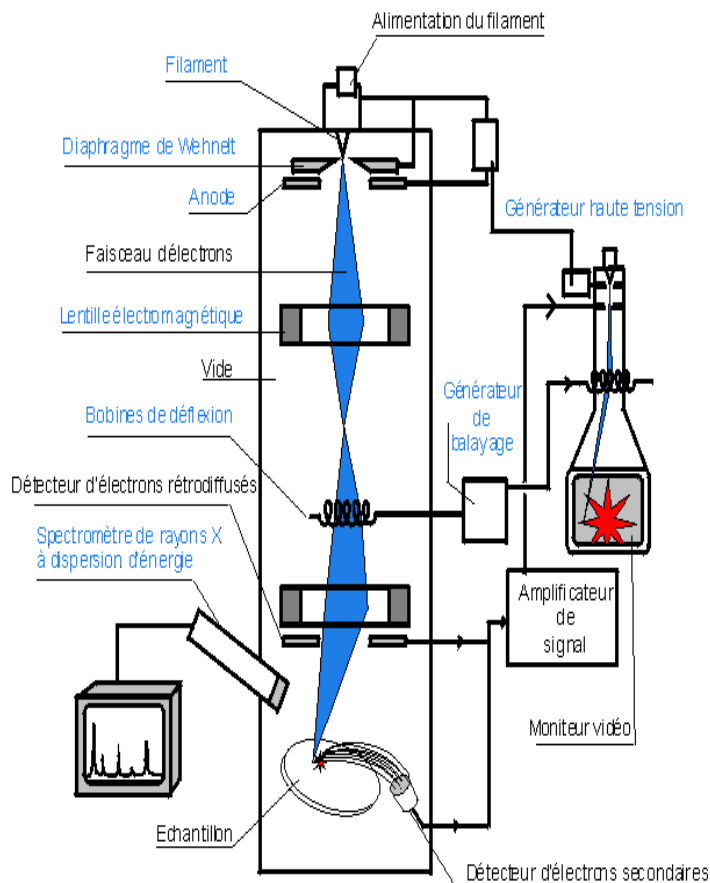


Figure II. 19 : Principe de la microscopie électronique à balayage (MEB) [18].

II.8.3. Caractéristiques optique

La caractérisation optique permet de donner un grand nombre de paramètres tels que le gap optique, l'épaisseur du matériau, l'absorption, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction...etc.

II.8.3.1. Spectrophotomètre UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique d'analyse optique non destructive qui fait intervenir des photons de longueurs d'onde dans l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), le visible (400 nm - 750 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, ions ou complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques [19]. Cette spectroscopie fait partie des méthodes de spectroscopie électronique. Le principe du spectrophotomètre consiste en une source à deux lampes qui permet une émission continue sur toute la gamme des longueurs d'onde UV visibles (**Figure II.20**). Un monochromateur portable permet de déterminer les longueurs d'onde et donc de balayer le domaine spectral. Le faisceau de photons est réfléchi à la longueur d'onde spécifiée par un

miroir de synchronisation monochromatique, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, l'amplificateur permet de comparer l'intensité de transmission à l'intensité d'émission [20]. Du spectre ultraviolet visible.

Nous avons réalisé la caractérisation optique et enregistré les courbes expérimentales de transmission et d'absorption à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau : (*JaskoV – 750*) de gamme spectrale (190 – 1100), qui se trouve au sein du laboratoire des composants actifs et matériaux LCAM, université Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi (**Figure II.20**)



Figure II.20 : Spectrophotomètre UV- Vis de type *JaskoV – 7*.

De l'analyse de ces données, plusieurs propriétés optiques peuvent être déduites telles que le seuil d'absorption optique, largeur de la bande interdite (gap), le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction ainsi que l'épaisseur de l'échantillon.

A. Mesure de l'épaisseur (d)

L'épaisseur est mesurée par spectroscopie de transmission dans l'intervalle visible.

- ✚ **Dans le cas de franges d'interférence** : une région de haute transparence, dans laquelle sont observées des franges d'interférence, et caractérisée, comme le montre la **Figure II.21**, par des ondulations de transmission.

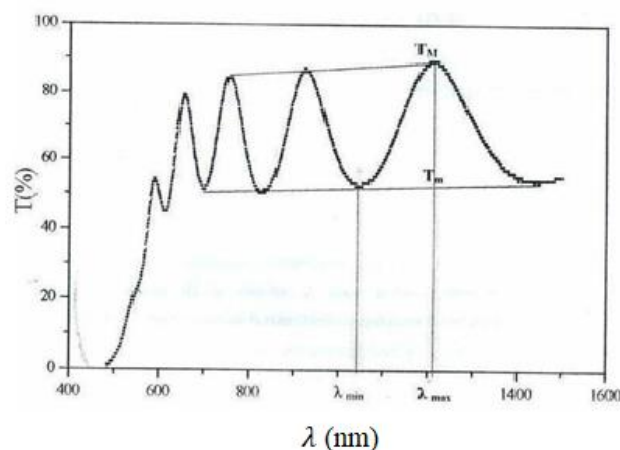


Figure II.21: Détermination de l'épaisseur à l'aide de la méthode des franges d'interférence.

Dans le cas où la couche est à la fois épaisse et lisse, des réflexions multiples de la lumière se produisent entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche. Cela se traduit par l'apparition de franges d'interférences dans le spectre de transmission, caractérisées par des maxima et des minima en fonction de la longueur d'onde. Soient λ_1 et λ_2 les longueurs d'onde de deux maxima consécutifs, et T_{M1} et T_{M2} les transmissions respectives. Si T_m représente la transmission du minima qui se trouve entre ces deux maxima, l'épaisseur de la couche peut être déterminée à partir de la relation suivante [21,22] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{II.6})$$

Les indices de réfraction n_1 et n_2 de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont tirés de la relation :

$$n_{1,2} = \left[N + (N^2 - S^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (\text{II.7})$$

S : indice de réfraction du substrat

et $N_{1,2}$ peut être calculé par la relation

$$N_{1,2} = 2S \times \left[\frac{(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} \right] + \left[\frac{S^2 + 1}{2} \right] \quad (\text{II.8})$$

B. Détermination du coefficient d'absorption (α)

À partir du spectre de transmission d'une couche, on peut calculer le coefficient d'absorption (α) du matériau qui la constitue en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer, souvent appelée la loi de Beer [23] :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.9})$$

Dans cette équation :

T : la transmittance (%),

α : est le coefficient d'absorption du matériau,

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{100}{T(\%)} \right] \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{II.10})$$

d : est l'épaisseur de la couche,

k : est le coefficient d'extinction.

Cette relation permet de calculer le coefficient d'absorption d'un matériau à partir de mesures de transmission, et elle est largement utilisée en spectroscopie pour quantifier l'absorption d'un matériau à différentes longueurs d'onde ou fréquences.

C. Détermination du gap optique

La détermination de l'énergie de bande interdite optique (E_{opt}) est basée sur le modèle proposé par Tauc, où E_{opt} est reliée au coefficient d'absorption (α) par [24] :

$$\alpha hv = A(hv - E_{opt})^m \quad (\text{II.11})$$

A : est une constante (reflétant le degré de désordre de la structure solide) ;

E_{opt} : est le gap optique exprimé en eV ;

hv : est l'énergie photonique en eV ;

$m = 2$, pour un gap indirect et $m = 1/2$ dans le cas d'une transition directe.

En balayant tout le domaine d'énergie on trace $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = hv$ et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$) [25], on obtient la valeur de E_{opt} , **Figure II.22** :

La détermination du gap d'énergie à partir de l'extrapolation de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv pour une couche mince.

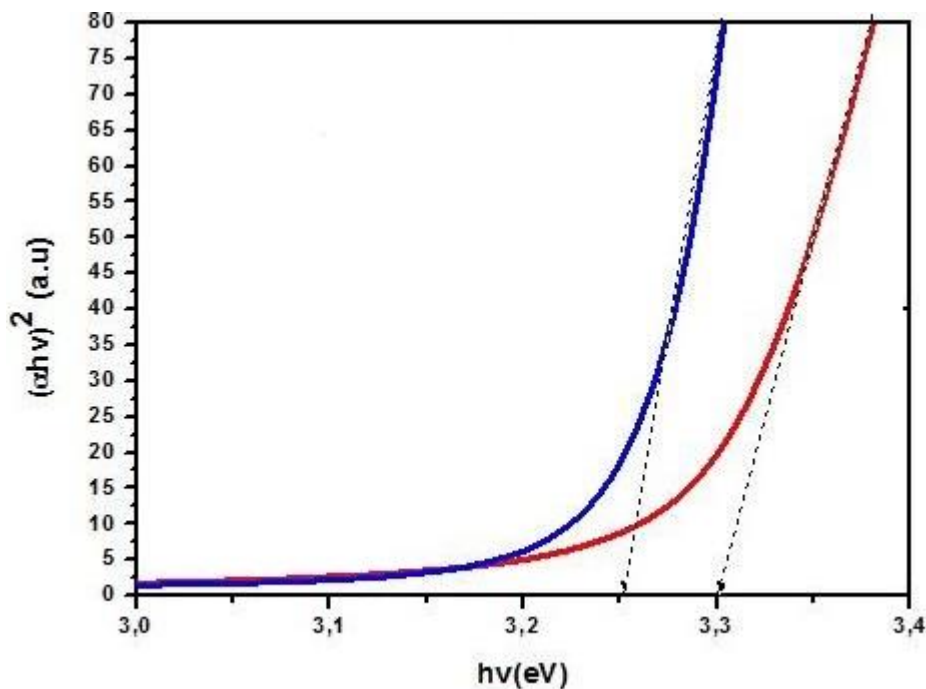


Figure II.22 : La détermination du gap d'énergie à partir de l'extrapolation de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv pour une couche mince.

D. Détermination de l'énergie d'Urbach (le désordre)

Dans les matériaux cristallins, la bande interdite représente l'énergie qui sépare la bande de valence de la bande de conduction. Lorsque des variations se produisent dans les distances interatomiques ou les angles de liaison d'un matériau, cela engendre un phénomène de "désordre". En conséquence, les bords de bande, délimités par E_v et E_c dans le cas des réseaux cristallins, peuvent disparaître. On observe alors l'apparition d'états localisés, formés aux frontières de la bande interdite dans les bandes de valence et de conduction. Pour des énergies

situées au-dessus de E_c et en dessous de E_v . Lorsque le désordre devient significatif, par exemple avec l'introduction de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau, les queues de bande peuvent se chevaucher. C'est dans ce contexte que le paramètre d'Urbach (E_{00}) est défini, correspondant aux transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction. Selon la loi d'Urbach, le coefficient d'absorption peut être exprimé sous la forme suivante [26] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{II.12})$$

En traçant « $\ln \alpha$ » en fonction de $h\nu$ (**Figure II.23**), on peut accéder à la détermination de la valeur de E_{00} :

$$\ln \alpha = \ln(\alpha_0) + h\nu/E_{00} \quad (\text{II.13})$$

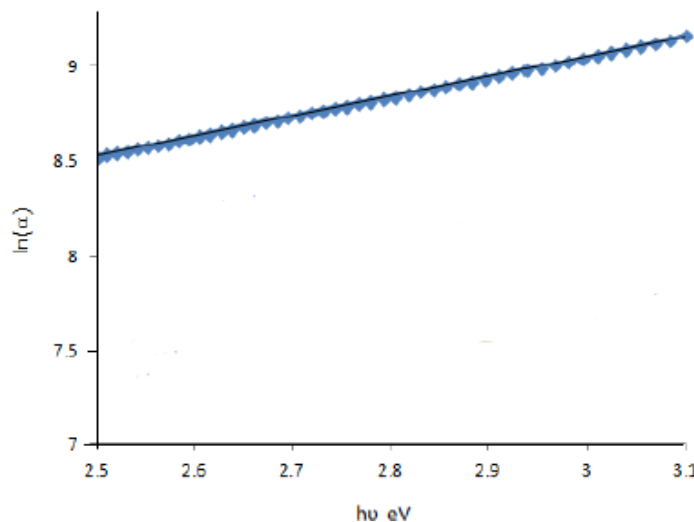


Figure II.23 : La détermination du désordre à partir de l'extrapolation de la variation du $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince.

II.8.4. Caractérisation électrique

La détermination des propriétés électriques est très importante pour les couches minces. Elle permet de voir le comportement électrique de ces couches.

II.8.4.1. Mesure par l'effet Hall

Lors de la caractérisation des propriétés électriques des couches minces déposées, telles que la résistivité (ρ), la mobilité (μ), la conductivité (σ) et la concentration volumique des porteurs de charges (n_V), un bâti de mesure effet Hall ECOPIA HMS-3000 a été utilisé, basé sur la méthode de Van Der Pauw [27]. Cette méthode repose sur un principe physique qui consiste à faire passer un courant entre deux contacts et mesurer la tension entre les deux autres contacts.

Les échantillons élaborés ont été placés sur des porte-échantillons équipés de 4 contacts en or disposés symétriquement dans les coins de la surface de l'échantillon de forme carrée (**Figure II.24**).

Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, les porteurs de charge sont principalement des électrons de forte densité. Lorsque ces électrons se déplacent sous l'effet d'un champ électrique dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique appliqué (B), ils subissent une force perpendiculaire au plan formé par leur trajectoire et le champ magnétique (B). Cette force est connue sous le nom de force de Lorentz.

En conséquence de cette force de Lorentz, les électrons se dévient de leur trajectoire initiale, provoquant un excès de charges sur un côté de l'échantillon. Cet excès de charges induit une chute de potentiel entre les deux côtés de l'échantillon, créant ainsi une différence de potentiel appelée tension de Hall (V_H) qui est mesurée entre deux contacts.

Pour faciliter les contacts entre l'échantillon et les pointes métalliques, une goutte d'indium peut être déposée sur l'échantillon afin d'améliorer le contact. Cela garantit des mesures précises et reproductibles lors de la caractérisation des propriétés électriques des couches minces.

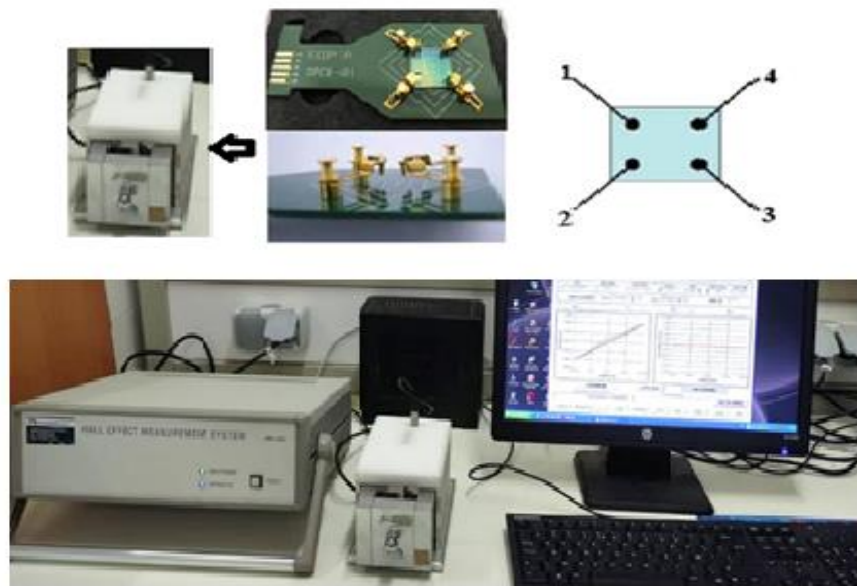


Figure II.24 : Système de mesure à effet Hall HMS-3000 avec un support d'échantillon

II.9. Conclusion

Dans ce deuxième chapitre, nous avons présentés en détail tous les protocoles expérimentaux, l'équipement, Nous avons ensuite présenté une description des diverses techniques utilisées pour la caractérisation cristallographique, morphologique, optique et électrique des différentes couches minces réalisées et les poudres. Les techniques détaillées dans ce chapitre seront nécessaires pour élaborer et caractériser nos couches minces et les poudres. Le chapitre suivant sera consacré à l'étude et l'interprétation des résultats obtenus.

Références de chapitre II

- [1] Y. Ryu, T.-S. Lee, J. A. Lubguban, H. W. White, B.-J. Kim, Y.-S. Park and C.-J. Youn, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88, (24), 241108.
- [2] R. L Clendenen, H. G Drickamer, *J. Chem. Phys.*, (1966) pp. 4223.
- [3] Joseph Kane Morton Sternheim, *Physique*, I.M.E France 2006.
- [4] Eugene Hecht, *Optics*, livre universitaire, université de Vermont, États-Unis, Addison-Wesley 1987
- [5] D. Bouras, A. Mecif, R. Barillé, A. Harabi, M. Zaabat, Porosity properties of porous ceramic substrates added with zinc and magnesium material, *Ceram. Int.* 46 (2020) 20838–20846.
- [6] El Fakir, Amina. *Élaboration et caractérisation physico-chimique de films minces d'oxyde de Zinc dopés et co dopés aux éléments terres rares pour la conversion photovoltaïque*. Thèse de doctorat. Université de Mohammed V, (2017).
- [7] P N Onkundi, K M Munji, D B Bem, B Muthoka, Effect of deposition parameters on optical properties of SnO₂ : all thin films prepared by spray pyrolysis technique for optoelectronic devices, *International journal of thin films science and technology*, (2018) 25-33.
- [8] L. A. Goodman, *RCARev.*1974;35:613.
- [9] C.M. Lampert. *Sol. Energy Mater.* (1981),6-11.
- [10] P. Siciliano, *Sens. Actuators B, Chem.*, 70 (2000) 153
- [11] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy : Fundamentals and Applications*, Ed Willey (2004).
- [12] A Adjimi, *Elaboration des oxydes transparents conducteurs par voie Sol-Gel*, thèse doctorat, Université Freres Mentouri Constantine 1, (2022).
- [13] A. Chelouche, *Elaboration des nano-composites ZnSe/SILICE, ZnO/SILICE, ZnSe/Polystyrène et ZnO/ Polystyrène*, Caractérisation structurale et optique, thèse doctorat, Université Constantine, Algérie, (2007).
- [14] M.L. Ettorche, M. sebaïs, *Etude des propriétés structurales de matériaux semi-conducteurs finement cristallisés incorporés dans des matrices hôtes*, thèse doctorat, Université Constantine 1, Algérie, (2017).
- [15] Zhou W. *Advanced scanning microscopy for nanotechnology techniques and applications*. New York, NY : Springer ; 2007.
- [16] Stephen Jay Gould, *The Lying stones of Marrakech, (les pierres truquées de Marrakech en français)*, 2000.
- [17] Goldstein J. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. New York : Kluwer Academic/Plenum Publishers ; 2003.
- [18] <https://www.ecam.fr/materiaux-structures/ressources-scientifiques-techniques/fonctionnement-microscope-electronique-a-balayage-meb/>
- [19] A. Gratien. *Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques*. Sciences de la Terre. Université Paris-Est, 2008.
- [20] J.F. Nicoud, *principes de spectroscopie UV-Visible*, cours, Faculté de Chimie Université de Strasbourg, (2018).
- [21] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, *Materials Letters*, 2002,57, 573-579.
- [22] Y.C. Goswami, V. Kumar, V. Ganesan, P. Rajaram, *Citation : AIP Conf. Proc.*,2013 ,1512 -1290.
- [23] Charles, S. Williams and Orvillia. Bechlund, *A Short Course for Engineers and Scientists*, John Wiley et Sons (1972).
- [24] T. Brouri, *Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et de nanofils de ZnO*, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, (2011).
- [25] N. Boubrik, *comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction*, Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013).
- [26] F. Urbach, *Phys. Rev.*, 92 (1953) 1324.
- [27] J. D. Ingle and S. E. Crouch, « *Spectrochemical Analysis*, Prentice Hall », New Jersey, (1988).

Chapitre III

Résultats expérimentaux et interprétations

Dans ce chapitre, nous essayons de présenter et commenter les résultats des caractérisations structurales, morphologiques, optiques et électrique obtenus grâce à l'utilisation des diverses techniques de caractérisation dont le principe général et la description ont été rapportés d'une manière détaillée dans le chapitre précédent.

Partie 01

Dans cette section, nous nous concentrons sur l'étude et la comparaison de l'effet du nombre de films minces sur le dioxyde d'étain pur (SnO_2), l'oxyde de zinc pur (ZnO) et l'oxyde de nickel pur (NiO). Sur la base des résultats de la partie précédente : nous avons étudié l'effet de la concentration de nickel et de zinc (0-5-10-15 at. %) sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques de l'oxyde d'étain. Dans le but de Test de la sensibilité des photodétecteurs à base de SnO_2 dans l'obscurité et sous éclairage UV, en effectuant des mesures courant-tension (I – V).

Partie 02

Cette partie vise à présenter les résultats obtenus à partir de nanopoudres préparées par la méthode sol-gel, les propriétés structurales, morphologiques et optiques des NPs d'oxyde de nickel non dopées, co-dopées (Mn, Zn) seront étudiées. Ensuite, l'effet de l'activité photocatalytique utilisant des poudres d'oxyde de nickel pures et imprégnées sur l'eau polluée a été étudié sur la base des propriétés de la nanotechnologie et de la photochimie pour améliorer la qualité de l'eau polluée.

Partie 1 : Caractérisation des couches minces

III.1. Caractérisation de la surface de couches minces

Lorsque les couches minces sont exposées à la lumière du soleil, elles peuvent se transformer en plusieurs formes cristallines différentes et avoir des propriétés optiques différentes. Lorsque la lumière se reflète sur les couches minces, la lumière peut interférer avec elle-même, ce qui fait apparaître le spectre complet des couleurs comme un arc-en-ciel.

Ce phénomène se produit à la suite de l'interférence des ondes lumineuses réfléchies par des couches minces. Les couleurs qui apparaissent sur les films varient en fonction de la taille et de la forme des cristaux, ainsi que de l'épaisseur du film.

C'est ce qu'on appelle une « interférence structurelle » [1,2] et c'est un phénomène optique qui se produit lorsque la lumière interfère à plusieurs reprises dans des couches minces alternées. Il constitue les couleurs vives que nous voyons lorsque nous regardons un arc-en-ciel sur de fines couches. Et peut être appliqué à une large gamme de matériaux semi-conducteurs et semi-conducteurs, et cette méthode est utilisée dans la conception de cellules solaires et de dispositifs

électroniques pour obtenir différentes propriétés optiques [3].

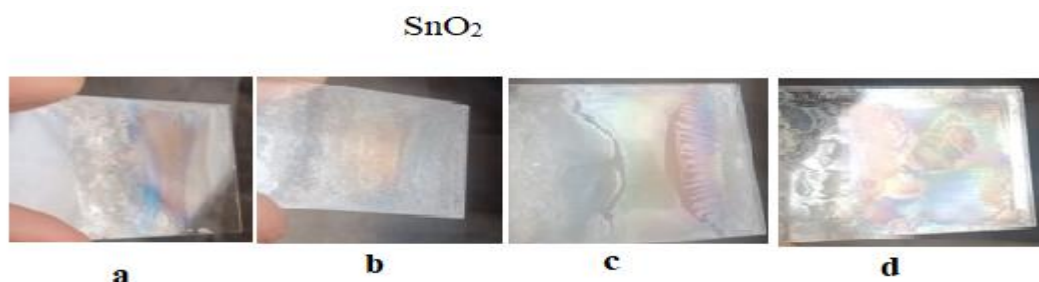


Figure III.1 : Aspect externe de couches minces SnO_2 (a) : SnO_2 [3 couches], (b) : SnO_2 [9 couches], (c) : SnO_2 [15 couches] et (d) : SnO_2 dopée [Ni, Zn].

La figure III.1 montre des images de couches minces de SnO_2 pur et dopées [Ni, Zn], éclairées sous le même angle. Bien que l'oxyde d'étain soit normalement incolore, les images présentent des couleurs vives de l'arc-en-ciel. Cela est dû à un phénomène d'interférence qui résulte de la nature ondulatoire de la lumière. Les longueurs d'onde visibles par l'œil humain varient entre environ 400 et 700 nm, allant du violet au rouge. L'interférence est causée par la réflexion multiple de la lumière aux différentes interfaces des couches minces. Les effets d'interférence sont plus importants lorsque la lumière interagit avec quelque chose ayant une taille similaire à sa longueur d'onde, ce qui est le cas des couches minces.

Les graphiques de couleurs de l'Annexe A indiquent que l'épaisseur des couches minces varie entre environ 250 nm et 560 nm, en fonction de leur couleur allant du l'orange au melon au violet. Ces informations sont présentées dans le **Tableau III.1**.

Tableau III.1 : Plage de variation d'épaisseur des couches minces de SnO_2 avec leur couleur extrait de l'Annexe A : 'oxide Thickness vs. Color Chart'.

Échantillon	Couleurs	Epaisseur (nm)
SnO_2 3 couches (a)	l'orange au melon au bleu	(250 -310) nm
SnO_2 9 couches (b)	l'orange au melon au violet	(250 -476) nm
SnO_2 15 couches (c)	violet au Vert jaune	(476 -560) nm
SnO_2 dopée [Ni, Zn] (d)	orange clair au Vert jaune	(412-560) mn

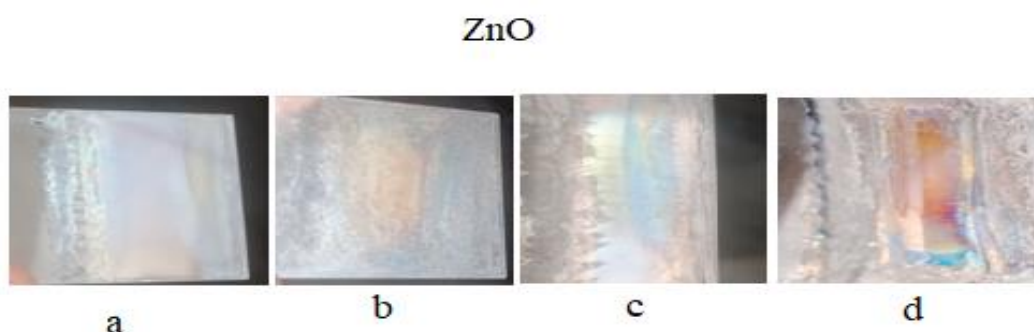


Figure III.2 : Aspect externe de couches minces ZnO , (a) : ZnO [3 couches], (b) : ZnO [9 couches], (c) : ZnO [15 couches] et (d) : ZnO dopée [Ni, Zn].

La **figure III.2** présente une série d'images de couches minces de ZnO pur et dopées [Ni, Sn], ensoleillées sous le même angle. On sait que l'oxyde de zinc est incolore. Cependant, lorsque On regarde les photos, on constate qu'elles ont des couleurs claires, presque arc-en-ciel sauf (a) n'est pas claire.

Les graphiques de couleurs de l'**Annexe A** indiquent que l'épaisseur des couches minces varie entre environ 250 nm et 310 nm, en fonction de leur couleur allant du l'orange au melon au bleu. Ces informations sont présentées dans le **Tableau III.2**.

Tableau III.2 : Plage de variation d'épaisseur des couches minces de ZnO avec leur couleur extrait de l'Annexe A : "oxide Thickness vs. Color Chart".

Échantillon	Couleurs	Epaisseur (nm)
ZnO 9 couches (b)	l'orange au melon au violet	(250–476) nm
ZnO 15 couches (c)	Jaune au violet	(390-476) mn
ZnO dopée [Ni,Zn] (d)	Or avec léger jaune-orangé au bleu	(225-493) mn

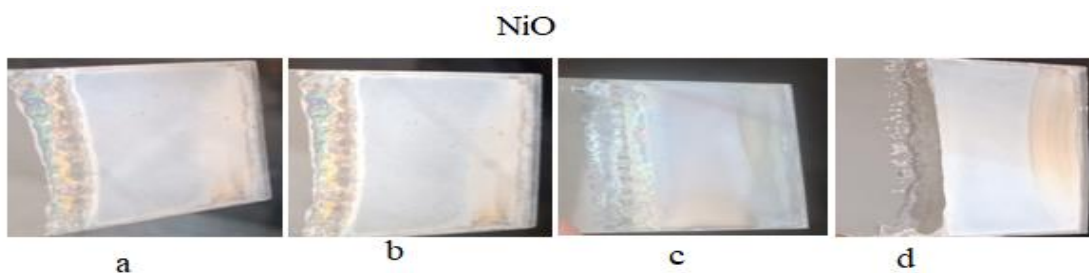


Figure III.3 : Aspect externe de couches minces NiO **a** : NiO [3 couches], **b** : NiO [9 couches], **c** : NiO [15 couches] et **d** : NiO dopées [Ni, Zn].

La **figure III.3** présente une série d'images de couches minces de NiO pur et dopées [Zn, Sn], ensoleillées sous le même angle. On sait que l'oxyde de nickel est de couleur verte. Quand on regarde les images, on constate qu'elles ont des couleurs ternes et on ne remarque pas les couleurs du spectre de la lumière blanche car cela dépend en grande partie des propriétés des films, de leur épaisseur, du type de matériau de dépôt, des conditions d'exposition et d'autres facteurs. Cela explique pourquoi les couleurs de l'arc-en-ciel ne sont pas autorisées à apparaître.

III.2. Analyse des couches minces de NiO, ZnO, SnO₂ Pur

III.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les résultats d'analyse par DRX des films minces d'oxyde d'étain (SnO₂), d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde de nickel (NiO) pur, déposés par la technique Sol – Gel Dip Coating sur des substrats de verre avec différent nombre de couches, sont présentés sur les **figures III.4 A, B et C**.

Il est facile de constater que tous les spectres de diffraction des rayons X des couches

minces de ZnO et NiO déposées sur les lames de verre ne renferment aucun pic de diffraction, ce qui indique que les films sont amorphes (**figures III.4.B et III.4.C**). Cependant, l'analyse des spectres de DRX des couches minces de SnO₂ déposées sur des substrats de verre montre que les films SnO₂ sont polycristallins avec une structure tétragonal de type rutile (**figure III.4.A**).

Pour le spectre des échantillons de 15couches SnO₂, on observe l'existence de sept pics situés à : 26,8°, 33,9°, 37,9°, 51,6°, 54,7°, 61,8° et 65,04°, qui correspondent aux familles de plans SnO₂ (110), (101), (200), (211), (002), (310) et (301) respectivement. Ces pics sont attribués à la phase tétragonal rutile (cassitérite) de SnO₂ [(JCPDS n° 00-041- 1445)]. Il est facile de remarquer que le pic situé à 26,8° correspondant au plan (110) devient plus intense avec l'augmentation de nombre de couches. Cela signifie que l'augmentation de nombre de couches conduit à la formation de films SnO₂ bien cristallisés. Il faut noter aussi que l'augmentation de nombre des couches influe sur l'intensité et la forme des pics. Une augmentation de l'intensité des pics accompagnée d'une diminution de la largeur à mi-hauteur est observée quand le nombre de couches augmente, ce qui peut être attribué à une augmentation de la taille des cristaux

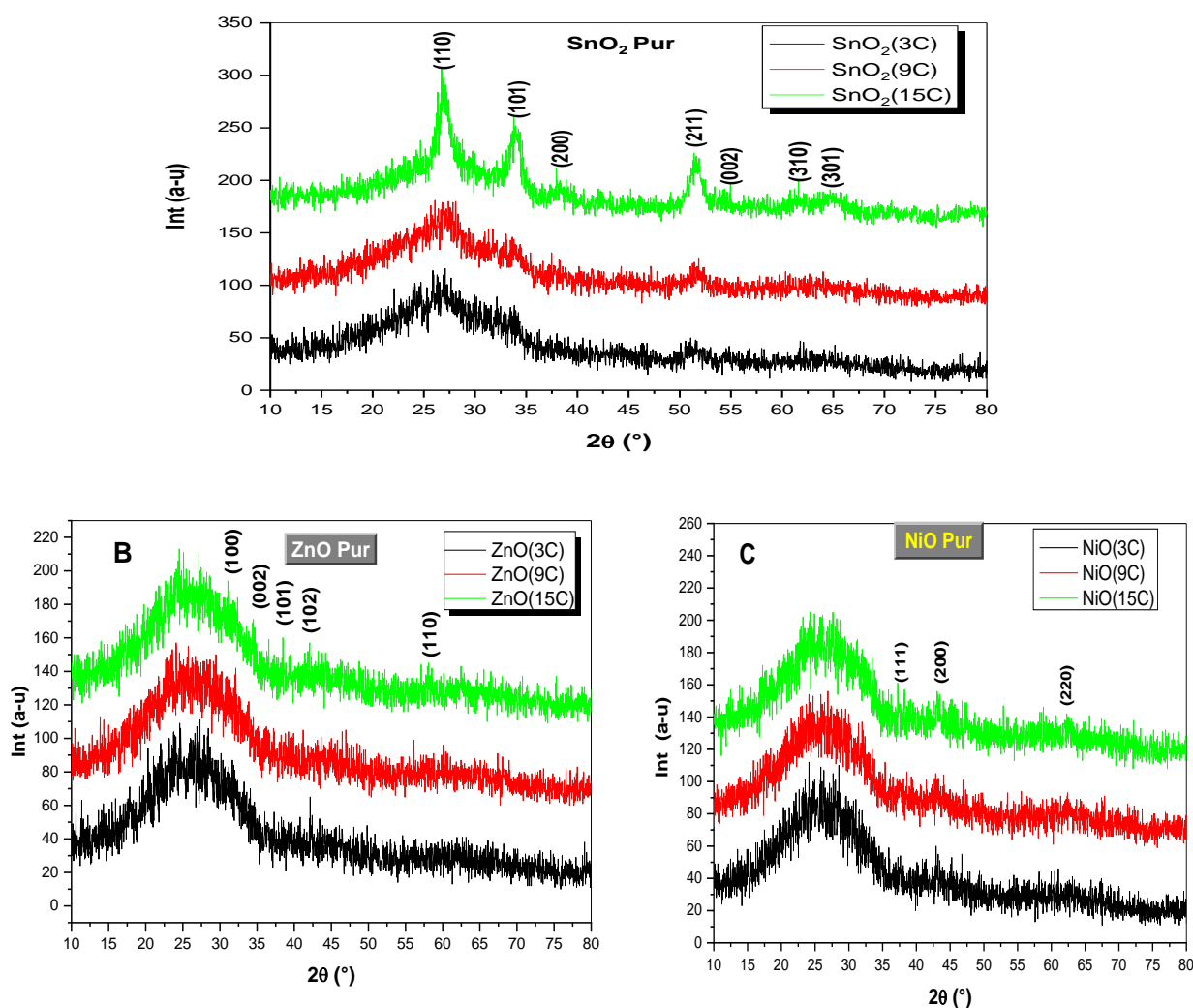


Figure III.4: Spectres DRX des films minces (A) SnO₂, (B) ZnO, et (C) NiO, pur en fonction de nombre de couches.

La taille moyenne des cristallites grains donnée dans le **tableau III.3** est déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM), en utilisant l'expression de la formule de Scherrer [4,5].

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (III.1)$$

Où : λ : 1,54 Å est la longueur d'onde du rayonnement X,

β : La largeur à mi-hauteur.

θ : l'angle de Bragg.

Comme le montre le **tableau III.3**, La taille moyenne des cristallites D est estimée entre 27,93 et 113,18 nm pour les films de 03 couches et 15 couches respectivement. La raison de cette augmentation notable de la taille des cristaux s'explique par plusieurs facteurs [6,7] :

- ✓ Croissance cristalline accrue : Avec l'ajout de plus de couches, il y a plus de matériaux disponibles pour la croissance cristalline. Cela peut permettre aux cristaux de croître plus en taille, conduisant à des cristallites plus grands.
- ✓ Coalescence des grains : Lorsque des couches supplémentaires sont déposées, les grains de matériau peuvent avoir tendance à se fusionner ou à coalescer, formant des cristallites plus gros. Cela se produit lorsque les atomes ou les molécules de matériau ont une mobilité suffisante pour se déplacer et se rejoindre pour former des grains plus grands.
- ✓ Réduction des défauts de surface : Avec une augmentation du nombre de couches, il est possible que la surface des films devienne plus lisse et moins sujette aux défauts, ce qui peut favoriser une croissance cristalline plus homogène et des cristallites de taille plus importante.
- ✓ Effets de confinement quantique : Dans des films minces, les effets de confinement quantique peuvent jouer un rôle important. Cependant, pour des couches plus épaisses (comme dans le cas des films de 15 couches), ces effets peuvent être moins prononcés, ce qui permet aux cristallites de croître plus librement en taille.
- ✓ Conditions de dépôt améliorées : Il est possible que le dépôt de plus de couches améliore les conditions de croissance du film, telles que la température, la pression ou la composition du gaz, ce qui favorise la formation de cristallites plus grands.

Ces facteurs combinés pourraient contribuer à l'augmentation de la taille des cristallites observée lorsque le nombre de couches de SnO₂ augmente.

D'autre part, pour calculer les paramètres a et c, on utilise la relation (voir l'annexe B).

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2)+(k^2)+(l^2).\left(\frac{a}{c}\right)^2}} \quad (III.02)$$

Sachant que $\left(\frac{c}{a} = 0.672\right)$, on peut déduire la valeur de c.

Exemple

$$d_{110} = \frac{a}{\sqrt{(1^2) + (1^2) + (0^2) \cdot \left(\frac{a}{c}\right)^2}}$$

$$d_{110} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

$$a = 4.738 \text{ \AA}$$

Alors

$$c = 3.178 \text{ \AA}$$

Le calcul précédent concerne le pic le plus intense situé à $26,8^\circ$ qui correspond le plan (110), de la couche mince d'oxyde d'étain SnO_2 pur. On remarque que les valeurs calculer de deux paramètres a et c de la maille sont comparable à celle de fichier ASTM.

Les contraintes mécaniques se manifestent comme des forces présentes à l'intérieur du matériau. Si ces forces provoquent des altérations dans la structure cristalline, elles auront un effet sur les distances entre les atomes (d_{hkl}), entraînant ainsi un déplacement des positions des pics. En mesurant ce déplacement, on peut inférer l'état de contrainte présent dans l'échantillon. Le signe de ce paramètre renseigne sur la nature compressive (négative) ou extensive (positive) de la contrainte. La modification de la structure cristalline est exprimée par la déformation de la maille cristalline [8] :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{III.03})$$

Tableau III.3: La taille des cristallites et les contraintes des différents films de SnO_2 pur (03,09, 15couches)

	Hkl	$2\theta(^{\circ})$	$\theta(^{\circ})$	$\beta (^{\circ})$	$\beta(\text{rad})$	D(nm)	D (nm) Moyenne	$\varepsilon \cdot 10^{-2}$
SnO₂ (3C)	(110)	26.96	13.48	0.43	0.0075	19.00	27.93	0.18
	(101)	33.44	16.72	0.28	0.0048	29.65		0.11
	(211)	51.59	25.79	0.25	0.0043	35.15		0.09
SnO₂ (9C)	(110)	26.84	13.42	0.19	0.0033	42.80	34.16	0.08
	(101)	33.87	16.93	0.30	0.0052	27.74		0.12
	(211)	51.80	25.9	0.28	0.0048	31.96		0.10
SnO₂ (15C)	(110)	26.83	13.41	0.07	0.0012	125.45	113.18	0.02
	(101)	33.96	16.98	0.09	0.0015	96.19		0.03
	(211)	51.61	25.80	0.08	0.0013	117.9		0.02

III.2.2. Caractérisation par Spectrophotomètre Ultraviolet – Visible

III.2.2.1. Transmittance optique

La spectroscopie UV-Visible est une méthode de caractérisation optique particulièrement bien adaptée à l'étude de matériaux déposés en couches minces. Nous avons choisi d'utiliser cette méthode pour caractériser les propriétés optiques de nos films minces de SnO_2 , ZnO et NiO.

Les spectres de transmission des couches minces étudiées sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre précédent, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique E_g , l'énergie d'Urbach E_{00} , l'épaisseur...etc.

Sur la **figure III.5**, nous avons regroupés les spectres de transmission des couches minces non dopées d'oxyde d'étain, d'oxyde de zinc et d'oxyde de nickel dans la gamme de 300 à 800 nm. Les spectres sont obtenus en fonction de nombre de couches [03, 09 et 15 couches]. Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions :

- ✓ Une région de forte absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 380\text{nm}$) dans les films. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap.

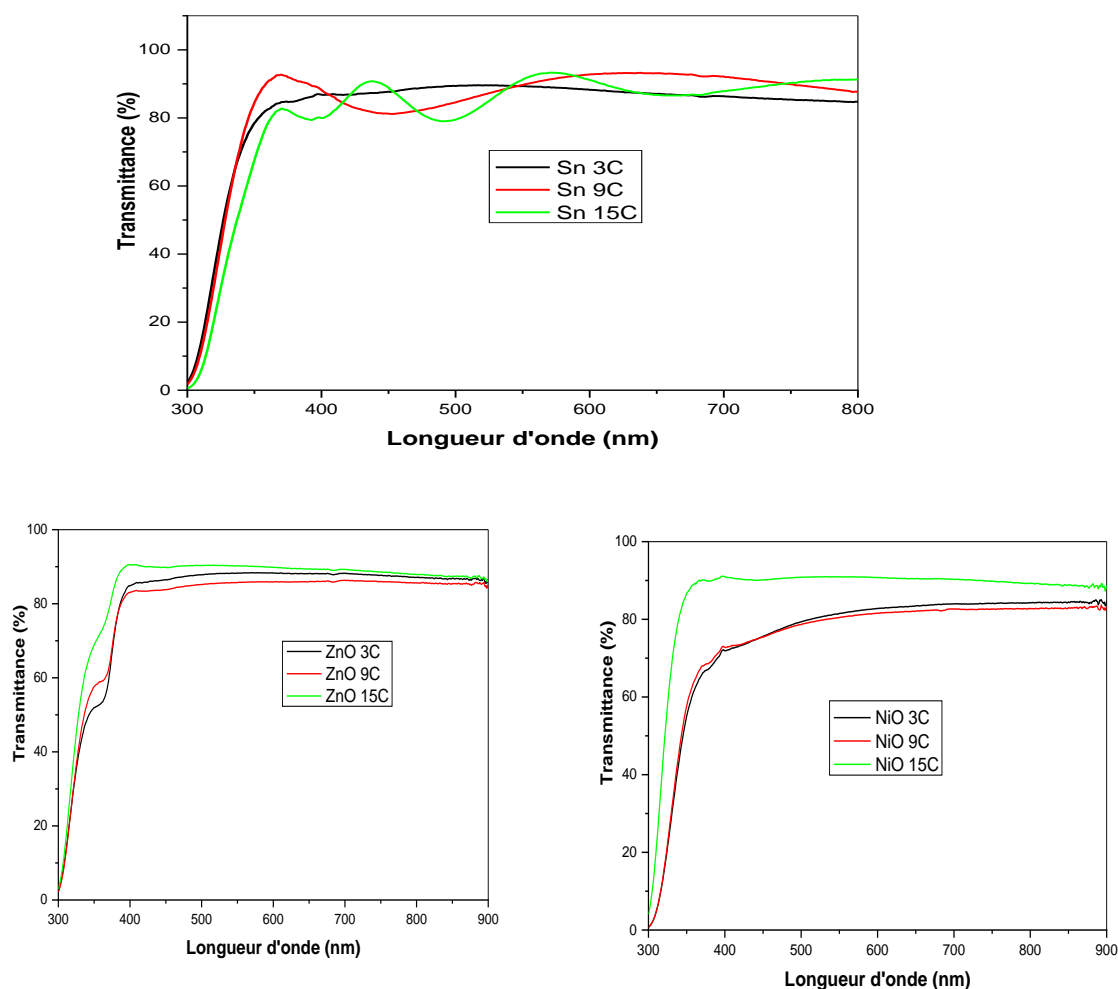


Figure III.5 : Spectres de transmittance UV-Visible des couches minces de SnO₂, ZnO et NiO Pur en fonction de nombre de couches (3, 9 et 15 couches).

A partir de la **figure III.5**, on constate que tous les films minces sont transparents dans le visible et opaques dans l'ultraviolet.

On remarque aussi :

Pour les films minces de SnO₂ :

Les échantillons présentent une grande transmission dans le visible (de 78% à 93%), ce qui traduit la bonne qualité optique des couches élaborées. Ces résultats concordent bien avec ceux rapportés par l'auteur Karima Bouras [9].

La transmittance diminue de 93% à 78% avec l'augmentation de nombre de couches de 03 à 15 couches respectivement. La variation de la transmittance avec le nombre de couches peut être liée à l'augmentation de la taille des grains ainsi qu'à l'homogénéité de la structure [6,7]. D'autre part, on observe un décalage du seuil d'absorption avec l'augmentation de nombre de couches, ceci est attribué par certains auteurs à l'influence de divers facteurs tels que l'état de préparation, l'épaisseur du film, la taille des grains [7]. En plus, il faut noter la présence des franges d'interférence dans la région de forte transparence. Ces franges sont généralement attribuées aux réflexions multiples qui se produisent aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air.

Pour les films minces de ZnO :

On montre aussi que tous les films sont caractérisés par une transmission moyenne de 83 à 90% dans la région visible du spectre. Nous remarquons aussi que l'augmentation de nombre de couches conduit à l'augmentation de la transmission optique, la valeur maximale de la transmittance optique est obtenue pour l'échantillon de 15 couches, mais la valeur minimale est remarquée pour l'échantillon de 09 couches. D'autre part, on observe un décalage du seuil d'absorption vers les petites longueurs d'onde avec l'augmentation de nombre de couches. En plus, il faut noter l'absence de franges d'interférence dans la région de forte transparence.

Pour les films minces de NiO :

On montre aussi que tous les films sont caractérisés par une transmission moyenne de 80 à 90% dans la région visible du spectre. Nous remarquons aussi que l'augmentation de nombre de couches conduit à l'augmentation de la transmission optique (c-a-d: on observe que la valeur minimale de la transmission apparait à 09 couches). D'autre part, on observe un décalage du seuil d'absorption avec l'augmentation de nombre de couches vers les petites énergies. En plus, n'oublie pas l'observation d'absence des franges d'interférences dans la région de forte transparence.

III.2.2.2. Gap optique

La largeur de bande interdite des couches minces obtenues a été déterminée à partir des spectres de transmission au moyen d'une méthode graphique. **La figure III.6** montre un graphique de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à $h\nu$ pour un film pulvérisé de SnO₂, ZnO, NiO déposé à différentes nombre de couches. L'extrapolation de la ligne linéaire du graphique à l'axe $h\nu$ pour $(\alpha h\nu)^2 = 0$ donne la bande interdite optique. Ces valeurs de gap optique sont presque en accord avec ceux de [10].

Tableau III.4: Les valeurs du gap optique des couches minces de SnO₂, ZnO et NiO en fonction de nombre de couches.

	Nombre de couches	Gap optique (eV)
SnO₂	03	3.97
	09	4.05
	15	4.1
ZnO	03	3.22
	09	3.24
	15	3.25
NiO	03	3.72
	09	3.77
	15	3.91

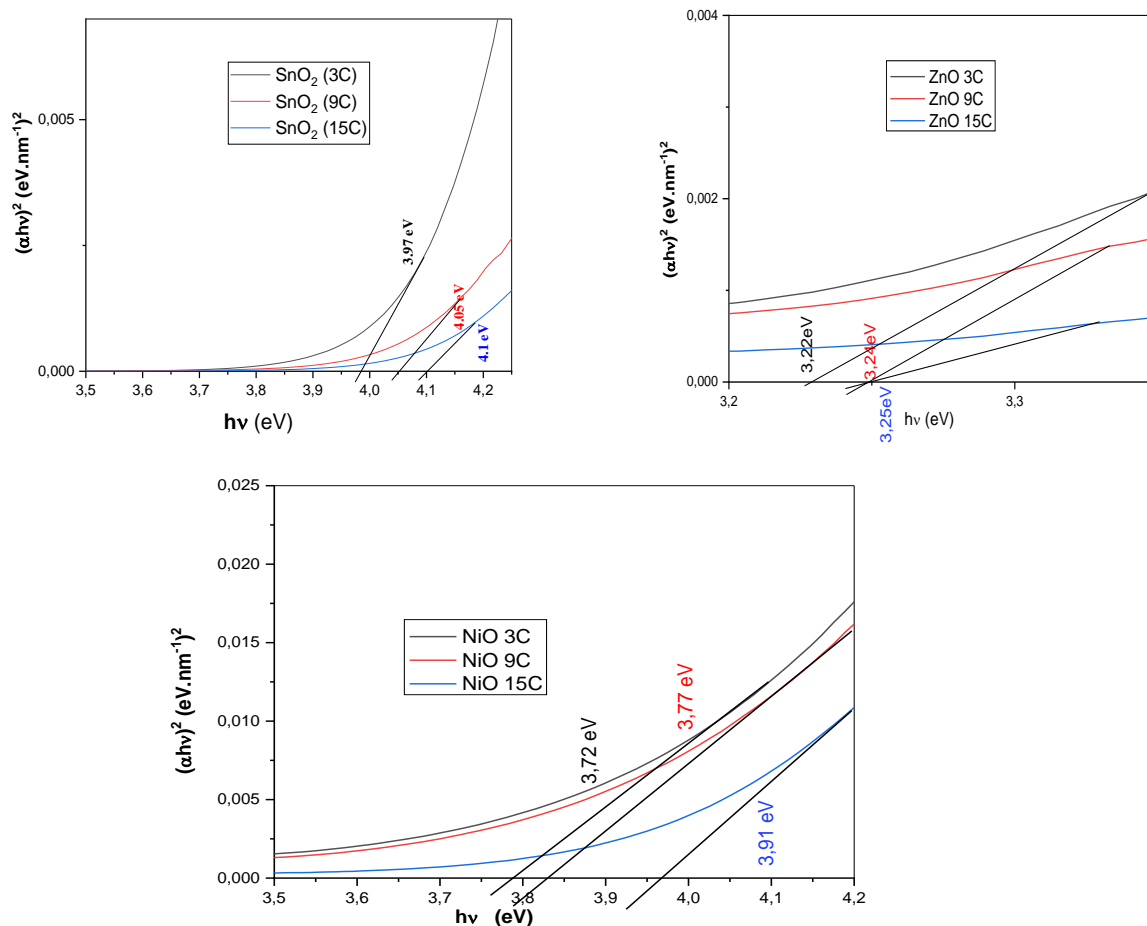


Figure III.6: Détermination d'énergie du gap optique des couches minces de SnO₂, ZnO et NiO non dopées

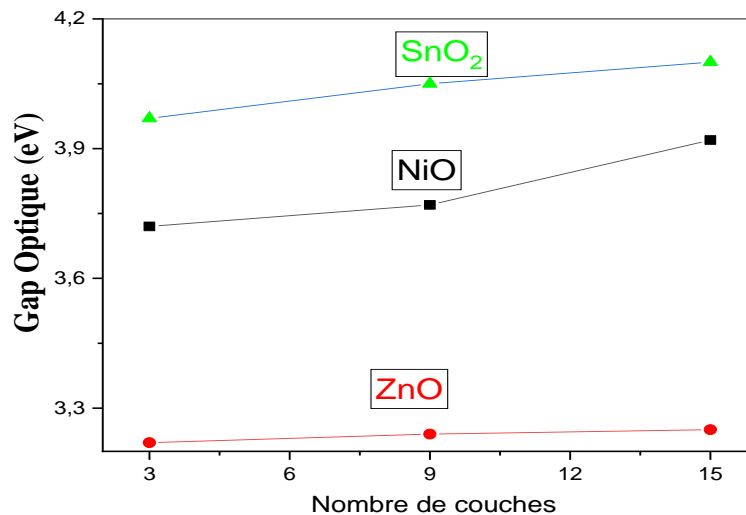


Figure III.7: Evolution du gap optique des couches minces de SnO₂, ZnO et NiO non dopées avec le nombre de couches.

La **figure III.7**, présente l'évolution du gap optique en fonction de nombre de couches. Comme on peut le constater, avec l'augmentation de nombre de couches :

Avec l'augmentation du nombre de couches minces, plusieurs effets peuvent influencer le gap optique du matériau :

Effet de confinement quantique, Effet de redressement de bande, Effets de surface et d'interface et Superposition des états électroniques

- ✓ **Le gap des films d'oxyde d'étain** augmente de 3,97 eV pour 03 couches de SnO₂ pur jusqu'à 4.1 eV pour 15 couches de SnO₂ pur, cela peut être attribué à l'augmentation de la taille des cristallites. Les valeurs obtenues sont comparables avec celles trouvées par M. Bourahla, Elle a été constaté que l'énergie du gap pour tous les films se situait entre 3,94 et 4,05 eV. [11].
- ✓ **Le gap des films d'oxyde de zinc** augmente à partir de 3.22 eV qui correspond les échantillons de 03 couches de ZnO vers 3.25 eV qui est celle des 15 couches [12].
- ✓ **Le gap des films d'oxyde de Nickel** augmente de 3,72 eV pour 03 couches de NiO pur jusqu'à 3.91 eV pour 15 couches de NiO pur, cela peut être expliqué par F. S. Hashim et Kh. H. Mohsin. Les valeurs obtenues sont comparables avec celles trouvées par [13].

III.2.3. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge (FTIR)

La spectroscopie Infrarouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule.

La **figures III.8**, représente les spectres de la spectroscopie infrarouge (FTIR) dans la gamme 4000 - 400 cm⁻¹ des films minces de SnO₂, ZnO, NiO pur avec différents nombres de couches (03, 09, 15 couches).

Tous les spectres sont tout à fait semblables et on remarque que les bandes d'absorption présentes les mêmes bandes. De façon générale :

Pour les films minces de SnO₂

On remarque la présence d'une large bande autour de 3 739 cm⁻¹ et à 1 598 cm⁻¹ qui peuvent être attribuées la vibration OH de l'eau adsorbée à la surface de l'échantillon. Une large bande intense d'environ 474 cm⁻¹ a été observée. Cette dernière a été attribué aux groupes fonctionnels de pont O-Sn-O de SnO₂, et elle confirme l'existence de SnO₂ en tant que phase cristalline [14 ,15, 16].

Pour les films minces de ZnO

On observe une bande d'absorption comprise entre (404,86 et 495,54 cm⁻¹) correspond au mode d'étirement de Zn-O qui confirme la formation de ZnO [17, 18].

Pour les films minces de NiO

Pour NiO, la plage comprise entre (406 et 460,34 cm⁻¹) correspond au mode d'étirement de Ni-O, qui confirme la formation de NiO [19, 20, 21]. Bien que le faisceau soit situé dans la plage de (1559-1654) cm⁻¹, il est adapté à la vibration de flexion de la liaison oxygène-hydrogène résultant de l'effet atmosphérique [22]. D'après les spectres FTIR, il est évident qu'il existe des pics de vibration de flexion et d'étirement de -OH à 890 cm⁻¹ et 3 739,78 cm⁻¹, où l'absorption infrarouge par étirement de -OH s'avère forte [23,24].

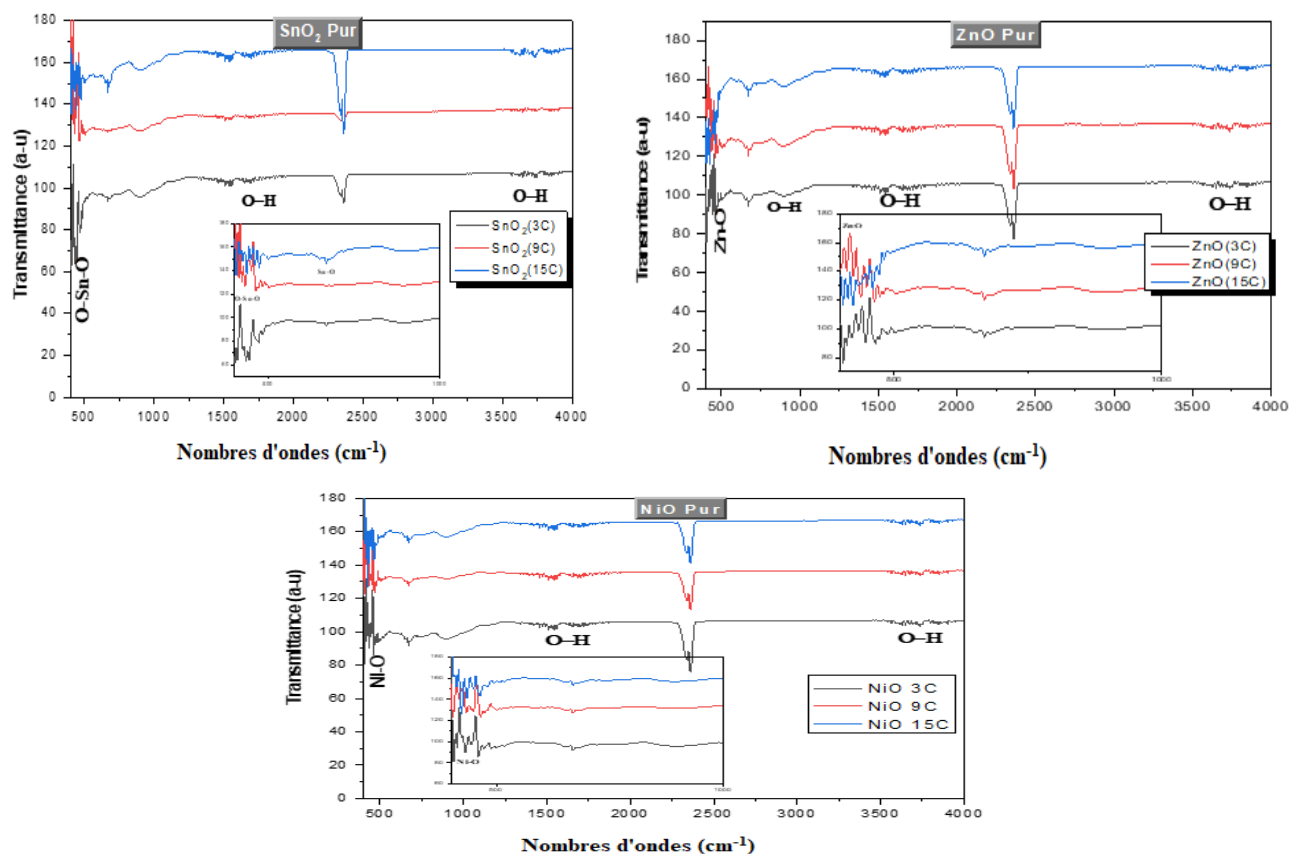


Figure III.8: Spectres FTIR des couches minces de SnO₂, ZnO et NiO pur avec différentes nombre de couches (3, 9 et 15 couches).

III.3. Analyse des couches minces de SnO₂ dopés [Ni, Zn]

III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les résultats d'analyse par DRX des films minces d'oxyde d'étain non dopés et dopés [Ni, Zn] (0, 5, 10,15 at. %), déposés par la technique Sol – Gel Dip Coating sur des substrats de verre sont présentés sur la **figure III.9**. On observe l'existence de trois pics situés à : 27.47° ; 33.93° ; 52.37°. Ces pics sont attribués à la structure tétragonal de type rutile SnO₂ et correspondent aux familles de plans (110), (101) et (211) respectivement [JCPDS n° 00-041-1445].

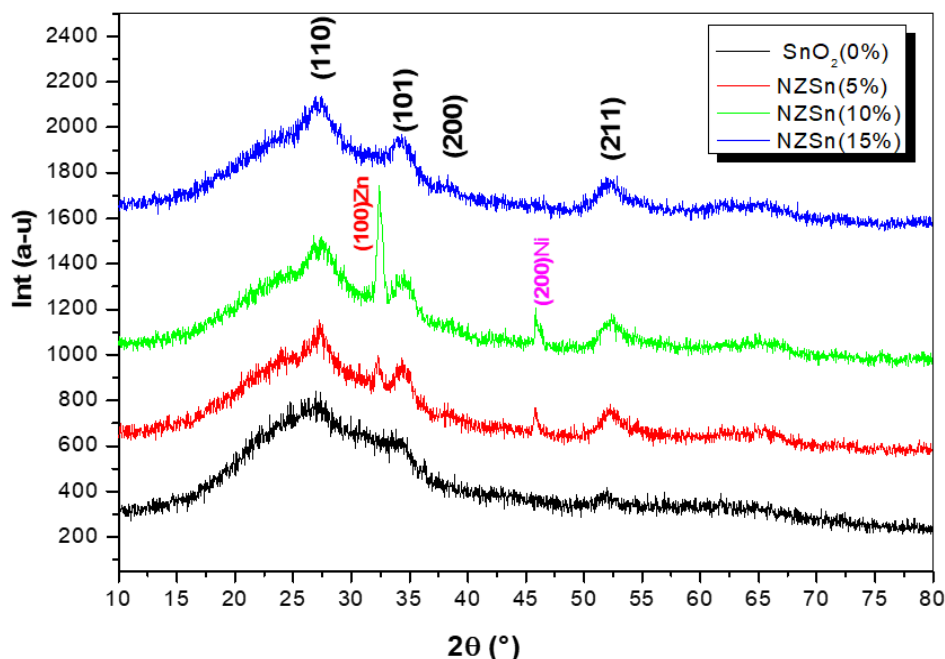


Figure III.9: Spectre de DRX des couches minces de SnO₂ non dopées et dopées [Ni, Zn] (5%, 10%, 15%).

On remarque qu'il n'y a aucun changement dans la tendance dominante avec l'augmentation du rapport de dopage au nickel et au zinc. On remarque aussi l'apparition du pic correspondant aux niveaux cristallins (100) d'oxyde de zinc et (200) d'oxyde de nickel, et son intensité augmente lorsque le dopage augmente jusqu'à 10%, et ces phases disparaissent complètement lorsque le dopage augmente de 15%.

Tableau III.5: La taille des cristallites et les contraintes des films minces de SnO₂ non dopés et dopés.

	Hkl	2θ(°)	θ(°)	FHWM β (°)	β(rad)	D(nm)	D moyenne (nm)	ε. 10 ⁻²
SnO ₂ (0%)	(110)	26.96	13.48	0.43	0.0075	19.00	27.93	0.18
	(101)	33.44	16.72	0.28	0.0048	29.65		0.11
	(211)	51.59	25.79	0.25	0.0043	35.15		0.09
NZSn (5%)	(110)	27.36	13.68	0.43	0.0075	18.93	20.77	0.18
	(101)	34.35	17.17	0.31	0.0054	26.70		0.12
	(211)	52.21	26.10	0.53	0.0092	16.70		0.20
NZSn (10%)	(110)	27.45	13.72	0.48	0.0083	17.11	19.55	0.20
	(101)	34.50	17.25	0.37	0.0064	22.58		0.15
	(211)	52.42	26.21	0.47	0.0081	18.98		0.18
NZSn (15%)	(110)	27.47	13.73	0.27	0.0047	30.22	17.44	0.11
	(101)	33.93	16.96	0.84	0.014	10.30		0.33
	(211)	52.37	26.18	0.80	0.013	11.82		0.29

La taille moyenne des cristallites donnée dans le **tableau III.5** est déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM), en utilisant l'expression de la formule de Scherrer. Elle est estimée entre 27.93 nm pour les films minces non dopés et 17.44 nm pour les films minces dopés 15% [Ni, Zn]. La raison de cette réduction de la taille des grains peut être attribuée à l'introduction d'ions Zn²⁺ ou Ni²⁺ qui modifie la charge de surface des molécules SnO₂ et les éloignent les uns des autres. De cette manière, la formation des cristallites SnO₂ aura lieu avec une taille probablement plus réduite [25, 26]. Ce résultat peut s'avérer de grande importance vu que les morphologies de surface ont une application potentielle dans l'amélioration du piégeage de la lumière, et particulièrement dans le domaine photovoltaïque.

Pour calculer les paramètres a et c, on a utilisé la relation (III.02)

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2)+(k^2)+(l^2).\left(\frac{a}{c}\right)^2}}$$

Sachant que $\left(\frac{c}{a} = 0.672\right)$, on peut déduire la valeur de c.

d_{hkl} : est La distance inter-réticulaire d_{hkl} , d'après la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \rightarrow d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (A^\circ) \quad (III.04)$$

Après le calcul des paramètres de réseau (a=b et c), on peut déterminer le volume de la maille V où:

$$V = a.b.c \quad (III.05)$$

Le **tableau III.6**, présent les paramètres de réseau (a=b et c et le volume de la maille V calculer On a choisir le plan approprié (110).

Tableau III.6 : les paramètres de réseau ($a=b$, c) et le volume de la maille V calculer.

Échantillons	$\theta(^{\circ})$	$d_{110}(\text{Å})$	$a=b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$
SnO ₂ (0%)	13.48	3.30	4.65	4.76	102.92
NZSn (5%)	13.68	3.25	4.58	4.76	99.84
NZSn (10%)	13.72	3.24	4.56	4.52	93.98
NZSn (15%)	13.73	3.24	4.56	4.52	93.98

III.3.2. Caractérisation par Spectrophotomètre Ultraviolet – Visible

III.3.2.1. Transmittance optique

Sur la **figure III.10**, nous avons regroupés les spectres de transmission des couches minces d'oxyde d'étain non dopées et dopées au nickel et zinc (NZSn) dans la gamme de 300 à 900 nm. Les spectres sont obtenus en fonction de la concentration du dopage. Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions :

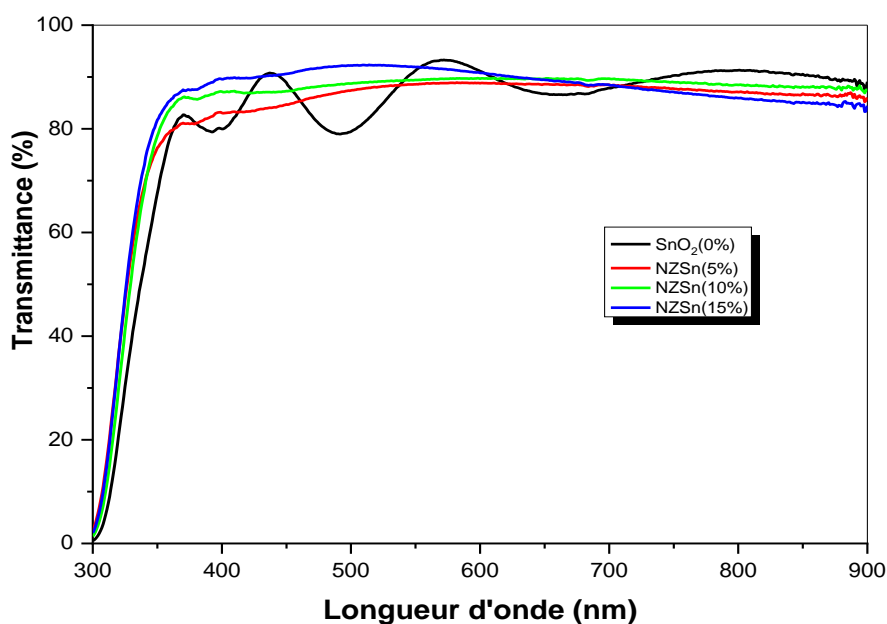


Figure III.10 : Spectres de transmission optique des couches minces d'oxyde d'étain en fonction de pourcentage de dopage.

- ✓ Une région de forte absorption ($\lambda \leq 380$ nm) qui correspond au domaine d'ultraviolet où le spectre présente une partie linéaire, qui accord à l'absorption fondamentale dans les films, Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap optique.
- ✓ Une région de forte transmission (380–900 nm), domaine du visible, où le spectre présente une transmission de l'ordre de 83 à 93%. Ces valeurs sont en bon accord avec plusieurs auteurs [27,28]. Ils donnent aux couches minces de SnO₂ le caractère de transparence dans le visible.

A partir de la **figure III.10**, on constate que les films minces d'oxyde d'étain non dopé et dopé sont transparents dans les visibles et opaques dans l'ultraviolet. On montre aussi que tous les films sont caractérisés par une transmission moyenne de 83 à 93% dans la région visible du spectre. Nous remarquons aussi que l'augmentation du taux de dopage conduit à l'augmentation de la transmission optique., la valeur maximale de la transmittance optique est obtenue pour l'échantillon non dopé, mais la valeur minimale est remarquée pour l'échantillon dopé 5 % at (Ni, Zn). D'autre part, on observe un décalage du seuil d'absorption vers les petites longueurs d'onde avec l'augmentation du dopage.

En plus, il faut noter la présence des franges d'interférence dans la région de forte transparence pour les couches non dopées. Ces franges sont généralement attribuées aux réflexions multiples qui se produisent aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air.

III.3.2.2. Détermination du gap optique

Comme on a déjà cité précédemment, la largeur de bande interdite des couches minces de SnO₂ non dopées et dopées a été déterminée à partir des spectres de transmission au moyen d'une méthode graphique comme il a été détaillé dans le chapitre précédent. La **figure III.11** donne une illustration de détermination d'E_{opt} des couches minces du SnO₂ non dopées et dopées.

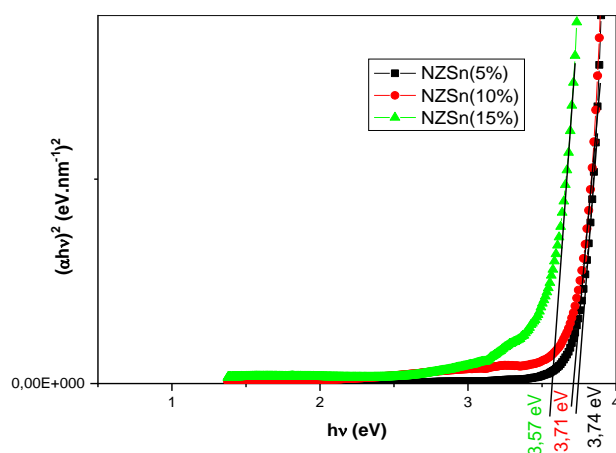


Figure III.11 : Détermination d'énergie du gap optique des couches de SnO₂ et SnO₂ : (Ni,Zn).

La **figure III.12**, présente l'évolution du gap optique en fonction de pourcentage de dopage. Comme on peut le constater, avec l'augmentation du dopage le gap des films d'oxyde d'étain diminue de 4,1 eV pour SnO₂ pur jusqu'à 3.57 eV pour SnO₂ dopé 15% at. (Ni,Zn), cela peut être expliqué par l'introduction des niveaux donneurs dans la bande interdite d'oxyde d'étain par l'antimoine. Les valeurs obtenues sont comparables avec celles trouvées par A. Doyan et al [29].

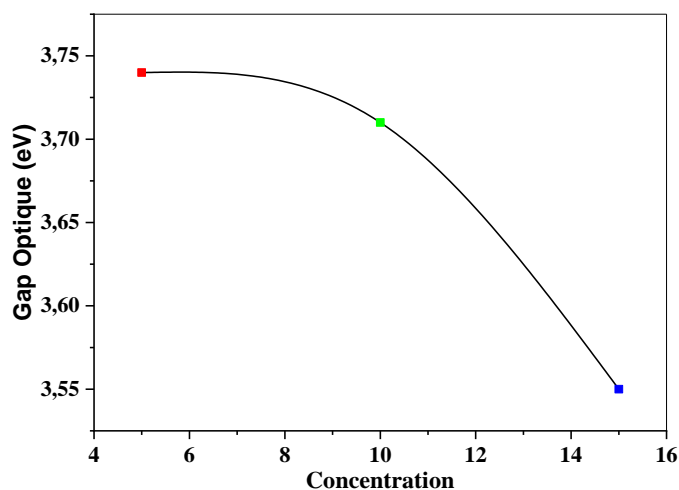


Figure III.12 : Evolution du gap optique en fonction de pourcentage de dopage.

III.3.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

Pour suivre les changements éventuels de la morphologie des échantillons, avec un peu plus de détails, on a utilisé la microscopie électronique à balayage. La **figure III.13**, illustre des images de la surface des différents échantillons déposées, (a) SnO₂ non dopé, (b) SnO₂ dopé 5% .at (Ni, Zn), (c) SnO₂ dopé 10% .at (Ni, Zn) et (d) SnO₂ dopé 15% .at (Ni, Zn). Il est facile de constater que, la morphologie de la surface des échantillons change avec la concentration de dopage.

Dans le cas de SnO₂ non dopé (**figure III.13-a**), la surface de la couche est relativement lisse avec l'existence de quelques particules noires dispersées arbitrairement. Cependant, l'examen des films minces de SnO₂ dopés 5%.at (Ni, Zn), montre que la morphologie de la surface des échantillons devient plus rugueuse (**figure. III.13-b**). Dans le cas de SnO₂ dopés 10%.at et 15%.at (Ni, Zn), (**figure III.13-c et d**), la rugosité de la surface diminue, un petit peu avec l'augmentation de nombre des particules noire. On note également le changement de la taille de ces particules quand le taux de dopage augmente de 10%.at jusqu'à 15%.at (Ni, Zn).

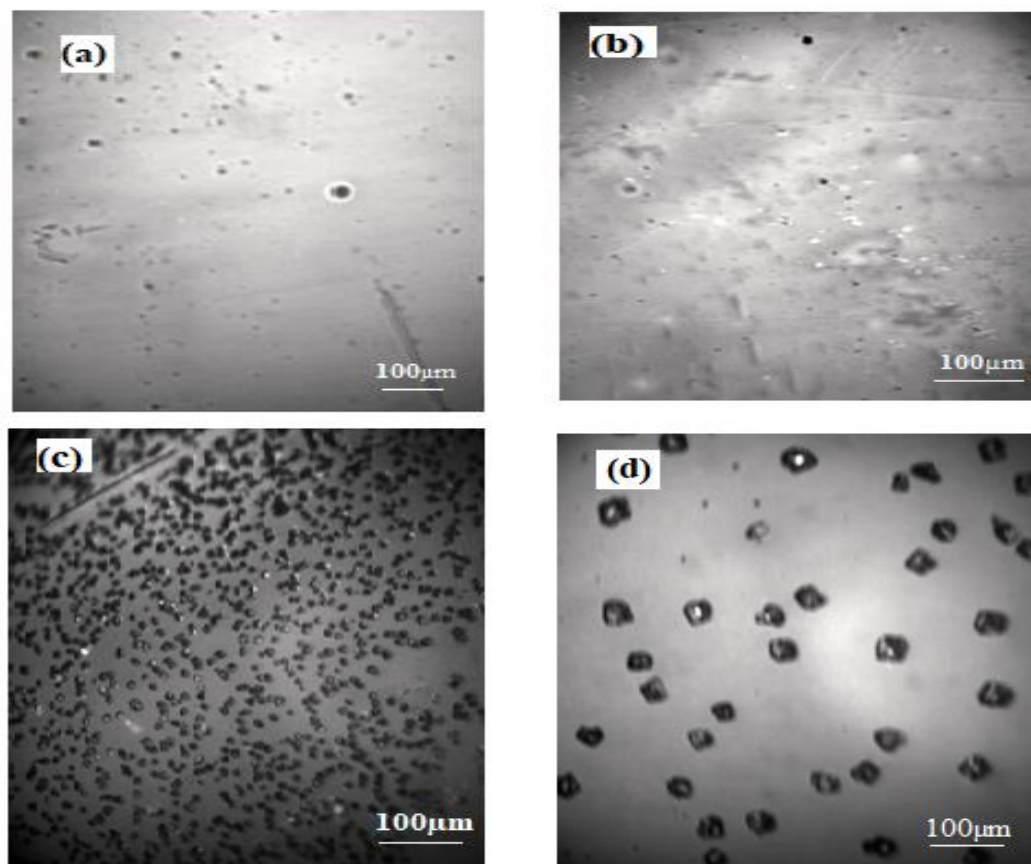


Figure III.13: Image du MEB pour différents échantillons déposés, (a) SnO_2 non dopé, (b) SnO_2 dopé 5% .at (Ni, Zn), (c) SnO_2 dopé 10% .at (Ni,Zn) et (d) SnO_2 dopé 15% .at (Ni,Zn).

III.3.4. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge (FTIR)

Les spectres d'absorbance IR peuvent être utilisés comme un complément aux détails précités de la méthode de diffraction des rayons X. La **figure III.14** illustre les spectres FTIR des films minces d'oxyde d'étain non dopés et dopés 5%.at, 10%.at et 15%.at (Ni, Zn).

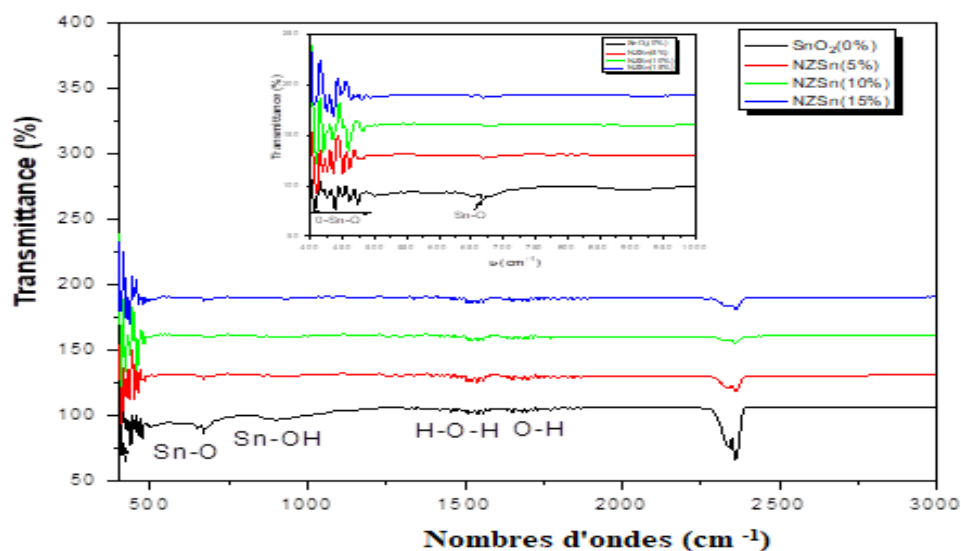


Figure III.14: Spectres FTIR des couches minces de SnO_2 non dopées et dopées avec (Ni, Zn).

Sur la **figure III.14**, on remarque la présence d'une large bande autour de 2225 cm^{-1} et à 2500 cm^{-1} qui peuvent être attribuées la vibration OH de l'eau adsorbée à la surface de l'échantillon. Une vibration importante et intense entre $500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ou on remarque l'existence de deux pics peut être attribuée à la vibration du réseau Sn-O de SnO_2 [30]. Elles confirment l'existence de SnO_2 en tant que phase cristalline.

La fréquence 627 cm^{-1} correspond au mode $\text{Eu}(\text{TO})$, dans lequel les atomes de Sn et de O vibrent tous deux dans le plan perpendiculaire à l'axe c. tandis que, la bande observée à 875 cm^{-1} est attribuée à la vibration O–Sn–O d'après la référence [31].

III.3.5. Caractérisation électrique par l'Effet Hall

Afin d'évaluer les différents paramètres tels que la résistivité électrique, la mobilité et la concentration de porteurs libres, un appel à l'effet hall a été fait. Les mesures à effet Hall, qui ont été récapitulés dans le **tableau III-7**. Les mesures de Hall indiquent en premier lieu que les couches minces de SnO_2 dopé (Ni, Zn) (NZSn) sont des semi-conducteurs de type n.

Tableau III.7: Les caractéristiques électriques des couches minces de SnO_2 pur et dopées [Ni, Zn] avec différentes concentrations (0, 5, 10,15 at. %).

Echantillons	Concentration de porteurs de charges (cm^{-3})	Mobilité (μ) (cm^2/Vs)	Résistivité (ρ) ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Résistance magnétique R_m (Ω)	Coefficient de Hall R_H (cm^3 / c)	Type du SC
SnO₂ pur	-5.89×10^{11}	3.6×10^{-1}	6.45×10^8	5.62×10^8	$-9. \times 10^6$	n
NZTO 5%	-9.91×10^{10}	3.16×10^{-1}	1.99×10^8	4.47×10^8	-1.07×10^8	n
NZTO 10%	-2.72×10^{11}	7.90×10^{-2}	2.90×10^8	3.85×10^8	-7.04×10^7	n
NZTO 15%	-1.86×10^{11}	4.25×10^{-2}	7.89×10^8	3.01×10^8	-2.14×10^8	n

En second lieu comme on l'a vu dans le tableau II-6, les variations de la résistivité (ρ) et de la concentration de porteurs de charges, en fonction de la concentration du (Ni, Zn) varient en inverse comme le montre la **Figure III.15**. Ceci peut être expliqué par l'incorporation de nickel et de zinc dans les couches d'oxyde d'étain. Il est intéressant à dire que la valeur de la résistivité augmente au-delà de 10 % .at. Cela peut être expliqué par l'effet que l'augmentation de dopage de (Ni, Zn) à une certaine limite en substitution de l'oxygène [32].

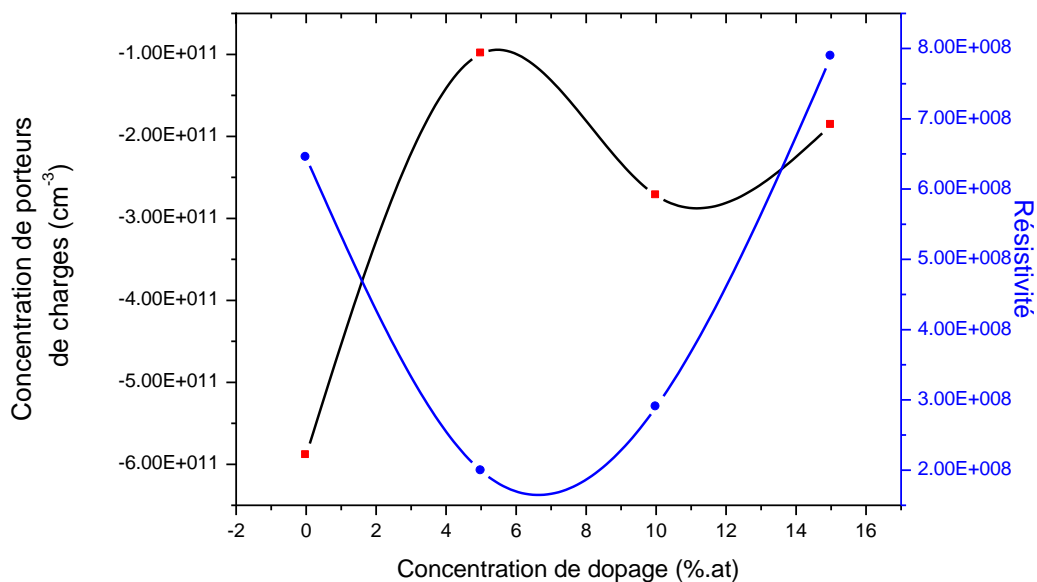


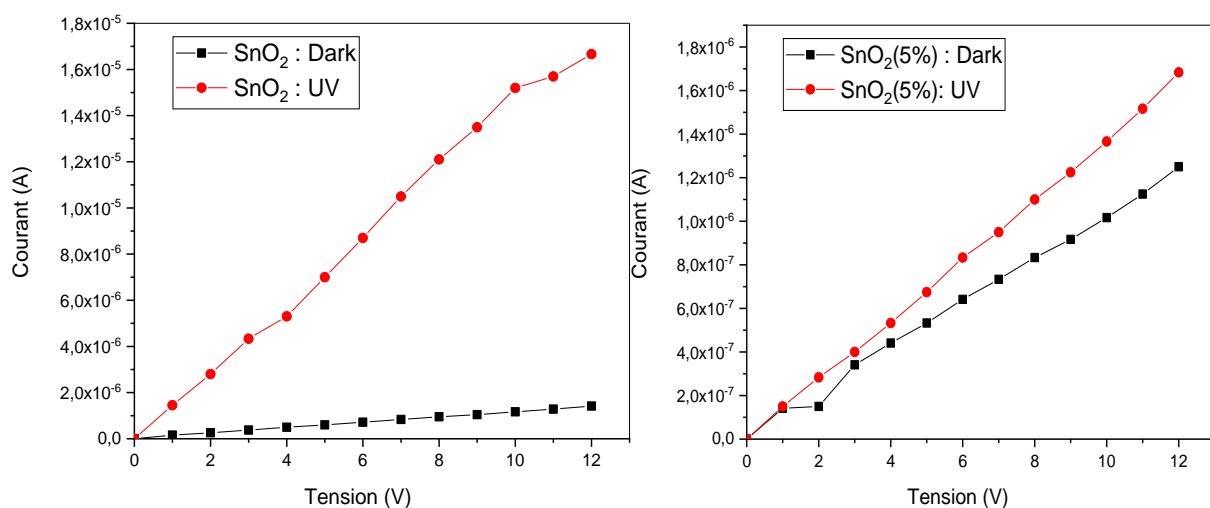
Figure III.15 : Effet du dopage (Ni, Zn) sur la concentration des porteurs et la résistivité dans les couches de SnO₂.

III.4. Application sur la photodétection d'Ultraviolet

III.8.1. Les caractéristiques (I - V) des photodétecteurs

La fabrication des capteurs optiques repose sur l'utilisation de couches minces, en particulier les capteurs sensibles au rayonnement ultraviolet, constituant un moyen efficace pour améliorer la sensibilité et la vitesse du dispositif. Ces couches minces présentent d'excellentes propriétés électriques tout en fournissant la stabilité mécanique nécessaire aux applications électroniques flexibles [33].

Afin d'évaluer la photosensibilité des couches minces à base de SnO₂ à l'égard du rayonnement ultraviolet, des mesures électriques ont été effectuées. Celles-ci comprennent la mesure de la tension actuelle (I - V) dans l'obscurité et sous un éclairage ultraviolet à 254 nm, allant de 0 V à 12 V, ainsi que la mesure du courant qui les traverse (**Figure III.16**).



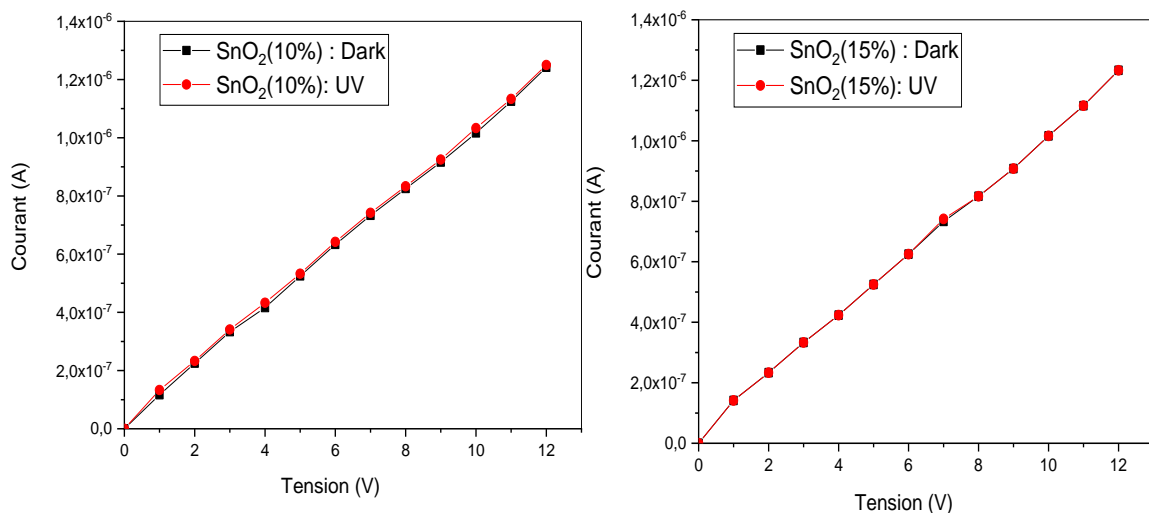


Figure III.16 : Courant mesuré en fonction de la tension dans l'obscurité (Dark) et sous illumination UV (light) pour : SnO₂ non dopés et dopés [Ni, Zn] (0 -5- 10 - 15 at. %).

A partir des mesures de l'intensité du courant I en fonction de la tension V ($I - V$), on constate que le photo-courant et le courant d'obscurité augmentent respectivement en fonction de la tension de polarisation appliquée en raison d'Augmenter la vitesse de déplacement des porteurs de charge [34]. De plus, les courbes enregistrées pour $I = f(V)$ montrent une variation linéaire. D'après la loi d'Ohm ($U = RI$ ou $I = U/R$) la pente à partir de ces parties linéaires, l'inverse de la résistance ohmique des matériaux ($1/R$) représente la conductivité (σ) et est liée à la capacité des matériaux à permettre aux charges électriques de se déplacer d'un endroit à un autre, ce qui indique que Les photodétecteurs à base de SnO₂ se caractérisent par un comportement ohmique. Comportement ohmique C'est très important pour la photodétection en raison de la sensibilité du photodétecteur Elle est maximisée lorsque la jonction métal-semiconducteur est ohmique [35].

De plus, le comportement ultralinéaire du photocourant suggère également que certains porteurs sont également Il est directement injecté dans la bande conductrice SnO₂ d'une des électrodes métalliques [36]. Plus important encore, le photocourant des échantillons purs greffés avec 5 % de photodétecteurs est supérieur au courant d'obscurité, ce qui indique que le SnO₂ a une grande sensibilité au rayonnement UV. Quant à 10%-15% ça correspond Le photocourant se combine au courant d'obscurité, ce qui fait que la sensibilité du SnO₂ greffé au rayonnement ultraviolet est très faible.

Les caractéristiques statiques des photodétecteurs à base de SnO₂ dans l'obscurité et sous éclairage UV a été déduites en déterminant le photocourant I_{ph} , le courant d'obscurité I_{obs} et la valeur de sensibilité S à une tension de polarisation de 12 V [37].

Les données sont présentées dans le **tableau III. 8**.

$$S = I_{ph}/I_{abs} \quad (III.06)$$

$$I_{ON}/I_{OF} = 1/S$$

Tableau III.8 : caractéristiques des photodétecteurs à base de SnO₂ non dopés et co-dopés [Ni, Zn] (0 - 5 -10-15 at. %).

Échantillon	$I_{ph} (A)$	$I_{obs}(A)$	S	I_{ON}/I_{OF}
SnO ₂	$1,66 \times 10^{-5}$	$1,37 \times 10^{-6}$	12,2	0,081
NZSn 5%	$1,68 \times 10^{-6}$	$1,25 \times 10^{-6}$	1,34	0,74
NZSn 10%	$1,24 \times 10^{-6}$	$1,23 \times 10^{-6}$	1	1
NZSn 15%	$1,23 \times 10^{-6}$	$1,23 \times 10^{-6}$	1	1

À partir des données du **Tableau III.8**, les valeurs de photocourant I_{ph} de SnO₂ pur et dopé sont mesurées avec une polarisation de 12V. Ces résultats mettent en évidence la valeur maximale du photocourant dépendant des UV du SnO₂ pur, indiquant une photoconductivité plus élevée du SnO₂ non dopé par rapport au SnO₂ dopé au [Ni-Zn]. Pour mieux comprendre le comportement des photodétecteurs fabriqués et leur sensibilité à la lumière, il est possible d'évaluer les photodétecteurs en fonction du rapport I_{ON}/I_{OFF} ou sensibilité à la lumière.

La sensibilité maximale et les caractéristiques de réponse observées dans l'échantillon de SnO₂ pur s'expliquent par l'augmentation du flux lumineux en présence de rayonnement UV. Cette augmentation est associée à une augmentation du nombre d'électrons libres et donc du nombre de trous transférés par les ions oxygène [38]. Une excellente photosensibilité et réponse ont été obtenues pour l'échantillon de SnO₂ pur sur la base de la photodétection, où le photocourant a augmenté jusqu'à un maximum en présence de rayonnement UV par rapport à d'autres échantillons dopés. La supériorité du photocourant sur le courant d'obscurité indique que la sensibilité aux UV des échantillons de la présente étude peut être exploitée dans les détecteurs UV. Les performances globales du dispositif offrent également un large potentiel dans les applications optoélectroniques [39].

III.4.2. Mécanisme de la photodétection d'UV

La figure III.13 illustre le mécanisme de détection UV des couches minces à base de SnO₂, et il peut être expliqué en se référant aux équations suivantes [40, 41] :

Les photodétecteurs sont constitués de matériaux semi-conducteurs connectés à un circuit électrique par deux électrodes et permettent d'appliquer une tension aux extrémités du matériau pour produire un courant électrique. Dans l'obscurité, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué, les molécules d'oxygène dans l'air atmosphérique $O_2 (gas)$ sont adsorbées à la surface des couches sous forme d'ions chargés négativement en capturant les électrons libres dans la bande de conduction de l'échantillon [39].



La formation d'un grand nombre d'oxygène ionisé à la surface des couches minces entraîne la création d'une zone de déplétion de charges proche de la surface, favorisant la séparation des porteurs de charge et réduisant leur recombinaison. Lorsqu'elles sont exposées à une illumination UV, les photons incidents sont absorbés, ce qui génère des excitons (paires électron-trou) dans le SnO_2 .



Par la suite, les ions d'oxygène adsorbés O_2^- se recombinent avec les trous photo-générés (h^+) et produisent des molécules d'oxygène $\text{O}_{2(\text{gas})}$, qui se désorbent ensuite de la surface de SnO_2 . Alors que les électrons photo-générés (e^-) rejoignent l'une ou l'autre électrode, en créant un photo-courant I_{ph} .

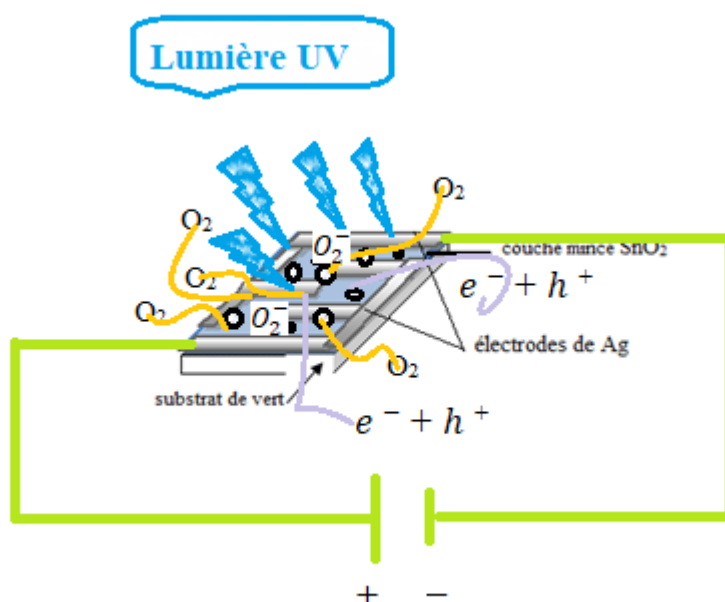


Figure III.17 : Mécanisme de photodétection UV des couches minces à base de SnO_2 .

III.5. Conclusion

Dans cette partie, nous étudions de fines couches de SnO_2 pur et co-dopées [Ni-Zn].

Les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces sont déterminées et discutées en détail. De plus, afin de tester la sensibilité lumineuse des photodétecteurs basés sur SnO_2 , par rapport au rayonnement ultraviolet, présentait des caractéristiques courant-tension (I-V). Sa mise en œuvre a été réussie, donnant d'excellents résultats qui pourront être exploités dans le domaine de l'électronique.

Partie 2 : Caractérisation des nanopoudres NiO

III.6. Caractérisation des nanopoudres de NiO pur et co-dopées (Mn, Zn)

III.6.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Figure III.18 (a et b) montre les courbes de diffraction des rayons X de tous les films préparés et grâce à l'analyse de ces courbes, les emplacements des pics qui apparaissent nettement lorsque des faisceaux de ces rayons sont dirigés sous différents angles sur la membrane ont été identifiés pour permettre leur superposition constructive lorsque la condition de Bragg est disponible. Nous notons que les trois tendances dominantes de croissance de poudre de nickel sont (200), (111) et (220) (JCPDS 04-0835) et qu'il n'y a pas de changement dans la tendance prédominante avec une augmentation du pourcentage de greffage avec le manganèse et le zinc (**Figure III.18.a**). Les résultats diagnostiques ont montré qu'il a une structure polycristalline de type cubique. Après le dopage avec du manganèse et du zinc, nous remarquons l'apparition de pics correspondant aux plans cristallins (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112) du ZnO polycristallin avec une structure hexagonale de type Wurtzite. Les pics de diffraction avec les plans (101), (111), (211) et (220) peuvent être attribués au MnO_2 .

L'effet du dopage à l'intérieur de la structure cristalline joue un rôle majeur dans le changement de la plupart des propriétés physiques, car les atomes de dopage ajoutés changent la taille du cristal et donc la distance entre les niveaux cristallins, ce qui entraîne le déplacement des positions des pics dans l'axe de l'angle de diffraction 2θ vers des valeurs plus élevées (**Figure III.18.b**). Cela est dû à la position des ions Mn^{2+} (0,67 Å), qui est inférieure à la taille des ions Ni^{2+} (0,69 Å) en remplissant les lacunes interatomiques entre les atomes dans le réseau. Cela réduit certains des ions Ni^{3+} (plus petits) à l'état d'oxydation Ni^{2+} et donc le réseau se dilate et la conductivité électronique du matériau diminue. D'autre part, les ions Zn^{2+} ajoutés (0,74 Å) provoquent des changements physiques intéressants dans le réseau de nickel, augmentant la taille du cristal en raison de la déformation.

Tableau III.9 confirme cela, car une taille de particule plus grande a été obtenue après le dopage avec du zinc et du manganèse. La taille de grain D est calculée en appliquant la formule de Debye-Scherrer (III.01) :

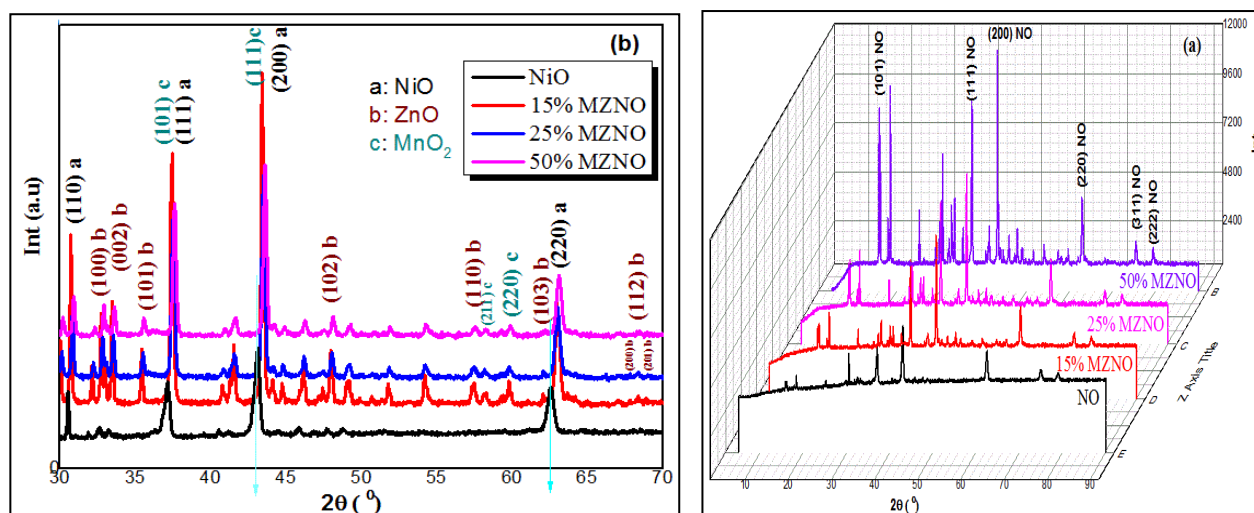


Figure III.18 : DRX de nanoparticules de NiO préparées à partir de matériaux pémis et dopées avec différents rapports Zn/Mn..

Tableau III.9: La taille de grain des échantillons préparés avant et après le dopage.

Phases	Plan (hkl)	2 Θ ($^{\circ}$)	Θ ($^{\circ}$)	FHWM β ($^{\circ}$)	β (rad)	D (nm)
NiO	(111)	37.14	18.57	0.347	0.00605692	24.14
	(200)	43.13	21.565	0.448	0.007819075	19.05
	(220)	62.58	31.29	0.45	0.007853981	20.65
15% MZNO	(111)	37.46	18.73	0.23	0.004014257	36.45
	(200)	43.41	21.705	0.24	0.00418879	35.61
	(220)	62.97	31.485	0.34	0.005934110	27.39
25% MZNO	(111)	37.51	18.755	0.26	0.004537856	32.25
	(200)	43.50	21.75	0.26	0.004537856	32.88
	(220)	63.01	31.505	0.36	0.006283185	25.87
50% MZNO	(111)	37.61	18.805	0.25	0.004363323	33.55
	(200)	43.61	21.805	0.26	0.004537856	32.9
	(220)	63.11	31.555	0.38	0.006632251	24.52

III.6.2. Analyse par le microscope électronique à balayage (MEB)

Pour confirmer les résultats obtenus précédemment par DRX (Figure III.16), nous avons réalisé des analyses morphologiques par microscopie électronique à balayage (MEB). La figure 4 montre les images de MEB des nanopoudres de NiO non dopé, de 15% de MZNO et de 25% de MZNO. Ces images confirment les différences de morphologie entre les trois types de nanopoudres. Les grains des substrats contenant du Mn et du Zn sont plus grands, ont une forme

arrondie et apparaissent clairement après l'ajout (**Figure III.19 b et c**). En revanche, pour l'oxyde de nickel, les grains sont plus petits, compacts et adjacents les uns aux autres (**Figure III.19 a**).

Après le dépôt, la différence entre les surfaces est plus prononcée. Pour la nanopoudre de NiO dopée au (Mn, Zn), la croissance sphérique domine (**Figure III.19.c**), c'est la forme idéale et préférée de la photocatalyse car elle offre une surface active plus large.

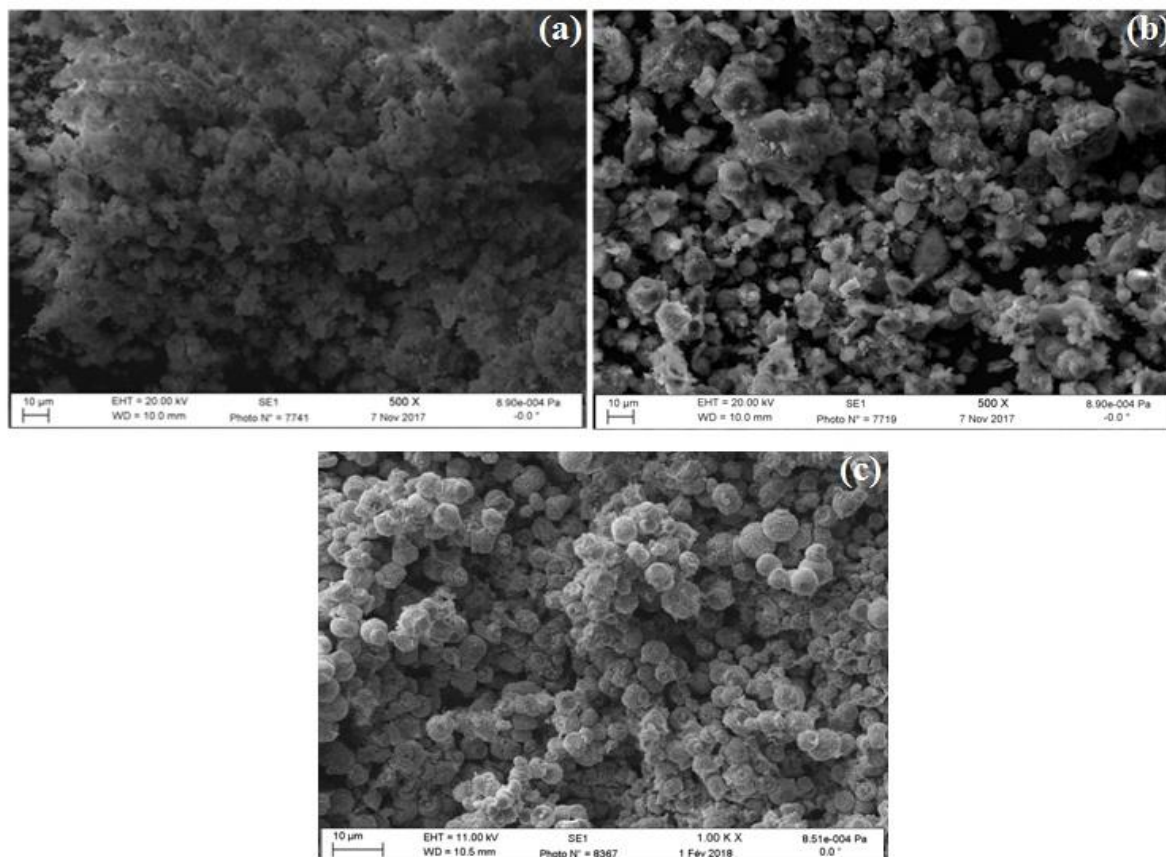


Figure III.19 : Images du microscope électronique à balayage (a) NO, (b) 15% MZNO et (c) 25% MZNO.

III.6.3. Analyse par la spectres IR

Pour étudier les propriétés des liaisons chimiques des échantillons préparés et déterminer les positions et les types de liaisons de vibration apparentes, la spectroscopie infrarouge a été utilisée en balayant les longueurs d'onde [400-4000]. **Figure III.20** montre l'apparition du pic d'absorption de la liaison Ni-O dans la courbe de transmission de la poudre pure à la fréquence de $423,57 \text{ cm}^{-1}$ et $555,74 \text{ cm}^{-1}$ [42]. Les bandes d'absorption dans le champ de 2361 cm^{-1} et 3388 cm^{-1} caractérisent la vibration des liaisons O-C-O et O-H des molécules de dioxyde de carbone et d'eau, respectivement [42]. Les bandes sont observées à $1123,88 \text{ cm}^{-1}$ et 1600 cm^{-1} attribuées à la vibration C-H des résidus organiques [43].

Après le dopage avec le manganèse et le zinc (15%, 25% et 50%), nous remarquons l'apparition de changements dans le spectre d'absorption pur progressivement dans la plage entre 650 et 1500 cm^{-1} . Le processus d'ajout d'oxydes a entraîné une diminution de l'intensité du spectre d'oxyde de nickel dans la plage $[400-750] \text{ cm}^{-1}$ pour former les pics d'absorption à 407 cm^{-1} et 401 cm^{-1}

suivant la vibration de liaison Zn-O [45] et 731 cm^{-1} , $604,51\text{ cm}^{-1}$ suivant la vibration de liaison Mn-O [45]. La présence de bruit pour les poudres NiO et 15% MZNO dans la plage $[650-1500]\text{ cm}^{-1}$ pourrait être due à la forte teneur en humidité présente dans la poudre de chlorure de nickel expirée dans laquelle les poudres ont été préparées, tandis qu'elle disparaît lorsque le pourcentage de dopage est de 25% et 50% pour les deux échantillons 25% MZNO et 50% MZNO, respectivement.

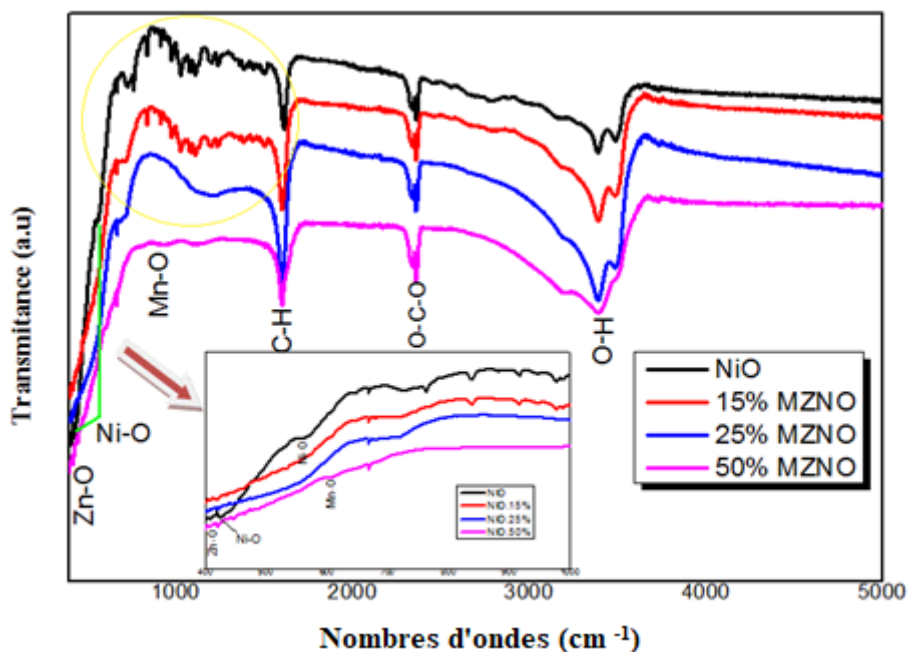


Figure III.20 : Spectre infrarouge d'échantillons préparés et traités à 500°C .

III.6.4. Analyse par spectrophotomètre UV-vis

Les mesures optiques des échantillons préparés ont été réalisées à température ambiante en utilisant un spectrophotomètre d'absorption d'UV-visible. Les spectres d'absorbance des NPs de MZNO sont représentés sur la **Figure III.21**.

Les mesures d'absorbance ont été étudiées dans la plage de longueurs d'onde (200-900 nm) pour toutes les poudres d'oxyde de nickel préparées dopées avec du manganèse et du zinc dans quatre ratios différents (0%, 15%, 25% et 50%). La relation d'absorbance a été tracée en fonction de la longueur d'onde comme indiqué dans la **Figure III.21**, et les résultats ont montré que l'absorbance augmente avec l'augmentation de la longueur d'onde pour toutes les poudres dopées (à l'exception de l'oxyde de nickel pur). Leurs valeurs montrent qu'elles sont les plus basses possibles dans la région des longueurs d'onde ultraviolettes du spectre dans la plage de 200 à 400 nm, et que les valeurs d'absorbance commencent à augmenter progressivement avec l'augmentation des valeurs de longueur d'onde dans la région visible de 400 à 700 nm, puis nous remarquons que leurs valeurs sont presque stables dans la région infrarouge. L'oxyde de nickel a une absorbance très faible, mais elle augmente rapidement au rythme du dopage, en raison de la présence d'une augmentation de l'absorption de l'énergie lumineuse visible, ce qui correspond à

une augmentation du nombre de transitions électroniques entre la bande de transmission et la bande de valence, car l'énergie lumineuse est supérieure au seuil d'absorption. De plus, il y a des niveaux d'impuretés (Mn et Zn) à l'intérieur du séparateur d'énergie qui entraînent une augmentation de l'absorbance et donc une diminution de la perméabilité. L'augmentation de l'effet photocatalytique est principalement attribuée à l'augmentation de la surface réactionnelle. Cependant, l'absorbance diminue légèrement à un pourcentage élevé de 50 % de dopage, et cela a été confirmé par les résultats de la photocatalyse.

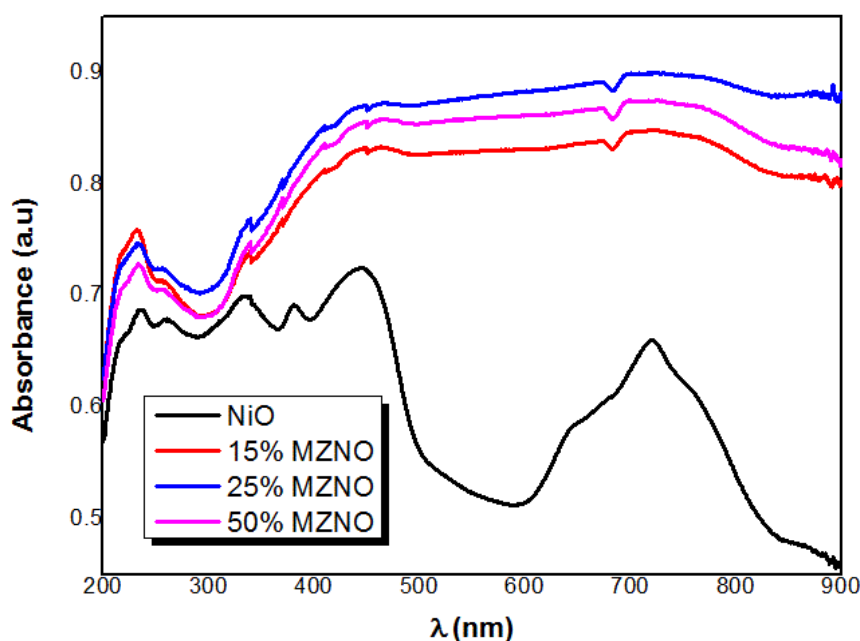


Figure IV.21 : Spectres d'absorbance UV-vis des catalyseurs NPs de MZNO synthétisées par la méthode de Sol-Gel.

III.6.4.1. Bande interdite optique

La valeur de la bande interdite a été calculée en utilisant l'équation de Tauc et le graphique correspondant de Tauc qui est montré dans la **Figure III.22**. Les échantillons préparés ont utilisé la relation suivante [44]:

$$\alpha h\nu = A \cdot (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{III.10})$$

Où : A : Constante, E_g : Gap optique, $h\nu$: L'énergie d'un photon.

Le graphique donne une ligne droite dans une plage d'énergie des photons, suggérant que les nanopoudres ont une transition électronique directe avec une bande interdite de 2,48 eV, 2,62 eV et 2,80 eV pour respectivement 15% MZNO, 25% MZNO et 50% MZNO. Cette transition provient de la division du champ cristallin de la coquille incomplète Mn^{4+} ($3d^3$), conformément à la couleur noire du $\gamma\text{-MnO}_2$ [45, 46]. Cela indique que le composé MZNO peut absorber des longueurs d'onde dans la plage visible. Par conséquent, il peut être proposé comme photocatalyseur sous la lumière visible.

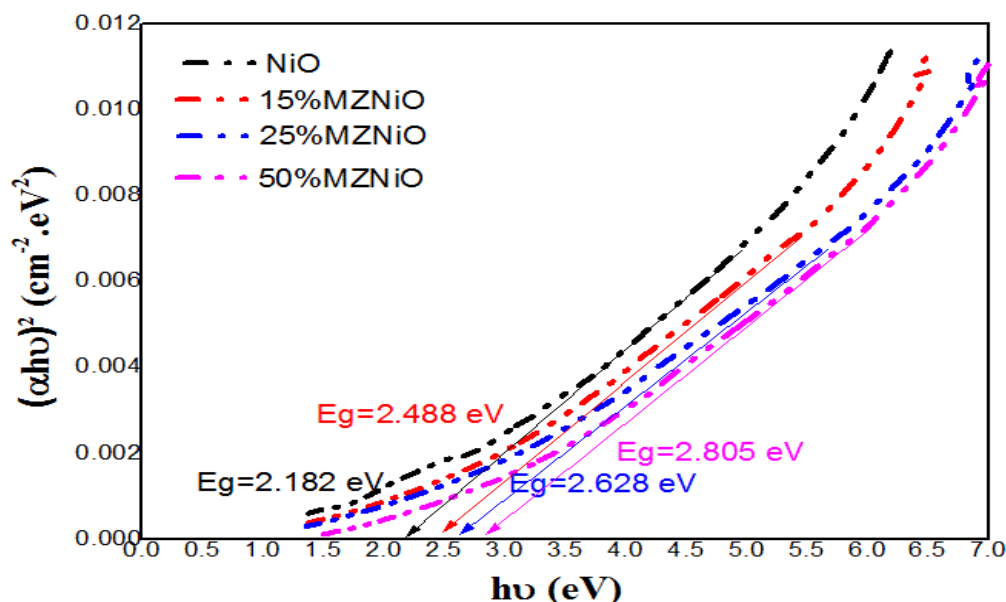


Figure III.22 : Courbe de T_{auc} de nanopoudres de NiO, 15% MZNO, 25% MZNO et 50% MZNO pour déterminer la bande interdite.

III.7. Performance photocatalytique

Pour déterminer l'efficacité du nouveau composé MZNO préparé avec la technologie Sol-Gel sur la décomposition du colorant organique Orange II, l'absorbance des solutions a été mesurée dans la plage de 300 à 650 nm. Les spectres d'absorbance obtenus sont présentés dans la **Figure III.23**.

Les poudres de MZNO ont été préparées avec des additifs dans différentes proportions, 15%, 25% et 50% en poids. Dans le cas du NiO, pendant le processus de photocatalyse, la couleur de la solution a changé d'orange à verte, et deux spectres du colorant OR-II sont apparus à une longueur d'onde maximale de 484 nm et l'autre des molécules du composé ajouté à une longueur d'onde maximale de 393 nm (**Figure III.23. a**). Ce phénomène a commencé à disparaître avec l'ajout des pourcentages de 25% et 50% en poids de (Mn-Zn) (**Figure III.23.c.d**), où le pourcentage de décomposition du spectre du colorant a atteint 96,92% en 20 minutes pour le pourcentage de 25%, tandis qu'il a atteint 100% en 25 minutes (**Figure III.23.e**). Tandis qu'il y avait une diminution graduelle du deuxième spectre, $\lambda = 393 \text{ nm}$, le taux total de décomposition a été estimé à 100% en un temps de 25 minutes pour le ratio d'ajout de 25% (25MZNO), pendant lequel nous avons obtenu une solution blanche, d'autre part, le taux de décomposition était de 63,16 % pour l'ajout de 50% (50MZNO) pendant la même période de temps (**Figure III.23.f**). On peut dire que le ratio de dopant du nouveau composé 25MZNO a une activité plus grande pendant la photocatalyse (**Figure III.23.c**).

Comparé aux travaux précédents, travailler avec des matériaux périmés est une nouvelle chose qui n'a pas été utilisée auparavant par les chercheurs. Ce dernier nous a permis d'obtenir un résultat très positif et motivant pour travailler, et même a donné un résultat similaire ou meilleur

que ses prédécesseurs. Fatsah Moulai et al. ont utilisé $\gamma\text{-MnO}_2$ seul et ont obtenu ce que nous avons trouvé en 270 minutes [45], tandis que l'étude de photolyse de Naseer Ahmad Khan et al. a montré que les NPs de NiO et NiO/Nc NC ont dégradé environ 93% et 96% d'orange II en milieu aqueux, respectivement, en 20 minutes [47]. Le nanocomposite MnO_2/NiO a été sélectionné par Xinyu Zhang et al. Pour la décomposition de l'orange II car il a montré la meilleure efficacité de retrait de colorant de 92,8% de NiO (67,80%) [49]. Par conséquent, le nanocomposite MZNO étudié conduit à une réduction de la recombinaison et à une augmentation de l'activité optique dans le domaine visible, le rendant plus compétitif dans les applications industrielles pratiques que les autres catalyseurs hétérogènes.

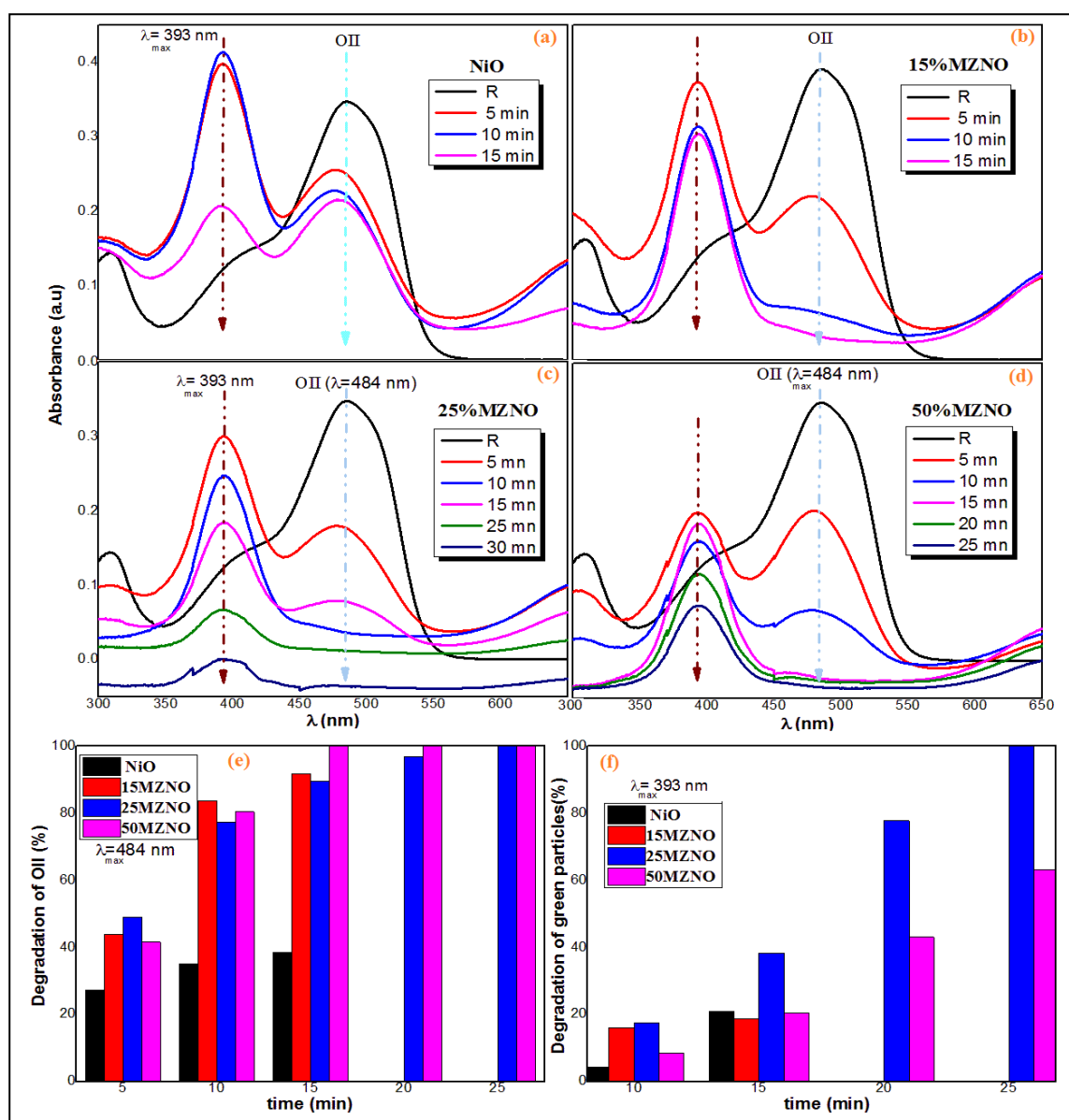


Figure III.23: Taux de dégradation de l'Orange II en fonction du temps d'exposition aux UV pour (a) NiO, (b) NiO co-dopé à 15 % de Mn-Zn, (c) NiO co-dopé à 25 % de Mn-Zn et (d) NiO co-dopé à 50 % de Mn-Zn.

III.7.1. Mécanisme photocatalytique

La photolyse de l'OII en solution aqueuse utilisant des nanoparticules semi-conductrices peut être expliquée par le mécanisme d'adsorption, d'oxydation et de désorption [45-46]. L'écart

d'énergie des trois oxydes, NiO, ZnO et MnO₂, estimé à 2,18 eV, 3,4 eV et 1,42 eV respectivement, leur permet de générer des paires électron-trou (e⁻/h⁺) lors de leur absorption d'énergie lumineuse (équation 4). Le dopage de l'oxyde de nickel avec du manganèse et du zinc a conduit à une réduction de la recombinaison et à une augmentation de l'activité optique dans le champ visible. L'excitation optique des nanoparticules MZNO a conduit au transfert d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction, laissant des trous, ce qui est appelé réactions d'oxydoréduction. A partir des électrons dans la bande de conduction qui interagissent avec l'oxygène moléculaire pour produire des ions radical superoxide ($\bullet O_2^-$) et des radicaux hydroperoxyde (HO_2^-) (équation 5), tandis que les trous dans la bande de valence sont confinés à l'espace des ions hydroxyle pour créer les radicaux OH• (équation 6). La création d'un plus grand nombre de radicaux OH• et ($\bullet OH_2^-$) a conduit à une oxydation élevée, qui sont les facteurs qui ont contribué à attaquer et à décomposer les molécules de colorant organique (équation 7). Le mécanisme de séparation et de migration des paires électron-trou photo-générées du composé MZNO est illustré de manière schématique (**Figure III.24**).

Dans ce cas, les électrons de NiO et ZnO peuvent réduire O₂ en $\bullet O_2^-$. Cependant, cette réaction est impossible pour MnO₂ en raison de son potentiel de bord de bande CB positif (-0,01 eV) [45]. Ainsi, le processus commence lorsque les trous interagissent avec l'eau pour produire de l'hydroxyde, et que les électrons réagissent avec l'oxygène pour induire une couleur transparente de la solution contaminée. Le $\bullet O_2^-$ peut ensuite réagir avec H₂O pour former HO₂• et H₂O₂ [51, 52]. De plus, en raison de la position du bord de la bande de valence des oxydes NiO et ZnO (+2,34 eV pour NiO et +2,99 eV pour ZnO), il y a potentiel d'oxydation du colorant en dioxyde de carbone et en eau avec NiO et ZnO par les trous mentionnés précédemment [49, 50]. Les valeurs de position des deux semi-conducteurs en point de charge nulle sont calculées en utilisant les relations suivantes [45] :

$$E_{BV} = X - E_c + 0.5E_g \quad (\text{III.11})$$

$$E_{BC} = E_{BV} - E_g \quad (\text{III.12})$$

Où E_{VB} est le potentiel du bord de la bande de valence, et E_{CB} est le potentiel du bord de la bande de conduction, X est la valeur d'électro-négativité ($X_{NiO} = 5.75$ eV, $X_{ZnO} = 5.79$ eV, $X_{MnO_2} = 5.315$ eV),

E_e est l'énergie des électrons libres au niveau de l'hydrogène (~ 4,5 eV) et E_g est la largeur de bande du semi-conducteur. La coexistence des trois oxydes, NiO, MnO₂ et ZnO, augmente considérablement le taux de •OH, comparé au cas de NiO seul. La formation des trous est basée sur la nature chimique de NiO, ZnO et MnO₂. Cela peut expliquer le taux élevé de dégradation d'OR-II orange dans les échantillons à base des trois oxydes par rapport aux autres cas.

Après l'achèvement de la phase de se débarrasser des composés organiques dangereux résultant du colorant OR-II dans la solution, la deuxième phase commence, qui consiste à

éliminer la couleur verte de la solution émise par l'oxyde de nickel utilisé, à travers tous les $\bullet O_2^-$ radical des MZNO qui contribuent à donner la solution blanche (Figure III.25). Ainsi, une minéralisation complète des molécules présentes dans la solution forme H_2O et CO_2 (équation 8) [44, 53]. Voici les équations chimiques :

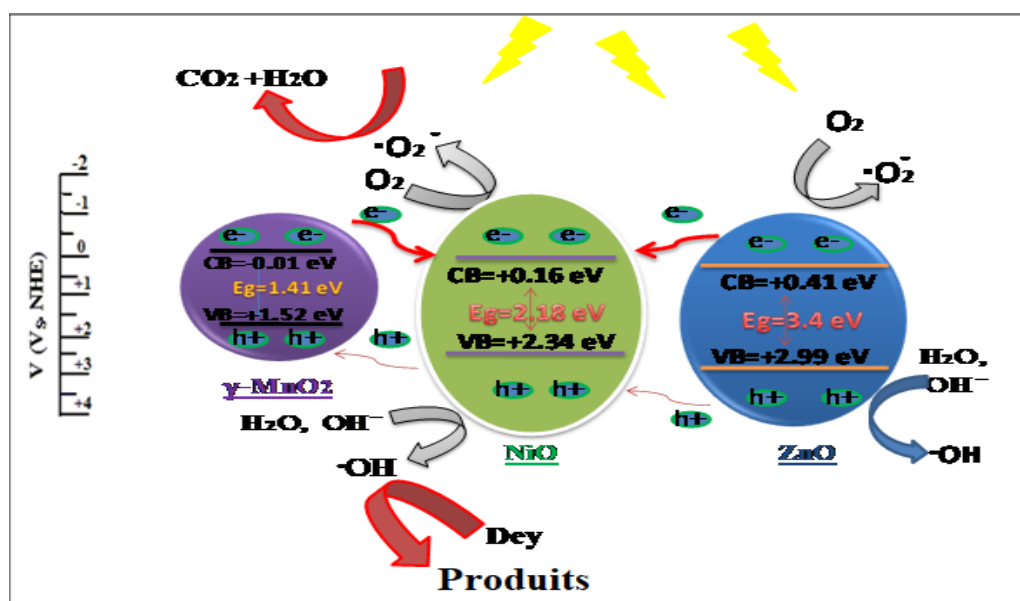
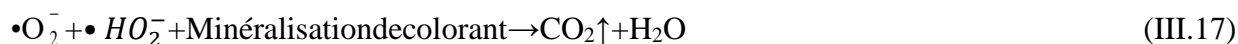
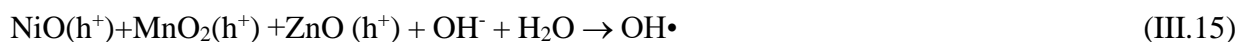
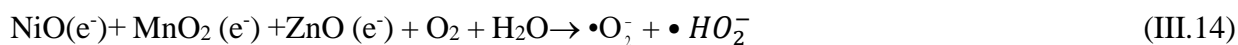
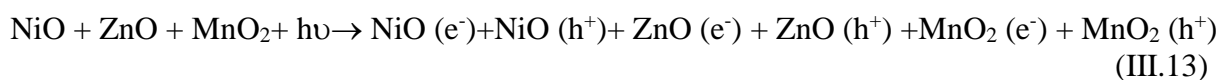


Figure III.24: Le mécanisme composite photocatalytique NiO/γ-MnO₂/ZnO sous lumière visible.

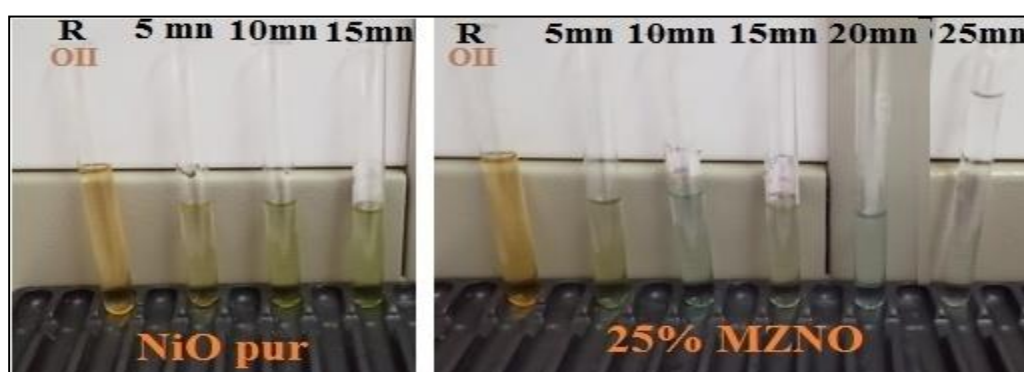


Figure III.25: Image montrant la décoloration de l'OR-II pour différentes durées d'exposition sous lumière visible.

III.8. Conclusion

Un résultat très positif a été obtenu en utilisant de la poudre d'oxyde de nickel périmée avec différents ratios d'ajout des éléments zinc et manganèse dans le processus de photocatalyse. Des nanocomposites MZNO ont été préparés par la technique sol-gel. Son analyse structurale montre la présence de déformation accompagnée d'un décalage des pics, et l'augmentation du

pourcentage d'addition a conduit à une augmentation de la taille des grains du composé, estimée à 30,33 nm tandis qu'elle était de 21,28 nm. Leur analyse morphologique par SEM a prouvé que le nanocomposite présente une croissance en forme de globule offrant une surface active plus large. Le spectre IR nous a permis d'observer la prédominance des pics d'absorption de NiO, ZnO et γ -MnO₂. Une plus grande absorption de l'énergie des photons de lumière visible a été associée à une augmentation de l'absorbance avec le dopage. Les résultats finaux ont montré que le nanocomposite ZMNO est efficace en tant que catalyseur pour décomposer le colorant organique orange II sous la lumière visible. Le processus photocatalytique a traversé des étapes pour éliminer le colorant final et obtenir du CO₂ et de l'H₂O, où le temps total de dissolution était de 25 minutes pour l'échantillon à 25% de MZNO.

Références du chapitre III

- [1] L. Rayleigh, "On the light from the sky, its polarization and colour," Proceedings of the Royal Society of London, vol. 49, no. 292-299, pp. 187-201, 1891.
- [2] M. Born, E. Wolf, Principles of Optics : Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light, 7th ed. Cambridge University Press, 1999.
- [3] P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells," Journal of Applied Physics, vol. 93, no. 7, pp. 3693-3723, 2003.
- [4] K. Pakiyaraj, V. Kirthika, K. Karthik, "Effect of annealing on the structural, morphological, optical and electrical properties of Al-Zn co-doped SnO₂ thin films," Materials Research Innovations, vol. 24, no. 4, pp. 193–201, 2020.
- [5] Scardi, P., & Leoni, M. Whole powder pattern modeling. Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography, 58(3), 190-200, 2002.
- [6] M. Maache, Elaboration de films Minces d'oxydes Semiconducteurs Par Voie sol-Gel. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider Biskra, 2014.
- [7] A. Maache, Elaboration et caractérisation optique des couches minces de ZnO dopé ou Co-dopé obtenues par méthode sol-gel. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2021.
- [8] Tauc J, Grigorovici R, Vancu A, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, physica status solidi (b), 1966,15 (2) : 627-637.
- [9] K. Bouras, Re-doped SnO₂ oxides for efficient UV-Vis to infrared photon conversion : application to solar cells. Thèse de doctorat. C de Strasbourg, 2016.
- [10] Z.B. Zhou, R.Q. Cui, Q.J. Pang, Y.D. Wang, F.Y. Meng, T.T. Sun, Z.M. Ding, et X.B. Yu, "Preparation of indium tin oxide films and doped tin oxide films by an ultrasonic spray CVD process", Applied Surface Science 172 (2001) 245-252
- [11] M. Bourahla, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs non dopées et dopées par voie sol-gel.. Thèse de master. Université M'hamedBougara de Boumerdès, 2017.
- [12] F. Ynineb, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), Thèse de doctorat. Université Mentouri Constantine, 2010.
- [13] F. S. Hashim, Kh. H. Mohsin, Effect of Li Doping on Structure and Optical Energy Gap of NiO Films Prepared by Sol–Gel Technique. Journal of kufa – PPhysics, Vol.7/ No.1, 2015.
- [14] Elango, G. and Roopan, S.M. (2016) Efficacy of SnO₂ Nanoparticles toward Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye. Journal of Photochemistry and Photobiology B : Biology, 155, 34-38. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2015.12.010>
- [15] Tazikeh, S., Akbari, A., Talebi, A. and Talebi, E. (2014) Synthesis and Characterization of Tin Oxide Nanoparticles via the Co-Precipitation Method. Materials Science-Poland, 32, 98-101. <https://doi.org/10.2478/s13536-013-0164-y>
- [16] Suresh Gopal, Baskaran Iruson, Sathyaseelan Balaraman, Senthilnathan Krishnmoorthy, Manikandan Elayaperumal, Effect on Optical and Antibacterial Activity of SnO₂ and CuO Blended SnO₂ Nanoparticles, Soft Nanoscience Letters, 2023, doi : 10.4236/sn.l.2023.132001.
- [17] L. C. Chen, C. Hsieh, X. Zhang, Electrical Properties of CZO Films Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis, Mater. 7 11 (2014)7304–7313. <https://doi.org/10.3390/ma7117304>
- [18] R.R. Prabhu, A.C. Saritha, M.R. Shijeesh, M.K. Jayaraj, Fabrication of p-CuO/nZnO Heterojunction diode via sol-gel spin coating Technique, Mater. Sci. Eng. B 220 (2017) 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.03.008>
- [19] Y. Ghalmi, F. Habelhames, A Sayah, A Bahloul, B Nessark, M Shalabi, J. M. Nunzi. Capacitance performance of NiO thin films synthesized by direct and pulse potentiostatic methods, Springer Nature, 2019.
- [20] HM. Shiri, M. Aghazadeh. Synthesis, characterization and electrochemical properties of capsule-like NiO Nanoparticles. J Electrochem Soc 159 : E132–E138, 2012. <https://doi.org/10.1149/2.106206jes>
- [21] A. Rahdar, M. Aliahmad, Y. Azizi. NiO nanoparticles : synthesis and characterization. JNS 5:145–151 , 2015. <https://doi.org/10.7508/JNS.2015.02.009>

- [22] N. Rahimi, V. Dalouji, A. Souri, Studying the Optical Density, Topography, and Structural Properties of CZO and CAZO Thin Films at Different Annealing Temperatures, 6 (2020) 217-23. <https://doi.org/10.30501/ACP.2020.107466>
- [23] Debika Devi Thongam, Jagriti Gupta, Niroj Kumar Sahu Effect of induced defects on the properties of ZnO nanocrystals : surfactant role and spectroscopic analysis, SN Applied Sciences (2019) doi.org/10.1007/s42452-019-1058-3
- [24] H.Q. Shorbagy, M. Alijani, A. Zakeri, E. Heydari, M. Bahonar, M. Slouf, M. Khatami, S. Naderifar, S. Irvani, F.F. Khatami, Dehkordi Green synthesis of bimetallic ZnO-CuO nanoparticles and their cytotoxicity properties, Sci. Rep. 11 1 (2021). doi.org/10.1038/s41598-021-02937-1.
- [25] Yue Guan, Dawei Wang, Xin Zhou, Peng Sun, Haiyu Wang, Jian Ma, GeyuLu, “ Hydrothermal preparation and gas sensing properties of Zn-doped SnO₂ hierarchical architectures”, Sensors and Actuators B 191 (2014) 45– 52.
- [26] Wissem Ben Soltan, Salah Ammar, C_eline Olivier, Thierry Toupance, “Influence of zinc doping on the photo catalytic activity of nano crystalline SnO₂ particles synthesized by the polyol method for enhanced degradation of organic dyes”, Journal of Alloys and Compounds 729 (2017) 638-647.
- [27] S. Laghrib, Synthèse des films minces de : SnO₂, SnO₂ : In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2018.
- [28] A. Abdlekrim, Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces D'oxyde d'étain SnO₂ par spray. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider Biskra, 2018.
- [29] A. Doyan, SUSILAWATI, M. Taufik, S Hakim, L. Muliya. The Optical Properties of Thin Films Tin Oxide with Triple Doping (Aluminum, Indium, and Fluorine) for Electronic Device, Solid State Phenomena, Vol. 317, pp 477-482, 2021.
- [30] Gelson T.S.T. da Silva, Osmando F. Lopes c, Ariadne C. Catto b, Antonio Otavio T. Patrocínio c, João E.F.S. Rodrigues d, Caue Ribeiro f, Waldir Avansi Jr. g, Luís F. da Silva .g Long-and short-range structure of SnO₂ nanoparticles: Synthesis and photo(electro)catalytic activity, Materials Chemistry and physics, 305, 2023, 127989 <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127989>
- [31] M. Javed, S. Iqbal et al. Fabrication of Effective Co-SnO₂/SGCN Photocatalysts for the Removal of Organic Pollutants and Pathogen Inactivation, Crystals 2023, 13(2), 163 ; <https://doi.org/10.3390/cryst13020163>
- [32] A. Ben Haoua. Caractérisation des couches minces de SnO₂ élaboré par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires, Thèse de doctorat. Université Kasdi Merbah Ouargla, 2016.
- [33] S. Safa, S. Mokhtari, A. Khayatian, R. Azimirad, Improving ultraviolet photodetection of ZnO nanorods by Cr doped ZnO encapsulation process, Opt. Com. 413 (2018) 131-135. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2017.12.038>.
- [34] Soci, C., Zhang, A., Xiang, B., Dayeh, S.A., Aplin, D.P.R., Park, J., Bao, X.Y., Lo, Y.H., Wang, D. : ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain. Nano Lett., 7 (2007) 1003–1009
- [35] Y.J. Yoon, K.S. Park, J.H. Heo, J.G. Park, S. Nahm, K.J. Choi, Synthesis of Zn_xCd_{1-x}Se (0.6 < x < 1) alloyed nanowires for variable wave length photodetectors. Mater. Chem., 20 (2010) 2386–2390.
- [36] J. B. Rodriguez, E. Plis, G. Bishop, Y. D. Sharma, H. Kim, L. R. Dawson, & S. Krishna, n B n Structure Based on InAs/GaSb Type-II Strained Layer Superlattices. Applied Physics Letters, 91 (2007) 91–93.
- [37] L.X. Qian, Y. Wang, Z.H. Wu, T. Sheng, X.Z. Liu, β-Ga₂O₃ solar-blind deep-ultraviolet photodetector based on annealed sapphire substrate. 140 (2017) 106-110.
- [38] F. Abbasi, F. Zahedi, M. h. Yousef, Performance Improvement of UV Photodetectors using Cd-doped ZnO Nanostructures, Research Article. (2021). <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-328527/v1>
- [39] V. S. Bhati, S. Ranwa, M. Fanetti, M. Valant, M. Kumar, Efficient hydrogen sensor based on Ni-doped ZnO nanostructures by RF sputtering, Sens. Act. B: Chem, 255 588- 597 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.106>

- [40] A. Rahmani, L. Remache, M. Guendouz, M.S. Aida, Zoulikha Hebboul, Impact of the meso-PSi substrate on ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique for UV photodetectors, *Applied Physics, A* (2021) 127 – 396.
- [41] S. Kaour, D. Rechem, Effect of Dopant Material on the Performance UV Photodetector Based SnO₂ Thin Films Deposited by Sol-Gel Dip-Coating Method, *Proceedings of the Third International Symposium on Materials and Sustainable Development*, (2018) 197–205.
- [42] A. Rahda, M. Aliahmad, Y. Azizi, NiO Nanoparticles : synthesis and characterization. *JNS*. 5, 145–151 (2015)
- [43] S.A. Jesuraj, M. Haris, P. Immanuel, Immanuel structural and optical properties of pure NiO and Li-doped nickel oxide thin flms by sol-gel spin coating method. *Int. J. Sci. Res.* 23, 58–87 (2014)
- [44] D. Bouras, A. Mecif, A. Harabi, R. Barillé, A.H. Mahdjoub, M. Zaabat, Economic and ultrafast photocatalytic degradation of orange II using ceramic powders. *Catalysts* 11, 733 (2021)
- [45] F. Moulai, O. Fellahi, B. Messaoudi, T. Hadjersi, L. Zerroual, Electrodeposition of nanostructured γ -MnO₂ film for photodegradation of Rhodamine B. *Electron. Suppl. Mater.* (2018). [https:// doi.org/10.1007/s11581-018-2440-7](https://doi.org/10.1007/s11581-018-2440-7)
- [46] V. Sannasi, K. Puchamy, Infuence of Moringaoleifera gum on two polymorphs synthesis of MnO₂ and evaluation of the pseudo-capacitance activity. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* (2020). [https:// doi.org/10.1007/s10854-020-04272-z](https://doi.org/10.1007/s10854-020-04272-z)
- [47] N.A. Khan, K. Saeed, I. Khan, T. Gul, M. Sadiq, A. Uddin, I. Zekker, Efcient photo degradation of orange II dye by nickel oxide nanoparticles and nanoclay supported nickel oxide nanocomposite. *Appl. Water Sci.* (2022). <https://doi.org/10.1007/ s13201-022-01647-x>
- [48] X. Zhang, J. Ma, C. Fan, S. Komarneni, Enhancement of photofenton-like degradation of orange II by MnO₂/NiO nanocomposite with the synergistic efect from bisulfate. *J. Alloys Comp.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.197>
- [49] J. Wen, X. Li, W. Liu, Y. Fang, J. Xie, Y. Xu, Strategies for engineering metal-organic frameworks as efcient photocatalysts. *Chin. J. Catal.* 36, 2049–2070 (2015). [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60999-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60999-8)
- [50] S. Zhao, J. Xu, Z.T. Li, Z.Y. Liu, Y.R. Li, Molybdenum disulfde coated nickel-cobalt sulfde with nickel phosphide loading to build hollow core-shell structure for highly efcient photocatalytic hydrogen evolution. *J. Colloid. Interf. Sci.* 555, 689–701 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.08.019>
- [51] M.M. Najafpour, A.N. Moghaddam, H. Dau, I. Zaharieva, Fragments of Layered Manganese Oxide Are the Real Water Oxidation Catalyst after Transformation of Molecular Precursor on Clay. *J. Am. Chem. Soc.* 136, 7245–7248 (2014)
- [52] I. Khan, M. Luo, S. Khan, H. Asghar, M. Saeed, S. Khan, A. Khan, M. Humayun, L. Guo, B. Shi, Green synthesis of SrO bridged LaFeO₃/g-C₃N₄ nanocomposites for CO₂ conversion and bisphenol A degradation with new insights into mechanism. *Environ. Res.* 7, 112650 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112650>
- [53] M. Wiechen, M.M. Najafpour, S.I. Allakhverdiev, L. Spiccia, Water oxidation catalysis by manganese oxides : learning from evolution. *Energy Environ. Sci.* 7, 2203–2212 (2014)

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est d'utiliser des échantillons de couches minces de SnO₂ pur et dopé pour détecter la lumière ultraviolette dans une gamme spécifique de longueurs d'onde. Les avantages de la détection UV basée sur SnO₂ incluent la détection et l'élimination des contaminants biologiques dans l'industrie alimentaire, ainsi que la détection des fuites de gaz, assurant ainsi une détection rapide et sensible.

Le deuxième objectif principal est de rechercher de nouveaux matériaux (nanopoudres) utiles pour la société et l'environnement, en utilisant des poudres NiO pures et dopées périmées plutôt que de les éliminer, dans le domaine de la catalyse photochimique, qui est l'une des technologies les plus prometteuses et avancées convertissant l'énergie solaire en carburant durable et oxydant les polluants avec l'aide de catalyseurs photochimiques à base de semi-conducteurs, ce qui s'applique dans notre vie quotidienne.

Dans la première partie de thèse nous avons élaboré *d'une part*, des couches minces de SnO₂, ZnO, NiO par la méthode de sol-gel associé au dip-coating sur des substrats de verre.

D'autre part, sur la base des meilleurs résultats antérieurs, nous avons choisi de travailler sur la préparation de couches minces d'oxyde d'étain pur et co-dopé (Ni-Zn).

Et dans la deuxième partie, nous avons préparé des nanopoudres de NiO non dopées, et co-dopées (Mn, Zn) par la méthode de sol-gel.

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons plusieurs caractérisations ont été effectuées par DRX, IR, MEB. Alors les caractérisations optiques et électriques ont été faites par spectrophotomètre UV-Visible et les mesures par l'effet Hall, respectivement.

Nous avons étudié l'effet du nombre de couches sur la structure optique à travers une analyse structurale infrarouge des couches minces de SnO₂, ZnO et NiO, ainsi qu'une analyse par diffraction des rayons X.

Parmi les trois séries, il a été démontré que la série de SnO₂ présentait une cristallinité élevée, adoptant une structure quaternaire de type rutile. Par conséquent, nous avons observé que l'augmentation du nombre de couches entraîne une augmentation de la condensation du plan (110), favorisant la formation de films de SnO₂ bien cristallisés. Cette évolution s'est traduite par une augmentation de l'intensité des pics accompagnée d'une réduction de leur largeur à mi-hauteur, indiquant une augmentation de la taille des grains de 27,93 nm à 113,18 nm. Cette augmentation de la taille des grains a conduit à une diminution de la perméabilité optique, passant de 93 % à 78 %.

Concernant ZnO et NiO, l'augmentation du nombre de couches a entraîné une augmentation de la transmission optique de 80 % à 90 %.

De plus, l'augmentation du nombre de couches entraîne une augmentation de la largeur de la bande interdite optique, pour le SnO₂ de 3.97 à 4.1 eV, pour le ZnO de 3.22 à 3.25 eV et NiO de 3,77 eV à 3,90 eV.

D'autre part, nous avons étudié l'effet du dopage au zinc (Zn) et au nickel (Ni) sur le SnO₂.

Les échantillons dopés à des concentrations de 5 %, 10 % et 15 % en Zn et Ni pour les films minces ont montré une tendance constante avec l'augmentation du pourcentage de dopage. Il a également été observé l'apparition du pic correspondant aux niveaux cristallins (100) de l'oxyde de zinc et (200) de l'oxyde de nickel, dont l'intensité augmente jusqu'à 10 % de dopage, puis disparaît complètement à 15 % de dopage. Une diminution de la taille des cristallites a été observée, passant de 27,93 nm pour les films minces non dopés à 17,44 nm pour les films minces dopés à 15 % [Ni, Zn]. Nous concluons que le dopage au nickel et au zinc présente un intérêt considérable, car leurs morphologies de surface peuvent être exploitées pour améliorer le piégeage de la lumière, notamment dans le domaine photodétecteur. De plus, la transmittance varie de 83 % à 93 %. Cependant, une augmentation du dopage entraîne une diminution de la transmission optique, avec une transmission maximale pour l'échantillon non conjugué et une valeur minimale pour l'échantillon dopé de 5% (Ni, Zn).

En conséquence, la bande interdite optique est réduite avec l'augmentation du dopage, de 4,1 eV pour l'oxyde d'étain pur à 3,57 eV pour l'oxyde d'étain dopé à 15 %.

Les mesures de Hall montrent que les films minces de SnO₂ dopés au (Ni, Zn) sont des semi-conducteurs de type n. En outre, la résistance (ρ) et la concentration en porteurs de charge varient de manière inverse avec la concentration (Ni, Zn), avec une résistance dépassant les 10 %. Ceci suggère que l'augmentation du dopage (Ni, Zn) pourrait partiellement remplacer les atomes d'oxygène dans la structure du matériau, influençant ainsi ses propriétés de conduction.

Les modifications de la morphologie des échantillons sont observées à travers des changements dans la surface, particulièrement influencés par la concentration de dopage.

Pour le SnO₂ pur, la surface des couches est relativement lisse. Cependant, la rugosité de surface augmente pour les films minces de SnO₂ dopés à 5 % (Ni, Zn). En revanche, pour le SnO₂ dopé à 10 % et 15 % (Ni, Zn), la rugosité de surface diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration en particules noires. De plus, il y a une évolution dans la taille de ces particules lorsque le taux de dopage passe de 10 % à 15 % (Ni, Zn).

Évaluation de la photosensibilité de couches minces à base de SnO₂ aux rayonnements UV par mesures électriques. (Mesure du courant de tension (IV) dans l'obscurité et sous éclairage UV à 254 nm). Une excellente photosensibilité et réponse ont été obtenues pour l'échantillon de SnO₂ pur sur la base de la photodétection, où le photocourant a augmenté jusqu'à un maximum en présence d'UV par rapport à d'autres échantillons dopés. La supériorité du photocourant sur le courant d'obscurité indique que la sensibilité aux UV des échantillons de cette étude peut être exploitée dans les détecteurs UV. Les performances globales du dispositif offrent également un large potentiel dans les applications optoélectroniques.

Une étude prometteuse a été menée en utilisant de la poudre d'oxyde de nickel expirée, combinée à des proportions variables de zinc et de manganèse, pour catalyser la décomposition du colorant organique orange II sous la lumière visible. Des nanocomposites MZNO ont été synthétisés via la méthode sol-gel, révélant une déformation structurale accompagnée d'un décalage des pics de diffraction, ainsi qu'une augmentation de la taille des grains du composé, estimée à 30,33 nm par rapport à 21,28 nm. L'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (SEM) a confirmé une croissance en forme de globule, offrant une surface active plus grande. Les spectres IR ont mis en évidence les pics d'absorption de NiO, ZnO et γ -MnO₂, avec une augmentation de l'absorbance associée au dopage, particulièrement dans le domaine de la lumière visible. Les résultats ont démontré que le nanocomposite ZMNO s'avère efficace comme catalyseur pour la décomposition du colorant organique, aboutissant à la production de CO₂ et d'H₂O. Le temps total de décomposition était de 25 minutes pour l'échantillon à 25% de MZNO.

Annexe A

Oxide Thickness vs. Color Chart

Oxide Thickness [Å]	COLOR	Color and Comments
500		Tan
750		Brown
1000		Dark Violet to red violet
1250		Royal blue
1500		Light blue to metallic blue
1750		Metallic to very light yellow-green
2000		Light gold or yellow slightly metallic
2250		Gold with slight yellow-orange
2500		Orange to Melon
2750		Red-Violet
3000		Blue to violet-blue
3100		Blue
3250		Blue to blue-green
3450		Light green
3500		Green to yellow-green
3650		Yellow-green
3750		Green-yellow
3900		Yellow.
4120		Light orange
4260		Carnation pink
4430		Violet-red
4650		Red-violet
4760		Violet
4800		Blue Violet
4930		Blue
5020		Blue-green
5200		Green (Broad)
5400		Yellow-green
5600		Green-yellow
5740		Yellow to Yellowish (May appear to be light creamy gray or metallic)
5850		Light orange or yellow to pink borderline
6000		Carnation pink

Annexe B

<p>Orthorhombic</p> $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$	<p>Tetragonal</p> $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right] \frac{1}{a^2}$	<p>Cubic</p> $\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2 + l^2) \frac{1}{a^2}$
<p>Monoclinic</p> $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \gamma} + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \gamma} - \frac{2hk \cos \gamma}{ab \sin^2 \gamma} + \frac{l^2}{c^2}$	<p>Hexagonal</p> $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right] \frac{1}{a^2}$	
<p>Triclinic</p> $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \begin{vmatrix} \frac{h}{a} \cos \gamma \cos \beta \\ \frac{h}{a} \frac{k}{b} 1 \cos \alpha \\ \frac{l}{c} \cos \alpha 1 \end{vmatrix} + \frac{k}{b} \begin{vmatrix} 1 \frac{h}{a} \cos \alpha \\ \cos \gamma \frac{k}{b} \cos \alpha \\ \cos \beta \frac{l}{c} 1 \end{vmatrix} + \frac{l}{c} \begin{vmatrix} 1 \cos \gamma \frac{h}{a} \\ \cos \gamma 1 \frac{k}{b} \\ \cos \beta \cos \alpha \frac{l}{c} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 1 \cos \gamma \cos \beta \\ \cos \gamma 1 \cos \alpha \\ \cos \beta \cos \alpha 1 \end{vmatrix}^{-1}$		
<p>Trigonal (rhombohedral)</p> $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + lh) (\cos^2 \alpha - \cos \alpha) \right] \frac{1}{A^2 (1 + 2 \cos^3 \alpha - 3 \cos^2 \alpha)}$		

Card No. : 41-1445 Quality : *													
File name :Inorganic													
Formula :Sn O2													
Name :Cassiterite, syn													
Elements :Sn O													
System :Tetragonal													
a:4.738				b:4.738				c:3.187					
alpha:90.000				beta:90.000				gamma:90.000					
Lambda:1.54050				Target:Cu									
Relative intensity													
No.	2theta	d-value	Intensity	h	k	l	No.	2theta	d-value	Intensity	h	k	l
1	26.610	3.347	100	1	1	0	26	95.972	1.037	3	1	0	3
2	33.891	2.643	75	1	0	1	27	98.887	1.014	1	3	2	2
3	37.948	2.369	21	2	0	0	28	99.033	1.013	1	1	1	3
4	38.966	2.309	4	1	1	1	29	99.999	1.005	1	4	2	1
5	42.632	2.119	1	2	1	0	30	108.246	0.951	4	4	0	2
6	51.777	1.764	57	2	1	1	31	108.396	0.950	7	2	1	3
7	54.755	1.675	14	2	2	0	32	111.453	0.932	1	4	1	2
8	57.815	1.593	6	0	0	2	33	111.962	0.929	3	5	1	0
9	61.868	1.498	11	3	1	0	34	114.740	0.915	3	3	3	2
10	62.587	1.483	1	2	2	1	35	115.972	0.908	8	5	0	1
11	64.714	1.439	12	1	1	2	36	118.298	0.897	1	2	2	3
12	65.934	1.416	14	3	0	1							
13	69.226	1.356	1	3	1	1							
14	71.273	1.322	6	2	0	2							
15	71.768	1.314	1	3	2	0							
16	74.447	1.273	1	2	1	2							
17	78.708	1.215	9	3	2	1							
18	81.133	1.184	3	4	0	0							
19	83.707	1.154	6	2	2	2							
20	84.173	1.149	1	4	1	0							
21	87.222	1.117	3	4	3	0							
22	89.759	1.092	7	3	1	2							
23	90.883	1.081	8	4	1	1							
24	93.258	1.060	3	4	2	0							
25	93.917	1.054	1	3	3	1							

Carte ICDD n°41-1445 de la phase SnO₂ de symétrie tétragonale.

Liste des travaux

● *Articles*

1. N Djebbari, D Bouras, H Farh, **Effect of doping with manganese and zinc on the structural, Morphological, optical and photocatalytic properties of NiO** , Defect and Diffusion Forum397, 179–186.
- 2- A Boudine, K. Benhizia, N Djebbari, **Toy model of spin-fet transistor**, **Journal of New Technology and Materials (JNTM)**, Vol. 01, N°00 (2011) 66-68

● *Communication*

A- International

1. N Djebbari and all, **Optimisation de la couche intrinsèque et son effet sur le rendement de la cellule solaire PIN a simple junction A-Si:H/A-SiC:H**, International Conference On Mechanical Science ICMS' 21, November 15-16 th 2021, université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi
2. S Mellal, N Djebbari and all, **Improving the performance of pin solar cell by optimizing its active layer**, 1 st International Visio Conference on Materials Science and engineering ICMSE 2021, November 17-18 th 2021, Université Khenchela, Algérie
3. N Djebbari and all, **Filtration of an organic dye solution using MZNO nanopowder**, 1 st International Conference on Materials Sciences and Technology (MatScience-2022), December 13-15 th 2022, Khenchela. Algeria
4. M Khechba, A Soualhia, N Djebbari and all, **Effect of annealing temperature on the structural and optical properties of SnO 2 thin films elaborated by sol-gel technique**, 1 st International Conference on Materials Sciences and Technology (MatScience-2022), December 13-15 th 2022, Khenchela. Algeria
5. S Mellal, B Zemmal, F Lakmine, N Djebbari, and all, **Improving photovoltaic characteristics of CH 3 NH 3 Pbi 3 perovskite solar Gells through optimisation of the absorber**. 1 st International Conference on Materials Sciences and Technology (MatScience-2022), December 13-15 th 2022, Khenchela. Algeria
6. B Zemmal, N Djebbari, and all, **Design and characterisation of planar double negative metamaterial structure using the iterative method WCIP**. 1 st International Conference on Materials Sciences and Technology (MatScience-2022), December 13-15 th 2022, Khenchela. Algeria
7. N Djebbari and all, **Structural, optical, properties of NiO thin film prepared by sol-gel solution process**, 1 st International Conference on Applied Chemistry and Renewble Energies (ACREIC-2022), November 26-28 th 2022, Tebessa. Algeria.
8. M Khechba, N Djebbari and all, **Study of Fe-doped SnO 2 thin films deposited by Sol Gel technique**, 1 st International Conference on Applied Chemistry and Renewble Energies (ACREIC-2022), November 26-28 th 2022, Tebessa. Algeria.

9. N Djebbari and all, **Study of Nickel oxide thin films prepared by sol-gel deep coating**, First International Conference on Materials Science and Applications (ICMSA-2023), February 8-9 th 2023, Khenchela. Algeria

10. N Djebbari and all, **The phenomenon of transport in spin-FET transistor**, First International Conference on Materials Science and Applications (ICMSA-2023), February 8-9 th 2023, Khenchela. Algeria

11. Z Djebbari, s Garairia, N Djebbari, Influence de la substitution partielle du ciment par la fumée de silice dans les BAP, First International Conference on Materials Science and Applications (ICMSA-2023), February 8-9 th 2023, Khenchela. Algeria

B- National

1. N Djebbari and all, **Etude théorique et numérique du phénomène de transport dans les semiconducteur**, 1 st National Conference on Materials Sciences and engineering (MSE'22), June 28 -29 th ,2022, ISBN 978-9931-9603-2-4.

2. N Djebbari and all, **Thin layers of pure zinc oxide and its effect on structural properties with increased thickness**, 1 st National Conference on Materials Sciences and engineering (MSE'22), June 28 - 29 th ,2022, ISBN 978-9931-9603-2-4.

3. S Mellal, N Djebbari and all, **Effect of surface recombination velocity on the photogenerated carriers in P-type semiconductor**, 1 st National Conference on Materials Sciences and engineering (MSE'22), June 28 - 29 th ,2022, ISBN 978-9931-9603-2-4.

Résumé

Dans cette thèse, nous avons commencé par étudier l'effet de l'augmentation du nombre de couches des oxydes suivants : SnO₂, ZnO et NiO. L'analyse de la structure cristalline utilisant la technique de diffraction des rayons X (XRD) a mis en évidence trois pics de diffraction (110), (101) et (211) caractéristiques de la phase monodomaine de SnO₂, dont l'intensité et la densité augmentent avec le nombre de couches. En ce qui concerne NiO et ZnO, les pics n'étaient pas clairs en utilisant XRD, et l'analyse infrarouge (IR) a confirmé les résultats, montrant des liaisons entre les grilles constitutives des oxydes, avec des spectres similaires.

La caractérisation optique des échantillons a révélé que les couches produites présentent une excellente qualité optique et se caractérisent par une diminution de la transmittance de 93 % à 78 % pour SnO₂ avec l'augmentation du nombre de couches, tandis que l'inverse est vrai pour NiO et ZnO, où la transmittance est passée de 80 % à 90 %. Cela confirme l'énergie de bande interdite E_g de SnO₂ à 3.97- 4.1 eV. Sur la base de ces résultats, SnO₂ a été choisi pour être dopé avec (Ni, Zn) à des pourcentages de 5 %, 10 % et 15 %. Les résultats de la diffraction des rayons X (DRX) ont montré qu'il n'y avait aucun changement dans la direction prédominante et que le pic correspondant aux plans cristallins (100) de ZnO et (200) de NiO est apparu, avec une intensité accrue lors du dopage à 10 %, ce qui correspond aux observations du microscope électronique à balayage (MEB), montrant que les couches ont une surface lisse et poreuse. Les résultats IR ont confirmé la présence de SnO₂ en tant que phase cristalline. En termes de transmittance, la meilleure valeur était de 93 % pour SnO₂ pur, et l'effet du dopage a entraîné une réduction de la bande interdite optique de 4,1 à 3,57 eV. Quant aux propriétés électriques représentées par l'effet Hall, elles ont montré que les couches de SnO₂, pures ou dopées, sont des semi-conducteurs de type n.

Concernant la sensibilité aux UV des échantillons, une excellente photosensibilité et une réponse ont été obtenues pour l'échantillon de SnO₂ pur sur la base de la photodétection. Le photocourant a augmenté jusqu'à un maximum en présence d'UV par rapport aux autres échantillons dopés. La supériorité du photocourant sur le courant d'obscurité indique que la sensibilité aux UV des échantillons de cette étude peut être exploitée dans les détecteurs UV.

Enfin, les poudres de NiO périmées et co-dopées (Mn, Zn) ont montré des performances photocatalytiques supérieures à celles des nanoparticules de NiO pur. En particulier, l'échantillon enrichi à 25% de MZNO a obtenu un meilleur résultat, dégradant 100 % de OR-II pendant 20 minutes sous la lumière du soleil.

Mots clés : Films minces, SnO₂, ZnO, NiO, Sol-Gel, Nanoparticules, Photocatalytique, co-dopage, manganèse et Zinc.

Abstract

In this thesis, we began by studying the effect of increasing the number of layers of the following oxides: SnO₂, ZnO, and NiO. Analysis of the crystalline structure using X-ray diffraction (XRD) technique highlighted three diffraction peaks (110), (101), and (211) characteristic of the monodomain phase of SnO₂, with their intensity and density increasing with the number of layers. As for NiO and ZnO, the peaks were not clear in XRD analysis, and infrared analysis (IR) confirmed the results, showing bonds between the constituent lattices of the oxides, with similar spectra. Optical characterization of the samples revealed that the produced layers exhibit excellent optical quality and are characterized by a decrease in transmittance from 93% to 78% for SnO₂ with an increase in the number of layers, while the opposite is true for NiO and ZnO, where transmittance increased from 80% to 90%. This confirms the bandgap energy (E_g) of SnO₂ at 1.4 eV, varying between 3.8 eV and 3.9 eV according to the results. Based on these findings, SnO₂ was selected to be doped with (Ni, Zn) at percentages of 5%, 10%, and 15%.

X-ray diffraction (XRD) results showed no change in the predominant direction, with the appearance of the peak corresponding to the crystalline planes (100) of ZnO and (200) of NiO, with increased intensity upon doping at 10%, consistent with observations from scanning electron microscopy (SEM), showing that the layers have a smooth and porous surface. IR results confirmed the presence of SnO₂ as a crystalline phase.

In terms of transmittance, the best value was 93% for pure SnO₂, and the doping effect resulted in a reduction of the optical band gap from 4.1 to 3.57 eV. As for the electrical properties represented by the Hall effect, they showed that the layers of SnO₂, whether pure or doped, are n-type semiconductors.

Regarding the UV sensitivity of the samples, excellent photosensitivity and response were obtained for the pure SnO₂ sample based on photodetection, where the photocurrent increased to a maximum in the presence of UV compared to other doped samples. The superiority of the photocurrent over the dark current indicates that the UV sensitivity of the samples in this study can be exploited in UV detectors.

Finally, the expired and co-doped (Mn, Zn) NiO powders exhibited superior photocatalytic performance compared to pure NiO nanoparticles. Specifically, the sample enriched with 25% MZNO achieved a better result, degrading 100% of OR-II within 20 minutes under sunlight.

Keywords: thin films, SnO₂, ZnO, NiO, sol-gel, photodécteur UV, Nanoparticl, photocatalytic, co-doping, manganese, and Zinc.

ملخص

في هذه الدراسة، بدأنا بدراسة تأثير زيادة عدد الطبقات المتعلقة بالأكاسيد التالية: NiO ، ZnO ، SnO_2 و NiO قمنا بتحليل التركيب البلوري باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية XRD، ورصدنا ثلاثة قمم حيود (110) و (101) و (211) مميزة للطور الأحادي لـ SnO_2 . لاحظنا زيادة في شدة وكثافة هذه القمم مع زيادة عدد الطبقات. أما بالنسبة لـ NiO و ZnO ، فلم تكن القمم واضحة في التحليل بواسطة XRD، وتؤكد التحليل بالأشعة تحت الحمراء IR من النتائج، حيث ظهرت الروابط بين الدرات المكونة للأكاسيد، وتشابهت جميع الأطياف. وكشف التوصيف البصري للعينات أن الطبقات المنتجة ذات جودة بصرية ممتازة وتتميز بتناقص النفاذية من 93% إلى 78% بالنسبة لـ SnO_2 بزيادة عدد الطبقات، والعكس صحيح لـ NiO و ZnO حيث زادت نفاذيتها من 80% إلى 90%. وهذا يؤكد زيادة الطاقة البصرية E_g بالنسبة لـ SnO_2 من قيمة 3.97 eV إلى 4.1 eV. بناءً على هذه النتائج، تم اختيار SnO_2 لتطعيمه بـ (Ni، Zn) بنسب 5% - 10% - 15%. أظهرت نتائج DRX عدم وجود أي تغيير في الاتجاه السائد وظهور الذروة المقابلة للمستويات البلورية (100) من ZnO و (200) من NiO ، وتزداد كثافتها عند التشويب بنسبة 10%، مما يتفق مع ما ظهر في المجهر الإلكتروني MEB الذي أظهر أن الطبقات لها سطح أملس ومسامي. وتؤكد نتائج IR وجود SnO_2 كمرحلة بلورية. بالنسبة للنفاذية، كانت أفضل قيمة 93% خاصة بـ SnO_2 النقي، وأظهر تأثير التشويب في تقليل الفجوة البصرية من 4.1 eV إلى 3.57 eV أما الخصائص الكهربائية الممثلة بتأثير هال، فأظهرت أن الطبقات النقية والمشوبة لـ SnO_2 هي أنصاف نواقل من النوع n.

بالنسبة لحساسية الأشعة فوق البنفسجية للعينات، تم الحصول على حساسية ضوئية ممتازة واستجابة للعينات النقية لـ SnO_2 استنادًا إلى الكشف الضوئي، حيث زاد الفوتوتيار إلى الحد الأقصى في وجود الأشعة فوق البنفسجية مقارنة بالعينات المخدرة الأخرى. يشير تفوق الفوتوتيار على التيار المظلم إلى أن حساسية الأشعة فوق البنفسجية للعينات في هذه الدراسة يمكن استغلالها في أجهزة الكشف عن الأشعة فوق البنفسجية.

أخيرًا، أظهرت مساحيق نيكيل أكسيد (NiO) المنتهية الصلاحية والمشاركة في التشويب بالمنجنيز والزنك (Mn, Zn) أداءً فوتوكاتاليتيًا متفوقًا مقارنة بالنانوجسيمات النقية لنيكل أكسيد. على وجه الخصوص، حققت العينة المخصبة بنسبة 25% من MZNO نتيجة أفضل، حيث تحللت 100% من مركب OR-II خلال 20 دقيقة تحت أشعة الشمس.

الكلمات المفتاحية: أفلام رقيقة، NiO ، ZnO ، SnO_2 ، صول جال، الجزيئات النانوية، الفوتوكاتاليتية، التشويب المشترك، المنجنيز، والزنك.