



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE
ET POPULAIRE.

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT
SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE.

UNIVERSITE A. LAGHROUR – KHENCHELA -
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE.
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE.



N° de série :.....

Mémoire de fin d'études

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

Filière : physique

Spécialité : physique des matériaux

Etude d'oxydes fonctionnels en couches minces.

Réalisé par :

- ZEROUALI Madiha
- HAKEM Chaima

Membres de jury :

- Président Dr. KHEMISSI Saad Eddine
- Examineur Dr. BENSOUISSI Fayçal

Dirigé par :

Dr. IAICHE Sabrina

Présenté le : 15 / 09 /2020

Dédicace

On dédie ce mémoire :

À nos très chers parents

*Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut
Tous les mots ne sauraient exprimer
La gratitude, L'amour, le respect, la reconnaissance.*

À nos sœurs et frères « Mouataze , Mohamed » .

À nos amis.

Remerciements

Premièrement nous remercions ALLAH le tout puissant de nous avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser notre mémoire.

Un grand merci à notre Encadreur de mémoire **Madame Sabrina IAICHE** *Enseignante* à l'Université Abbes LAGHROUR de Khenchela, pour nous avoir accueillies, puis pour nous avoir guidées et bénéficié de ses compétences scientifiques.

On tient à remercier **Monsieur KHEMISSI Saad Eddine** *Enseignant* à l'Université Abbes LAGHROUR de Khenchela pour présider ce travail et de juger ce travail.

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

On remercie également Monsieur « **Remache Rachid** », Directeur laboratoire des matériaux électromécaniques de l'Université Larbi Ben M'HIDI d'Oum El Bouaghi, pour son aide.

Enfin, on remercie chaleureusement nos familles pour leurs appuis, leurs patiences et leurs soutiens.

Liste des symboles

Symbole	Nom	Unité
ρ	Résistivité.	($\Omega \cdot \text{cm}$)
N	Concentration des électrons.	(cm^{-3})
E_g	Energie de gap.	eV
T	Température.	$^{\circ}\text{C}$
θ	Moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur.	$^{\circ}$
λ	Longueur d'onde.	nm
D	Taille des grains.	\AA
β	Largeur a mis hauteur.	rad
α	Coefficient d'absorption.	cm^{-1}
E	Epaisseur de la couche déposée.	cm
$h\nu$	Energie d'un photon.	eV
h	Constante de Planck.	J·s
C	Vitesse de la lumière dans le vide.	m/s

Liste d'abréviations

Indice	Abréviation
ZnO	Oxyde de zinc.
CVD	Procédés chimiques de dépôt.
Zn	Zinc.
O	Oxygène.
PLD	Dépôt par ablation laser pulsé.
TCO	Oxydes transparents conducteurs.
Ag	Argent.
Mg	Magnésium.
SnO₂	Oxyde d'étain.
WO₃	Trioxyde de tungstène.
Si	Silicium.
ZnSnO₃	Stannate de zinc.
eV	Electron volt.

Liste des symboles et d'abréviation

DRX	Diffraction des rayons X.
UV-visibles	Ultra-violet visible.
α_{verre}	Coefficient de dilatation thermique de verre.
α_{zno}	Coefficient de dilatation thermique de ZnO.
$(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Acétate de zinc.
Z	Numéro atomique.
η	Rendement.
\AA	Angstrom.
C	Contrainte interne.
T_{hkl}	Coefficient de texture de la raie (hl).
I_{hkl}	Intensité de la raie (hl).
I_{0hkl}	Intensité de référence de la raie (hl).
N	Nombre de pics considérés.
I_0	Intensité de la lumière incidente.
I	Intensité lumineuse transmise.
K	Coefficient d'extinction.
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
JCPDS	Joint commette on Powder diffraction standards
BM	Bleu de méthylène
C	Concentration après irradiation en minute.
C₀	Concentration initiale du BM

Liste des figures

Liste des figures de chapitre I		
La figure	Titre	Page
Figure I.1.	Illustration d'une couche mince déposée sur un substrat	05
Figure I.2.	Schéma de la fabrication des plaquettes de couches minces et des Nanostructures de ZnO	06
Figure I.3.	Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) hexagonale Wurtzite, (b) zinc blende, (c). Rocksalt cubique	087
Figure I.4.	Représentation schématique de la structure cristallographique (a) blende de zinc et (b) Wurtzite. Les séquences d'empilement de couches atomiques sont mises en évidence en (c) et (d) : ABCABC en blende de zinc et ABAB en Wurtzite	09
Figure I.5.	Structure cristallographique du ZnO (Wurtzite)	10
Figure I.6.	structure de bandes de ZnO (Wurtzite)	11
Figure I.7.	Illustration bidimensionnelle schématique d'une maille piézoélectrique de ZnO (A) : au repos, (B) : sous contraintes	14
Figure I.8.	(a) Différents type de défauts ponctuels, (b) Diagramme de bande d'énergie des niveaux d'énergie des défauts	16
Figure I.9.	Représentation synoptique d'un transducteur	17
Figure I.10.	Principe d'un capteur de gaz	18
Figure I.11.	Schéma montrant le temps de réponse d'un capteur	20
Figure I.12.	Diagramme d'énergie pour ZnO-x avec l'oxygène adsorbé chargé négativement	21
Figure I.13.	Modèle de barrière de potentiel aux joints de grains (a) gaz réducteurs et(b) gaz oxydants	22
Figure I.14.	Schéma illustrant des processus majeurs se produisant lors de l'excitation d'un semi-conducteur par une énergie $h\nu > E_{BG}$. La paire e^-/h^+ créée peut : (a) se recombiner au cœur de la particule ou (b) à la surface, (c) réduire les molécules 'A' adsorbées à la surface ou(d) les oxyder	24
Figure I.15.	Schéma montrant la génération d'espèces oxydantes en photo catalyse	25
Figure I.16.	Evolution du nombre de publication traitant: ZnO, In ₂ O ₃ , SnO ₂ depuis 1970 jusqu'à 2008. (Recherche effectuée sur la base de	27

	données Scopus)	
Figure I.17.	Flacon de bleu de méthylène.	28
Figure I.18.	Mécanisme de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène dans l'eau	29
Figure I.19.	Structures cristallines de (a) MgO (cubique), (b) ZnO (hexagonal) et (c) $Mg_xZn_{1-x}O$ (Hexagonal) produites par substitution de Zn^{+2} par Mg^{+2}	30
Figure I.20.	Diagramme schématique montrant la structure cristalline de ZnO et de ZnO dopé au Mg	31
Figure I.21.	Schéma présentant ZnO dopé à l'Ag	32
Figure I.22.	Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile)	33
Figure I.23.	Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite $ZnSnO_3$	34
Liste des figures de chapitre II		
Figure II.1.	Technique de dépôt des couches minces	43
Figure II.2.	Représentation schématique du procédé de déposition de spray pyrolyse	45
Figure II.3.	Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température de substrat	46
Figure II.4.	Mécanismes de la Croissance de la couche	47
Figure II.5.	Bain ultrasonique	49
Figure II.6.	L'acétate de zinc	50
Figure II.7.	Dispositif de dépôt des couches minces par spray pyrolyse ultrasonique	51
Figure II.8.	Principe de la loi de Bragg	54
Figure II.9.	Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X	57
Figure II.10.	Diffractomètre du type BRUKER-AXS type D8	58
Figure II.11.	Principe de fonctionnement de la spectroscopie UV-visible-NIR	58
Figure II.12.	Spectrophotomètre de type SpectroScan 80D	59
Figure II.13.	Spectromètre à transformée de Fourier, FTIR – Perkin Elmer	62
Liste des figures de chapitre III		
Figure III.1.	Spectre de diffraction des rayons X du film ZnO non dopé	67
Figure III.2.	Spectre de diffraction des rayons X du film ZnO dopé 1% Ag	68
Figure III.3.	Diffractogramme des rayons X du film ZnO dopé 3% Ag	69
Figure III.4.	Diffractogramme des rayons X du film ZnO dopé 6% Ag	70
Figure III.5.	Diffractogramme des rayons X du film ZnO dopé 9% Ag	71

Figure III.6.	Spectre DRX du film ZnO dopé 6% Ag/FTO	72
Figure III.7.	Graphique de la largeur à mi-hauteur FWHM et la taille des cristallites en fonction du dopage	73
Figure III.8.	Spectre de diffraction des rayons X du film de ZnO/Si non dopé	75
Figure III.9.	Spectre de diffraction des rayons X du film de ZnO/Si dopé à 2% Mg	76
Figure III.10.	Spectre DRX du film de ZnO/Si dopé à 5% Mg	77
Figure III.11.	Spectre DRX du film de ZnO/Si dopé à 7% Mg	77
Figure III.12.	Superposition des spectres DRX de ZnO : Mg/Si	78
Figure III.13.	Graphique de la FWHM et D en fonction du dopage de Zn : Mg	79
Figure III.14.	Superposition des spectres DRX des couches minces du système Zn-Sn-O	80
Figure III.15.	Superposition des spectres FTIR des films du système Zn-Sn-O	81
Figure III.16.	Evolution des spectres d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène (BM) en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en présence des couches de rapport molaire (a) : 0.8125 soit de l'oxyde SnO ₂ , (b) : 1.0625 soit du système d'oxydes SnO ₂ /ZnSnO ₃ , (c) : 1.3125 soit de l'oxyde ZnSnO ₃ et (d) : 1.5 soit du mélange d'oxydes ZnSnO ₃ /ZnO/SnO ₂	83
Figure III.17.	Tracés de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation en présence des couches de rapport molaire différents, (a) : 0.8125, (b) : 1.0625, (c) : 1.3125 et (d) : 1.5. C_0 est la concentration initiale du BM et C est la concentration après irradiation en minute	85
Figure III.18.	Normalisation du taux de la dégradation du BM en fonction du temps d'irradiation par les différents oxydes	86
Figure III.19.	Les solutions du BM traitées en fonction du temps d'irradiation par les différents oxydes	87
Figure III. 20.	Spectres de transmission des couches minces du système Zn-Sn-O	88
Figure III. 21.	Superposition des courbes de transmission théorique et expérimentale de la couche déposée avec le rapport molaire de 1.3125	89

Liste des tableaux

Le Tableau	Titre	Page
Liste des tableaux de chapitre I		
Tableau I.1.	Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO	08
Tableau I.2.	Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO	09
Tableau I.3.	Propriétés électriques du ZnO	11
Tableau I.4.	Propriétés optiques de ZnO	12
Tableau I.5.	Caractéristiques des matériaux sensibles utilisés pour les capteurs de gaz	18
Tableau I.6.	Positions des bandes de différents semi-conducteurs	27
Tableau I.7.	Caractéristiques du bleu de méthylène	28
Liste des tableaux de chapitre III		
Tableau III.1.	Différents paramètres structuraux et taille des cristallites de ZnO pur est dopé par l'Ag	73
Tableau III.2.	Paramètres de maille et contraintes du ZnO : Ag	75
Tableau III.3.	Différents paramètres structuraux et taille des cristallites de ZnO non dopé et dopé Mg à partir de la DRX	79
Tableau III.4.	Paramètres de maille et contraintes du ZnO : Mg	81
Tableau III.5.	Constantes de vitesse dégradation obtenues à partir du modèle de premier ordre	85
Tableaux III.6.	Valeurs des taux de dégradation du BM sous UV	87

Table de matières

Introduction générale	01
Index des références bibliographiques	04
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1. Notions sur les couches minces	05
I.2. Oxydes transparents et conducteurs	05
I.3. Oxyde de zinc	06
I.3.1. Avantages principaux de ZnO	07
I.3.2. Propriétés de L'oxyde de zinc	07
I.3.2.1. Propriétés cristallographiques	07
I.3.2.2. Propriétés électriques et bandes énergétiques	10
I.3.2.3. Propriétés optiques et luminescences	12
I.3.2.4. Propriétés chimiques et catalytiques	13
I.3.2.5. Propriétés piézoélectriques	14
I.3.3. Utilisation de l'oxyde de zinc	14
I.3.3.1. Utilisation de poudres de ZnO	14
I.3.3.2. Utilisation en couche mince	15
I.4. Différents types de défauts dans le ZnO	15
I.5. Capteurs de gaz	17
I.5.1. Oxydes métalliques	17
I.5.2. Principe de fonctionnement	18
I.5.3. Principales caractéristiques d'un capteur	19
I.5.4. Mécanismes de Conduction des Capteurs de gaz	20
I.6. Photo catalyseurs	22
I.6.1. Avantages de la photo catalyse	23
I.6.2. Facteurs influençant la photo catalyse hétérogène	23
I.6.3. Mécanisme de la catalyse des semi-conducteurs	23
I.6.4. Principe de la photo catalyse	24
I.6.5. Choix des matériaux semi-conducteurs	26

I.6.6. Colorant le bleu de méthylène	28
I.7. Dopage du ZnO	29
I.7.1. Dopage de ZnO par l'élément Mg	30
I.7.2. Dopage de ZnO par l'élément Ag	31
I.7.3. Propriétés de SnO ₂	33
I.7.4. Propriétés de ZnSnO ₃	34
Index des références bibliographiques	36
 Chapitre II : techniques expérimentales de dépôts et de caractérisation	
II.1. Méthodes de dépôt de couches minces de ZnO	43
II.2. Choix d'une technique de dépôts	44
II.3. Spray pyrolyse	44
II.3.1. Pulvérisation	45
II.3.2. Pyrolyse	45
II.4. Principe de Spray pyrolyse	46
II.5. Mécanismes de la formation de la couche	47
II.5.1. Nucléation	47
II.5.2. Croissance	47
II.6. Procédure expérimentale	47
II.6.1. Choix du substrat de dépôt	48
II.6.1.1. Substrats en verre (solide glass)	48
II.6.1.2. Substrats en silicium monocristallin	48
II.6.2. Choix de la température du substrat	48
II.6.3. Nettoyage des substrats	49
II.6.4. Préparation d'une solution	50
II.7. Dispositif expérimental	51
II.8. Diffraction des rayons X	52
II.8.1. Production des RX	52
II.7.2. Détection des rayons X	53

II.8.2.1. Écrans fluorescents	53
II.8.2.2. Films photographiques	53
II.8.3. Spectromètre à rayons X	53
II.8.3.1. Détermination de la taille des grains	54
II.8.3.2. Détermination de paramètre de maille	55
II.8.3.3. Contraintes	56
II.8.3.4. Coefficient de texturation	57
II.8.4. Description du montage expérimental et diffractomètre utilisés	57
II.9. Spectroscopie UV-visible-NIR	58
II.9.1. Détermination des coefficients d'absorption et d'extinction	59
II.9.2. Détermination du gap optique	60
II.9.3. Energie de queue d'Urbach	61
II.10. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	61
II.10.1. Principe	62
II.10.2. Elaboration des pastilles	63
Index des références bibliographiques	64
 Chapitre III : Résultats et interprétation	
III.1. ZnO : Ag - Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)	67
III.1.1. ZnO non dopé	67
III.1.2. ZnO dopé 1% Ag	67
III.1.3. ZnO dopé 3% Ag	67
III.1.4. ZnO dopé 6% Ag	69
III.1.5. ZnO dopé 9% Ag	70
III.1.6. ZnO dopé 6% Ag/FTO	71
III.1.7. Taille des gains	72
III.1.8. Paramètres des mailles et contraintes	74
III.2. ZnO : Mg - Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)	75
III.2.1. ZnO non dopé	75

Table de matières

III.2.2. ZnO dopé 2% Mg	76
III.2.3. ZnO dopé 5% Mg	77
III.2.4. ZnO dopé 7% Mg	77
III.2.5. Taille des grains	78
III.2.6. Paramètres des mailles et contraintes	79
III.3. Système Zn-Sn-O	80
III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X	80
III.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	81
III.3.3. Dégradation photo catalytique et optimisation des différents oxydes de catalyseur	82
III.3.3.1. Evolution du spectre UV-Visible en fonction du temps d'irradiation	82
III.3.3.2. Cinétique de la dégradation photo catalytique	84
III.3.3.3. Taux de dégradation et efficacité de la photo catalyseurs	86
III.3.4. Analyse de transmittance par spectrométrie UV-Visible	88
Index des références bibliographiques	90
Conclusion générale	93
Annexes	95

Introduction générale

La recherche scientifique et le développement industriel ont ouvert les voies de la miniaturisation menant à la naissance des disciplines de la nanoscience et de la nanotechnologie. Ceci a suscité le développement des nanomatériaux et des différentes techniques de leur élaboration [1].

Au cours de ces dernières années, de nombreuses études sont consacrées aux nanomatériaux qui sont utilisées dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme et leurs applications en tant que capteurs [1]. Ces derniers ont montré que l'adsorption d'un gaz à la surface de certains oxydes métalliques pouvait entraîner des variations réversibles et appréciables de la résistance électrique du matériau [2]. Les études sur l'oxyde de zinc (ZnO) qui est un semi-conducteur II – VI, ont prouvé qu'il est un matériau excellent pour la détection de plusieurs gaz toxiques comme NO₂, CH₄, CO et d'autres polluants gazeux [3]. Bien que les premiers capteurs soient constitués de ZnO grâce à leurs propriétés très intéressantes, large bande interdite directe de 3,3 eV à température ambiante [4,5], haute résistivité et la forte diffusion et absorption des rayonnements ultraviolets. C'est également un matériau très répandu sur terre, sa non toxicité fait de lui un produit facilement utilisable sans la moindre nuisance ou risque biologique [2]. ZnO présente la double propriété de conductivité électrique et transparence dans le domaine du visible [6]. L'oxyde de zinc est actuellement l'un des matériaux les plus étudiés grâce à son vaste potentiel d'applications.

Les capteurs de gaz font l'objet de recherches intenses depuis de nombreuses années. Parmi les différents types de capteurs envisagés, les capteurs à base de semi-conducteur occupent une place de choix car ils présentent des caractéristiques tout à fait intéressantes ; sensibilité élevée, faible coût et petite taille, à la suite de ces travaux, les voies de recherche se sont multipliées et une quinzaine d'années plus tard les premiers capteurs à partir d'un semi-conducteur (ZnO) ont été commercialisés [2].

L'objectif de ce travail est d'élaborer des structures monophasées d'oxyde de zinc en films minces non dopés et dopés par l'argent (Ag) avec des différents pourcentages 1%, 3%, 6% et 9% déposés sur le silicium et sur un substrat de verre conducteur qui est l'oxyde d'étain dopé fluorine SnO₂: F et le magnésium (Mg) avec des taux de dopages de 2%, 5% et 7% déposés sur le silicium par la méthode de spray pyrolyse ultrasonique, elle stannate de zinc ZnSnO₃ déposé sur le verre. Ensuite

procéder à la caractérisation de leurs propriétés structurales et optiques. Et au final, réaliser une application sur les films synthétisés comme catalyseur pour la dégradation de bleu de méthylène et investiguer un aspect de leurs propriétés fonctionnelles.

Comme les couches minces de ZnO et leur système ont été l'objet d'un domaine de recherche actif dans la filière de photo catalyse, le problème de cette recherche est de réaliser expérimentalement des couches photo catalytiques pour une exploitation dans le domaine des procédés de dégradation du colorant de bleu de méthylène.

La protection de notre environnement, plus particulière pour la gestion de l'eau et l'air, la photo catalyse est de nos jours la technique verte par excellence. Ce processus s'insère au cœur de multiples applications industrielles tel que : le traitement de l'air et l'eau, les matériaux autonettoyants, la destruction de micro-organismes [7]. Le ZnO est le semi-conducteur le plus actif pour la dégradation de polluants, car il présente de nombreux avantages, il est stable, il favorise la photo dégradation d'une large gamme de polluants à température ambiante, l'utilisation d'additifs n'est pas nécessaire [8]. D'autres oxydes métalliques à base de zinc et d'étain sont susceptibles de remplir la fonction de dégradation des différents polluants organiques et inorganiques toxiques et d'être des bonnes photos catalyseurs tels que l'oxyde d'étain SnO₂, le stannate de zinc ZnSnO₃ ... etc. L'étude du système Zn-Sn-O et des différents oxydes formés (ZTO) suite au contrôle du rapport molaire entre les précurseurs de zinc et d'étain employés au cours de l'élaboration des couches minces ainsi que l'application de certains systèmes ZTO comme photo catalyseurs du bleu de méthylène ont été également investigués en deuxième partie dans notre travail de master.

Le mémoire est réparti en trois chapitres :

Le premier chapitre consacre la plus grande partie à une bibliographie sur l'oxyde de zinc ainsi que ses propriétés structurales, optiques, électriques, catalytiques et ses applications. Un rappel sur le principe de la détection de gaz par un oxyde métallique ainsi que le principe de photo catalyse.

Le deuxième chapitre décrit en détails la procédure expérimentale lors de notre travail de master ; essentiellement une description de la méthode de synthèse des films ZnO, SnO₂ et ZnSnO₃ par spray pyrolyse et les techniques de caractérisation utilisées. Les couches minces ont été étudié par la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-Visible en mode transmittance et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en définissant le principe de base de leur fonctionnement.

Le troisième chapitre est dédié à la présentation et la discussion des résultats de l'étude des films obtenus par les différentes techniques de caractérisation : structurale par la DRX, physico-chimique par FTIR et optique par l'UV-Visible. La réalisation des essais de photo catalyse comme une application utilisant sur le système Zn-Sn-O et ses oxydes pour la dégradation du colorant - bleu de méthylène sous irradiation UV sera investiguée.

Le manuscrit de mémoire se termine par une conclusion générale dans laquelle nous avons synthétisé l'essentiel des résultats obtenus ainsi que l'importance et les perspectives qui peuvent être attendues de ce travail de mémoire.

Index des références bibliographiques

- [1] T. Brouri « Elaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nano fils de ZnO ».Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2011, page 09.
- [2] S.Ghanem «Elaboration et caractérisation des matériaux en couches minces d'oxydes de zinc pour applications capteurs». Thèse de doctorat en Science, Université de Constantine, 2015, page 1, 29.
- [3] O.Ouchoul « Capteur de gaz à nanostructure ». Mémoire de magister, Université d'Oran, 2012, page 1.
- [4] W.Magnus « Zinc oxide nanostructures advances and applications » .1^{ère} édition, Pan Stanford, USA, 2014 , page 02.
- [5] H. Mathieu « physique des semi-conducteurs et des composantes électriques ».6^{ème}édition .Masson, Paris,2009, page 31.
- [6] B. Satishchandra, V. Thirumalai and G. Mark, « Functional Metal Oxides ». 1^{ère} edition, Singapore, Germany ,2013, page163.
- [7] M. S. Mahboub, « Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5-\delta}$ ($\delta = 0, 0,5$) ». Thèse de doctorat, Université Constantine. 2012, page1.
- [8] L. Y-Cherif, « Conception d'un réacteur photo catalytique en vue de la dégradation de polluants organiques en phase aqueuse ». Mémoire de magister, Université Bejaia.,2010 , page 2, 10.

Chapitre I :
Etude bibliographique

I.1. Notions sur les couches minces

Avant de citer quelques généralités sur les oxydes fonctionnels sous forme des couches minces, particulièrement l'oxyde de zinc et ses applications. Nous rappelons d'abord en premier lieu, qu'une couche mince est une matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques "mm" (typiquement ce sont des couches de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur) [1]. 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 de l'état massif. Par exemple la réflexion optique ou l'adsorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique [2].

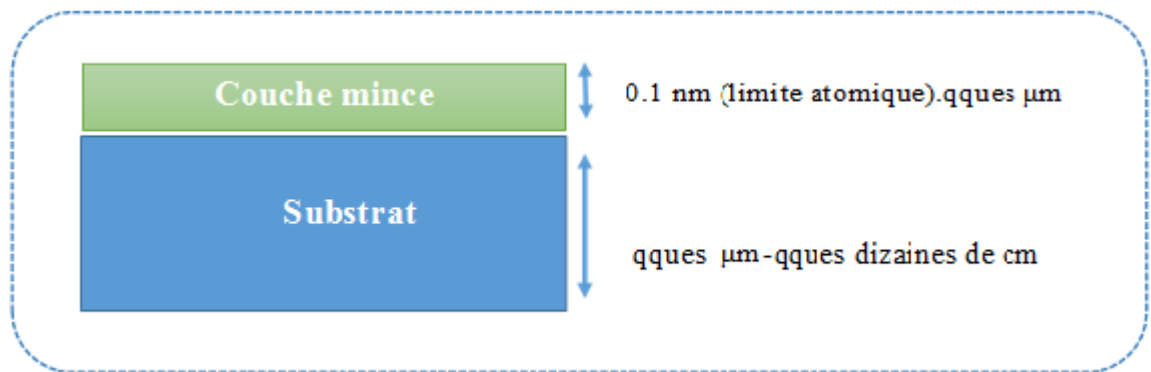


Figure I.1. Illustration d'une couche mince déposée sur un substrat

I.2. Oxydes transparents et conducteurs

Les oxydes transparents et conducteurs (Transparent Conductive Oxide : TCO) sont des matériaux prometteurs dans de nombreux domaines. Depuis la découverte de la double propriété de conductivité électrique et transparence dans le domaine du visible [3], Les Tacos sont des matériaux présentant des applications multiples. Citons les principales ; à savoir les cellules photovoltaïques, les écrans plats, les écrans tactiles, ou l'électronique transparente. Le matériau est sous forme de couche mince. Différentes propriétés pourront être privilégiées selon le choix du matériau en fonction des applications visées et des techniques d'élaboration [4].

Le besoin de dispositifs optoélectroniques à bas coût et à haute performance à pousser au développement des canapés minces d'oxydes conducteurs transparents avec des propriétés optiques et électriques améliorées. Jusqu'à nos jours, un grand nombre d'oxydes conducteurs transparents tels que l'ITO, SnO_2 , In_2O_3 et ZnO ont été déjà étudié. Récemment, l'oxyde de zinc pur ou dopé a fait l'objet d'énormes travaux grâce à ses multiples propriétés et surtout grâce à l'abondance et la non toxicité de l'ensemble Zn [5].

Le choix de ce matériau a été conduit par les propriétés intéressantes telles que la conductivité électrique et l'énergie optique qui peuvent être modifiées respectivement par un alliage ou un dopage avec des matériaux appropriés. Il peut être utilisé dans plusieurs applications entrant dans différents domaines tel que les cellules solaires à couche mince, les guides d'ondes optiques, diodes électroluminescentes, etc. D'ailleurs, ZnO est un matériau important pour les capteurs de gaz à semi-conducteur et photo catalyseurs. Ce modeste travail, est en partie une contribution à la simple synthèse et étude des couches minces d'oxyde ZnO [6].

I.3. Oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (ZnO), se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. Il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools. Sa température de fusion est supérieure à 2250 K, sa densité est de 5675 gm^{-3} , son enthalpie de formation est de $6.5.10^5 \text{ J.mol}^{-1}$ et son module de cisaillement est égal à 44 GPa [6].

L'oxyde de zinc existe, comme on vient de le voir, sous deux formes : couche mince et nanoparticule, comme schématise dans la (figure I.2) lui permettant de posséder des propriétés très intéressantes.

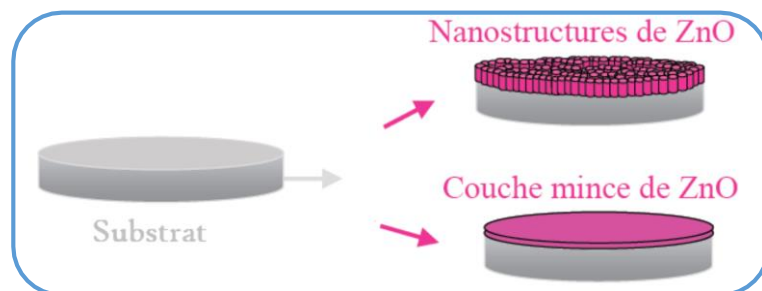


Figure I .2. Schéma de la fabrication des plaquettes de couches minces et des nanostructures de ZnO [6]

L'oxyde de zinc présente un ensemble d'avantages et des propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications.

I.3.1. Avantages principaux de ZnO [7, 8]

- ✓ Effet piézoélectrique élevé (parmi le plus haut de tous les semi-conducteurs).
- ✓ Conductivité thermique élevée.
- ✓ Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350 nm.
- ✓ Module de cisaillement très grand ~ 45.5 GPa.
- ✓ La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs.
- ✓ Un semi-conducteur de large gap par conséquent transparent.
- ✓ Très abondants sur terre et non toxiques, c'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production.

I.3.2. Propriétés de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications.

I.3.2.1. Propriétés cristallographiques

Du point de vue cristallographique, ZnO est un composé d'origine naturelle comme la zincite [9]. Il cristallise suivant les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes ; Wurtzite hexagonal (B4), Zinc blende (B3) et la structure NaCl (B1).

Dans les conditions ordinaires de température et de pression les films de l'oxyde de zinc sont principalement connus sous le nom de structure Wurtzite (figure I.3.a) [8]. Les ions d'oxygène O^{-2} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, où les ions de Zinc Zn^{+2} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène. La structure est constituée d'un empilement de type AB.AB.AB... (figure I.4.b.). La maille élémentaire comprend deux cotés $a = b$ séparés par un angle de 120° . L'axe c est perpendiculaire au plan de a et b . Les coordonnées du premier atome de la base sont $(0, 0, 0)$, et celles du deuxième atome sont $(2/3, 1/3, 1/2)$ [9]. Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre [10], voir (figure I.5).

La structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubiques (figure I.3.b), la structure Rocksalt (NaCl) est obtenue

lorsqu'une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Wurtzite (figure I.3.c) [8].

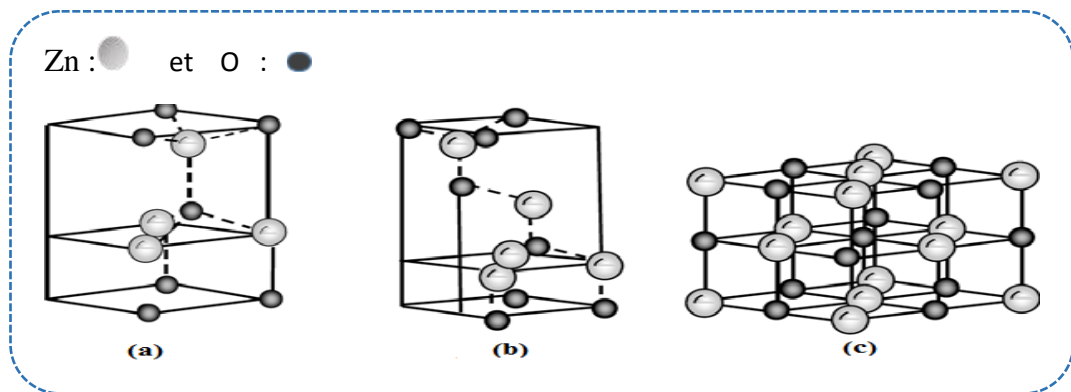


Figure I.3. Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) hexagonale Wurtzite, (b) zinc blende et (c) Rocksalt cubique [8]

La comparaison des paramètres de maille de la structure cristalline du ZnO entre Wurtzite et cubique est donnée dans le Tableau I.1, ainsi que sa masse volumique ρ .

	Structure Wurtzite	Structure cubique
Paramètre de réseau (Å)	a=3.24 c=5.20	a=4.28
Coordination (Z) (Å)	2	4
Densité ρ (g/cm³)	5.6	6.9
Groupe spatial	P63mc	Fm3m
Condition d'apparition (k bar)	Pression atmosphérique	Haute pression $p \geq 100$

Tableau I.1. Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO [11]

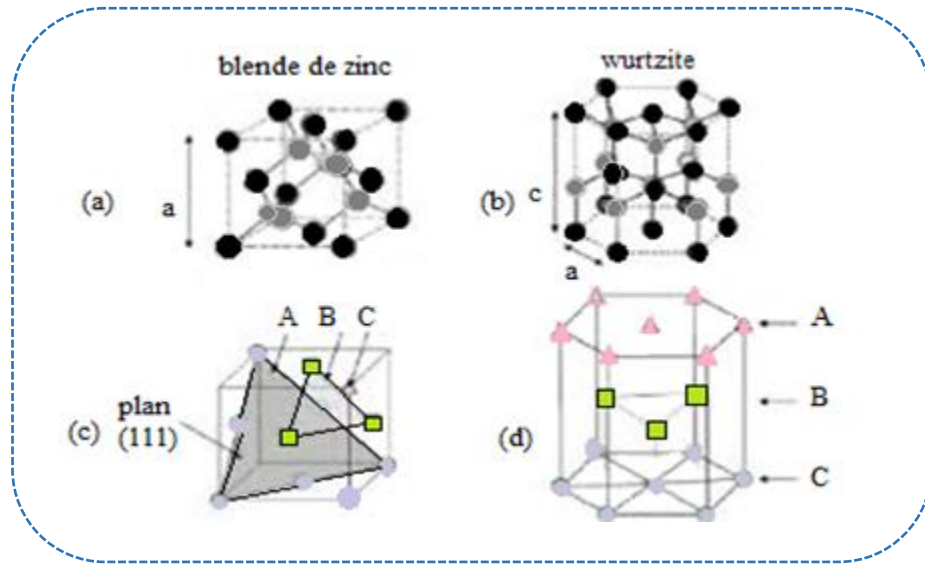


Figure I.4. Représentation schématique de la structure cristallographique (a) blende de zinc et (b) Wurtzite. Les séquences d'empilement de couches atomiques sont mises en évidence en (c) et (d) : ABCABC en blende de zinc et ABAB en Wurtzite [10]

Réseau		Hexagonale Wurtzite	
Paramètres de maille		$a = 3,2499 \text{ \AA}$, $c/a = 1,6019$, $c = 5,2060 \text{ \AA}$ [11].	
Distance entre O^{-2} et ZnO^{+2} , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c, $d = 1,96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres $d = 1,98 \text{ \AA}$	
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	$Zn \text{ neutre} = 1,31 \text{ \AA}$	$O \text{ neutre} = 0,66 \text{ \AA}$
	Liaison ionique	$ZnO^{+2} = 0,60 \text{ \AA}$ $ZnO^{+2} : 0,70 \text{ \AA}$ $ZnO^{+2} : 0,78 \text{ \AA}$ $ZnO^{+2} : 0,60 \text{ \AA}$	$= 1,38 \text{ \AA}$ $O^{-2} = 1,32 \text{ \AA}$ (Pauling) [4]. $O^{-2} = 1,24 \text{ \AA}$ (Goldsmith) [5]. $O^{-2} = 1,38 \text{ \AA}$ (Shannon) [6].
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$ZnO^{+2} = 0,74 \text{ \AA}$ $O^{-2} = 1,24 \text{ \AA}$ [11]	

Tableau I.2. Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO

Le ZnO présente une forte orientation cristallographique suivant l'axe (002) dépendant souvent de la technique d'élaboration. Cette orientation peut être ajustée à partir de la variation de la concentration du dopant et/ou de la température d'élaboration [12].

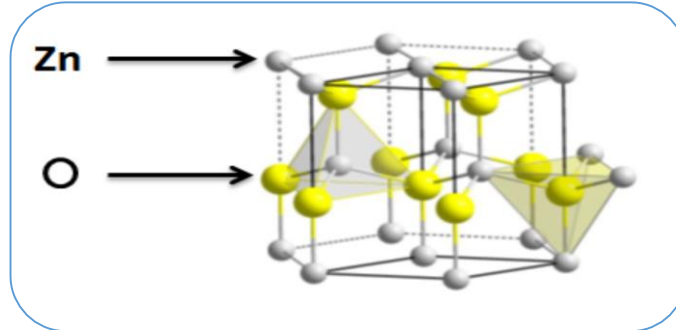
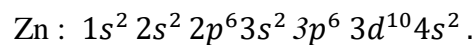
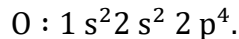


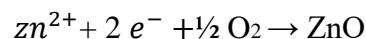
Figure I.5. Structure cristallographique du ZnO Wurtzite [12]

I.3.2.2. Propriétés électriques et bandes énergétiques

Les structures électroniques des éléments de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons. La réaction de formation de ZnO est la suivante :



L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$ à gap direct, ceci est dû au fait que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent sur le même point de l'espace des k (k étant le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin) [13].

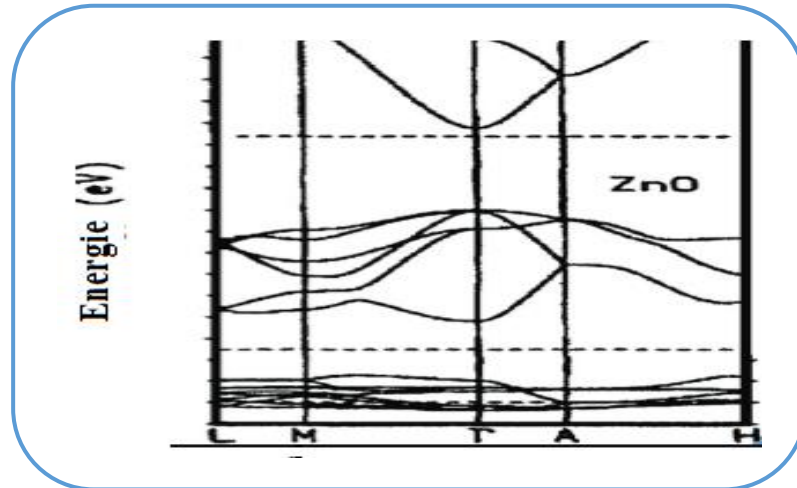


Figure I.6. Structure de bandes de ZnO (Wurtzite) [14]

ZnO présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage. En pratique, on obtient uniquement par dopage un semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} d'atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω.cm) et permet d'améliorer la conductivité électrique de ce matériau [6, 10, 8]. Le tableau I.3 suivant regroupe la résistivité et la concentration des électrons libres des couches ZnO en fonction de la méthode et les conditions de dépôt.

Méthode de Dépôt	Température du substrat (°C)	Type	ρ (Ω.cm)	N (cm ⁻³)
Spray	500	N	1.62×10^{-1}	6.8×10^{15}
	450	N	6.00×10^4	
	350	N	2.70×10^3	
CVD	500	N	3.07×10^{-1}	7.41×10^{15}
	320	N	1.25×10^{-1}	6.4×10^{15}
	140	N	7.31×10^{-4}	
PLD	400	P	3	1.6×10^{17}

Tableau I.3. Propriétés électriques du ZnO [8]

I.3.2.3. Propriétés optiques et luminescentes

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (*transparent conductive oxide*). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence [15], il émet des photons. Ces photons ont généralement une longueur d'onde de l'ordre de 550 nm correspondant à la lumière verte [8]. Le tableau I.4 ci-dessous représente quelques propriétés optiques de ZnO en fonction des conditions d'élaboration.

Méthode de dépôt	Température du substrat (°C)	Epaisseur (nm)	Transmittance %	E_g (eV)
Spray	500	-	80	3.27
	420	210	98	3.31
	350	-	85	3.32
CVD	500	-	100	3.44
	320	460	85	3.28
	140	-	93	3.44
PLD	400	-	99.8	3.17

Tableau I.4. Propriétés optiques de ZnO [8]

I.3.2.4. Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...). Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de Zn(OH)₂. Le processus est basé sur le

déclanchement de la réaction entre NH_3 et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [9].

L'oxyde de zinc a également des propriétés catalytiques, notamment avec des réactions déshydrogénation et d'oxydation. Dans l'eau, il peut agir comme catalyseur photochimique pour des réactions telles que : l'oxydation, de l'oxygène en ozone, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des Phénols. Il peut être utilisé comme capteur chimique des gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [8].

Ce catalyseur, comme la plupart des semi-conducteurs, a plusieurs faiblesses telles que le taux de recombinaison rapide des électrons-trous photo générés et une efficacité photo catalytique faible sous rayonnement solaire. Pour s'affranchir de cette faible efficacité, des recherches intensives sont menées en élargissant la gamme spectrale d'absorption du matériau vers le visible et recueillir ainsi un plus grand nombre de photons [16].

En photo catalyse, le ZnO est le semi-conducteur le plus actif pour la dégradation de polluants, car il présente de nombreux avantages [17].

- ✓ Il est stable, peu onéreux et non toxique
- ✓ C'est la photo catalyseur le plus efficace
- ✓ Favorise la photo dégradation d'une large gamme de polluants à température ambiante
- ✓ L'utilisation d'additifs n'est pas nécessaire
- ✓ Utilise une partie de la lumière solaire

Le dopage du ZnO par des métaux de transition tel que : Ag et Mg augmente l'activité photo-catalytique sous le rayonnement du visible et la détection de plusieurs gaz toxiques à température ambiante, il faut rappeler que l'un des inconvénients dans l'utilisation du ZnO comme capteurs de gaz est son fonctionnement à des températures élevées ($> 400^\circ\text{C}$). L'incorporation des métaux dans la matrice du ZnO décale la bande d'absorption dans la région visible. Ce décalage est dû à la présence des métaux ou des ions métalliques dans la matrice ZnO créant des niveaux d'énergie intermédiaires dans la bande interdite du matériau. Comme tous les catalyseurs, l'efficacité du ZnO dans un système dépend essentiellement de sa méthode de synthèse, de son réseau cristallin, de ses propriétés de surface, de sa nature chimique et du dopage du ZnO (lacunes électroniques, défauts interstitiels, atomes en position interstitielle...) [16].

I.3.2.5. Propriétés piézoélectriques

Les principaux avantages de la structure Wurtzite sont l'absence de centre de symétrie et la polarité des surfaces. De ce fait la surface de ZnO peut être décrite par une alternance de plans composés d'ions O^{2-} et Zn^{2+} le long de l'axe c [6]. Cette piézoélectricité du ZnO tire son origine de sa structure cristalline car les barycentres des charges positives (zinc) et négatives (oxygène) de sa maille élémentaire ne se superposent pas. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition d'un moment dipolaire modulable par l'application d'une contrainte mécanique (effet piézoélectrique direct). L'effet piézoélectrique inverse apparait lorsqu'un champ électrique extérieur est appliqué au cristal, ce qui produit sa déformation (figure I.7). Grâce à ses excellentes propriétés piézoélectriques, le ZnO a un grand intérêt pour différentes applications micro-technologiques [15].

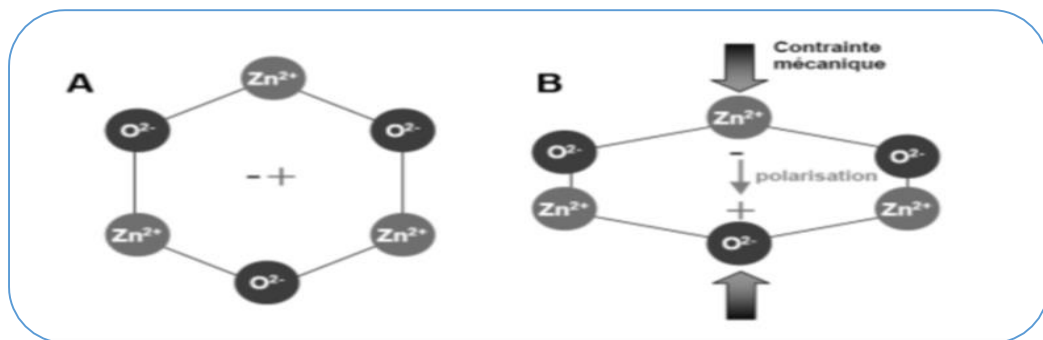


Figure I.7. Illustration bidimensionnelle schématique d'une maille piézoélectrique de ZnO (A) : au repos, (B) : sous contraintes [15]

I.3.3. Utilisation de l'oxyde de zinc

I.3.3.1. Utilisation de poudres de ZnO

Le ZnO permet d'obtenir une meilleure rétention de la couleur, un grand pouvoir couvrant, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements, c'est pour cela qu'il est beaucoup utilisé dans l'industrie de la peinture. L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une quantité de 20 à 30 % ajoutée, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure et ralentit le vieillissement du caoutchouc.

Il rentre également dans l'industrie des céramiques, comme la fabrication de verre et de la porcelaine car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques [13, 16].

I.3.3.2. Utilisation en couche mince

L'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications, grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [13,16]. Il peut être utilisé comme :

- ✓ électrodes transparentes dans des cellules solaires
- ✓ diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage émettant de la lumière.
- ✓ détecteurs mécaniques
- ✓ dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'images
- ✓ comme il peut être utilisé dans des dispositifs à onde acoustique de surface (SAW) ou de volume (BAW)
- ✓ des films de ZnO peuvent servir également de pièges et capteurs chimiques sensibles
- ✓ dans des détecteurs de gaz (H_2S , CO_2 , CH_4)
- ✓ en suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour nombreuses réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène.

Dans notre travail on s'est intéressé juste à l'utilisation de ZnO en couche mince dans l'application de la photo catalyse du colorant tel que le BM est d'éventuel capteur de gaz.

I.4. Différents types de défauts dans le ZnO

Les défauts présents dans le ZnO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants :

- Défauts ponctuels (interstitiels, lacunes et atomes étrangers).
- Défauts linéaires (dislocations et sous joint de grains).
- Défauts plans (macles et joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (phonon) ou électrique (électrons, trous, excitons, ...) [18].

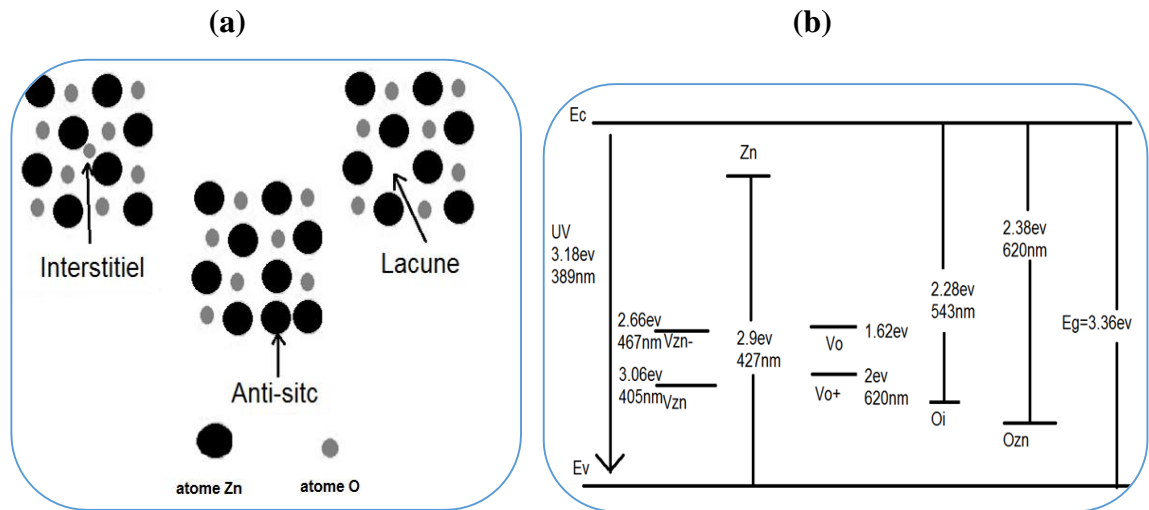


Figure I.8 (a). Différents type de défauts ponctuels, (b) Diagramme de bande d'énergie des niveaux d'énergie des défauts [19, 21]

Malgré une formulation chimique simple, le ZnO présente une structure relativement complexe due à la présence de défauts structuraux dans le matériau. Ces défauts ponctuels peuvent être vus comme des « fautes » d'empilement des atomes de zinc et d'oxygène. Ces défauts peuvent rajouter dans la bande interdite des niveaux d'énergie discrets (Figure I.8 (b)). Parmi les défauts les plus couramment cités [19, 20], on peut énumérer :

1- Les lacunes : c'est l'éjection de l'atome de son site cristallin, créant ainsi une vacance.

On peut citer des lacunes d'oxygène V_O et de zinc V_{Zn} [21].

2 L'auto-interstitiel : les atomes de zinc et d'oxygène placés en position interstitielle (c'est-à-dire des atomes occupant des sites tétraédriques ou octaédriques vacants dans la structure de base de ZnO) notés respectivement Zn_i et O_i [20].

3- Les interstitiels : l'interstitiel d'oxygène et de zinc ; ces défauts sont définis par la présence d'un atome hors du réseau [19].

4- L'atome en substitution : c'est un atome étranger qui occupe un site du réseau de la matrice [22].

5- Les antis sites : c'est l'occupation d'un atome d'oxygène sur l'emplacement de zinc O_{Zn} ou inversement Zn_O [19].

I.5. Capteurs de gaz

Les capteurs de gaz font l'objet de recherches intenses depuis de nombreuses années. Parmi les différents types de capteurs envisagés, les capteurs à base de semi-conducteur occupent une place de choix car ils présentent des caractéristiques tout à fait intéressantes (sensibilité élevée, faible coût, petite taille) [15]. Dans ce cadre, les capteurs à base d'oxydes fonctionnels présentent des potentialités importantes et prennent une place grandissante dans le marché des capteurs de gaz. En fonction du mode de préparation, le ZnO peut faire apparaître différentes nanostructures (nanoparticules, nanotubes, nano fils...) [23] et ainsi offrir une morphologie adaptée au gaz à détecter en surface. Ceci fait de l'oxyde de zinc un bon candidat pour des applications de détection.

De façon générale, un capteur est composé de deux éléments principaux l'élément sensible et le transducteur :

- L'élément sensible est le cœur du capteur, sur lequel se passe la réaction avec l'espèce gazeuse.
- Un système transducteur qui transforme du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal facilement mesurable (signal électrique, optique ou acoustique) [15,24].

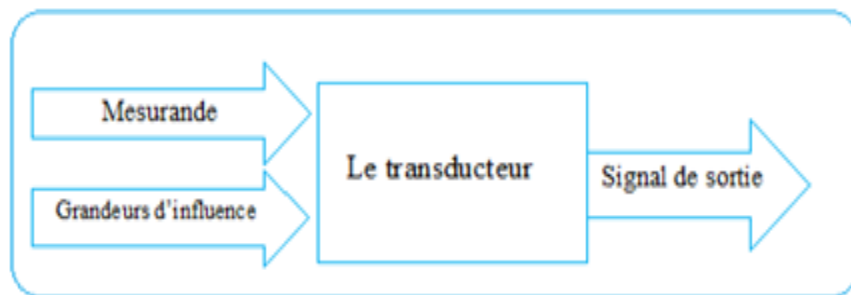


Figure I.9. Représentation synoptique d'un transducteur

I.5.1. Oxydes métalliques

Beaucoup d'oxydes métalliques ont été étudiés et utilisés dans les capteurs de gaz. Chaque matériau possède une sensibilité maximale pour un gaz à une température donnée. Le tableau III.5 regroupe quelques exemples des matériaux les plus utilisés, ainsi que les gaz détectables par ceux-ci et leurs températures de fonctionnement optimales, pour des détections liées à la qualité de l'air [25, 26].

Oxydes métalliques	Gaz ciblés	Température optimale	Réf.
SnO ₂	Ethanol, monoxyde de carbone, dioxyde d'azote	300-500°C	[27]
ZnO	Ethanol, méthanol, acétone, ammoniac, benzène, chlorobenzène, toluène	200-400°C	[28]
WO ₃	Dioxyde d'azote, ammoniac	250-350°C	[29]

Tableau I.5. Caractéristiques des matériaux sensibles utilisés comme capteurs de gaz

Dans notre étude, nous nous sommes intéressées au dépôt de ZnO comme capteur.

I.5.2. Principe de fonctionnement

La conductivité des capteurs MOX est le paramètre mesuré. Pour les oxydes métalliques de type n, par exemple ZnO, la conductivité augmente en présence d'un gaz réducteur alors qu'elle diminue en présence d'un gaz oxydant. Ceci résulte d'un ensemble de réactions physico-chimiques entre la couche sensible du capteur et les molécules de gaz adsorbées à sa surface. Dans ce qui suit, nous détaillons quelques points importants à prendre en compte pour comprendre ce qui se passe lorsqu'un oxyde métallique est mis en contact avec un environnement gazeux [30].

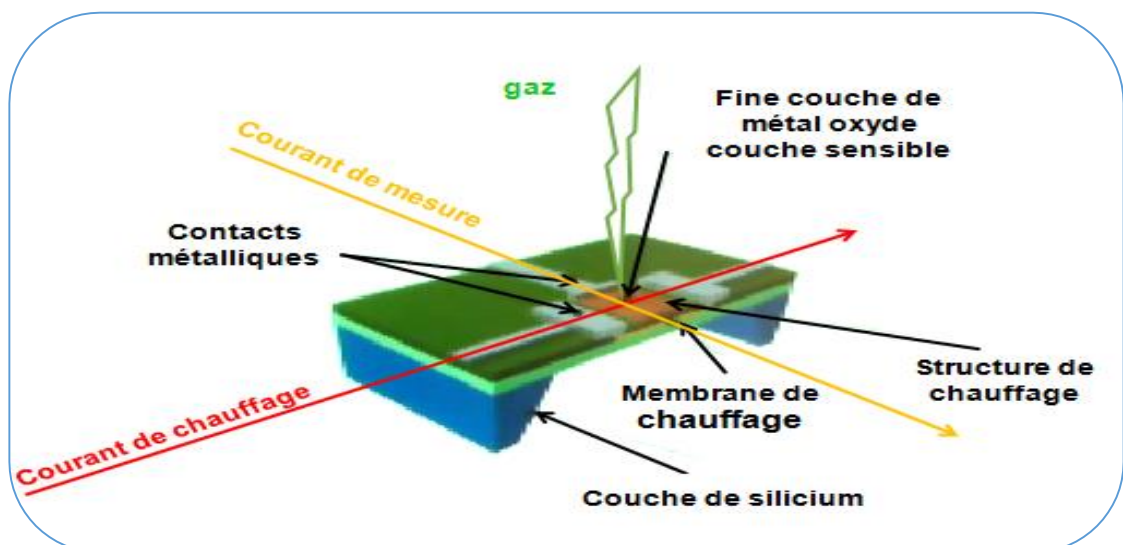


Figure I.10. Principe d'un capteur de gaz

I.5.3. Principales caractéristiques d'un capteur

Dans cette partie. Nous allons aborder les caractéristiques des capteurs de gaz. Leurs performances s'évaluent en quelques termes :

✓ La sensibilité

La sensibilité se caractérise par la variation de la réponse du capteur (Résistance R ou conductance G) en fonction de la concentration de gaz cibles. Elle est définie comme étant le rapport entre la résistance du capteur sous air (R_{air}) et sa résistance en présence d'une certaine concentration de gaz (R_{gaz}) [31]. La sensibilité change d'un matériau à un autre, elle est définie comme suit :

Pour les gaz réducteurs :

$$S = \frac{R_{air}}{R_{gaz}} \quad \text{Ou} \quad S = \frac{R_{air}}{R_{air} - R_{gaz}} \quad (I.1)$$

Pour les gaz oxydants :

$$S = \frac{R_{gaz}}{R_{air}} \quad \text{Ou} \quad S = \frac{R_{gaz}}{R_{gaz} - R_{air}} \quad (I.2)$$

Dans la plupart des cas, la sensibilité n'est pas la problématique principale dans l'utilisation d'un capteur à base d'un semi-conducteur [32].

✓ La sélectivité

La sélectivité de détection représente la capacité à pouvoir détecter un gaz parmi d'autres [33].

$$\text{La sélectivité} = \frac{R_{sg}}{r_{sg}} \quad (I.3)$$

R_{sg} : Le rapport de la sensibilité d'un gaz.

r_{sg} : Le rapport de La sensibilité d'un autre gaz.

✓ La stabilité

La stabilité est associée aux problèmes de dérives dans le temps à court et long terme. Ces Dérives se traduisent par une variation de la résistance du capteur à l'air

(ligne de base) et peuvent avoir plusieurs origines liées aussi bien au matériau sensible qu'au système de chauffage [34].

✓ La reproductibilité

La reproductibilité est l'étroitesse de l'accord entre les résultats de mesures successifs d'une même grandeur effectuée avec la même méthode, par le même observateur, avec les mêmes instruments de mesure et quel que soit le nombre de mesures et le temps entre les mesures [31].

✓ Temps de réponse

Le temps de réponse qui exprime le temps nécessaire à la stabilisation du capteur lorsque les conditions de mesure varient brutalement d'un état à un autre. Il est pris entre 10% et 90% de la valeur stabilisée. Ce temps est généralement difficile à mesurer car il est souvent le reflet de la méthode de mesure. En effet le temps de réponse dépend du volume de gaz mesuré, de son débit et de la configuration de l'enceinte de mesure [35].

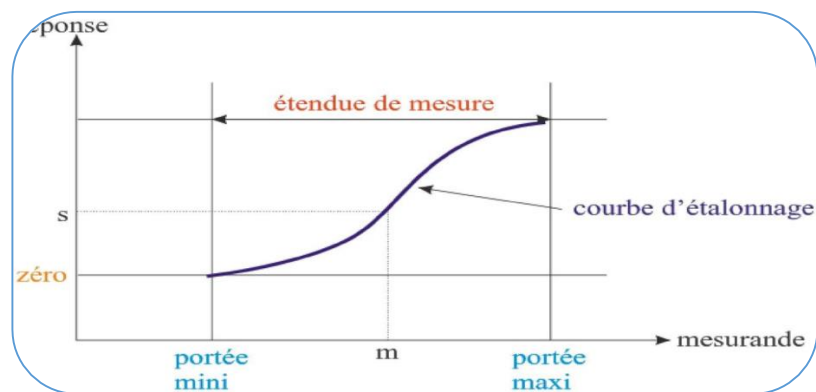


Figure I.11. Schéma montrant le temps de réponse d'un capteur [35]

I.5.4. Mécanismes de conduction des capteurs de gaz

Le mécanisme de conduction d'un MOS est basé sur son changement de conductivité (ou de résistance) quand ce dernier est exposé à différents gaz réducteurs ou oxydants. Malgré un principe de base simple, le mécanisme de détection est souvent complexe. Pour expliquer ce changement de conductivité, on utilise en général un modèle d'adsorption des ions oxygène à la surface du semi-conducteur de type n, comme ZnO. A ce moment-là l'oxygène adsorbé piège des électrons de conduction de l'oxyde (O_{ads}^{2-} , O_{ads}^- , $O_{2\ ads}^-$) et une zone de charge d'espace est formée (barrière de

Schottky). Le diagramme des niveaux d'énergie pour ZnO est représenté sur la figure (I.12) [35].

Où :

E_s : barrière de potentiel.

E_F : Niveau de Fermi.

E_D : niveau donneur.

E_C : le plus bas niveau de la Bande de Conduction.

E_V : le plus haut niveau de la Bande de Valence.

E_{CD} : profondeur du niveau donneur.

E_{CV} : bande d'énergie entre E_C et E_V .

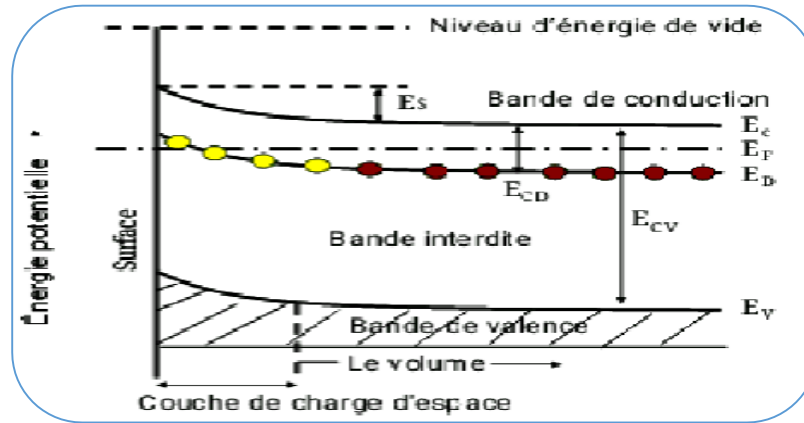
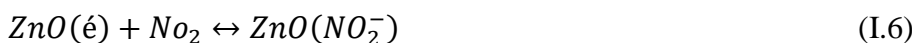
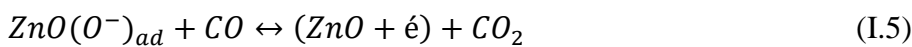
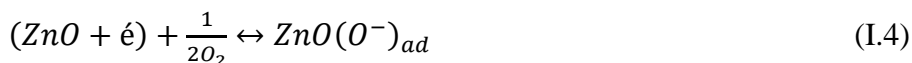


Figure I.12. Diagramme d'énergie pour ZnO-x avec l'oxygène adsorbé chargé négativement [35]

Ce phénomène provoque une diminution de la conductivité. Quand la couche mince est exposée à un gaz réducteur (CO, H_2S , etc.), ces espèces réagissent avec l'oxygène adsorbé aux joints de grains menant à une diminution de barrière de Schottky (Figure I.13) et une augmentation de conductivité électrique (Equations I.4 et I.5). Quand la couche mince est exposée aux gaz oxydants, la barrière de Schottky augmente et une diminution de la conductivité électrique se produit en raison des sorptions chimiques des molécules de gaz et de la capture des électrons de bande de conduction [36].



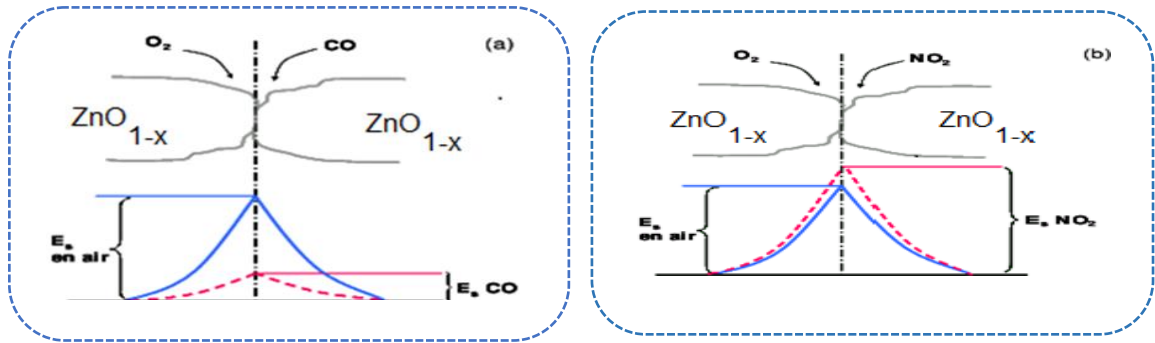


Figure I.13. Modèle de barrière de potentiel aux joints de grains (a) gaz réducteurs et (b) gaz oxydants [36]

Toutefois, certaines données ne peuvent pas être expliquées par ce modèle simple. Une meilleure approche du mécanisme de conduction doit prendre en compte la possibilité d'interactions chimiques, comme par exemple une réaction redox, entre la phase gaz et la surface de l'oxyde, qui peut amener à une modification des états de valence des ions de surface, des vacances d'anions, des énergies de liaison et de la coordination des ions [37].

I.6. Photo catalyseurs

La photo catalyse est une caractéristique commune à tous les procédés d'oxydation avancée est la production de radicaux hydroxyles très réactifs (OH) qui représentent les précurseurs de la dégradation de tout composé chimique. Ces radicaux possèdent un fort potentiel d'oxydation (2.80 V) comparé aux autres oxydants comme O_2 (2.42 V), O_3 (2.07 V) et H_2O_2 (1.78V) [38].

Différents photo catalyseurs ont été étudiés tels que : TiO_2 , ZnO, ZnS et des semi-conducteurs nano composites comme TiO_2/ZnS . Les photo catalyseurs à base d'un semi-conducteur comme le dioxyde de l'étain (SnO_2) et l'oxyde de zinc ont été largement employés pour décomposer des polluants hautement toxiques et non biodégradables présents dans l'air et l'eau [39].

La photo catalyse est un procédé d'oxydation ou de réduction avancé qui permet de catalyser une réaction chimique grâce à des espèces électroniquement excitées produites par l'absorption de photon. Dans le cas de la photo catalyse hétérogène [40].

Un catalyseur, est une substance généralement un semi-conducteur qui augmente la vitesse d'une réaction chimique [39].

I.6.1. Avantages de la photo catalyse [41]

La photo catalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

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

I.6.2. Facteurs influençant la photo catalyse hétérogène [42]

Les principaux facteurs influençant la photo catalyse hétérogène sont :

- ✓ La concentration en catalyseur
- ✓ La concentration initiale du polluant
- ✓ Le pH
- ✓ Le flux lumineux
- ✓ La structure cristalline
- ✓ La taille des particules
- ✓ La composition aqueuse
- ✓ L'oxygène dissous
- ✓ La température
- ✓ Le débit

I.6.3. Mécanisme de la catalyse des semi-conducteurs

Un photo catalyseur exploite le rayonnement UV de la lumière du soleil ou de la lumière artificielle et utilise l'énergie pour décomposer différentes substances, y compris les matières organiques, les acides organiques, les œstrogènes, les pesticides, les colorants, le pétrole brut, les microbes (y compris les virus) et les organismes résistants au chlore, les molécules inorganiques telles que le nitreux oxydes (NO_x) et en combinaison avec la précipitation ou la filtration, peuvent également éliminer des métaux tels que le mercure [43, 44].

En raison de cette applicabilité universelle, la photo catalyse avec des nanoparticules comme catalyseurs est utilisée pour réduire la pollution de l'air, dans les matériaux de construction, pour les surfaces autonettoyantes en plus de la purification de l'eau [44].

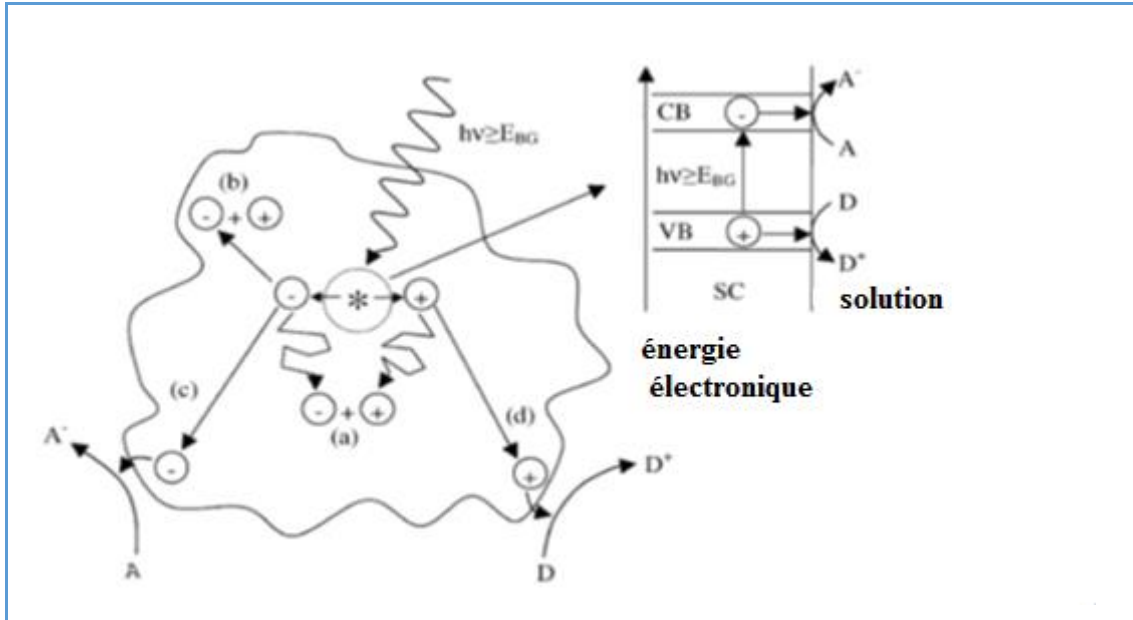


Figure I.14. Schéma illustrant les processus majeurs se produisant lors de l'excitation d'un semi-conducteur par une énergie $h\nu > E_{BG}$. La paire e^-/h^+ créée peut : (a) se recombiner au cœur de la particule ou (b) à la surface, (c) réduire les molécules 'A' adsorbées à la surface ou (d) les oxyder [44]

L'activation du catalyseur n'est possible que pour des photons de fortes énergies, supérieures au gap du semi-conducteur, c'est-à-dire pour une longueur d'onde correspondant à l'ultraviolet pour le dioxyde de zinc [45]. Le photo catalyseur ne présente donc pas une grande activité sous irradiation solaire (pour l'oxyde de zinc, le rayonnement solaire utile n'est que de 4 %). Des recherches visent donc à élargir la longueur spectrale de réponse du catalyseur, par exemple par dopage du semi-conducteur par des métaux de transition, la sensibilisation de la surface ou encore par empilements de semi-conducteurs [43].

I.6.4 Principe de la photo catalyse

Le principe de la photo catalyse repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière. Le semi-conducteur est considéré comme un catalyseur. Son principe est

proche de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur [46].

Le procédé photo catalytique peut être divisé en cinq étapes :

1. Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
2. Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
3. Réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
4. Désorption des produits de la réaction ;
5. Eloignement des produits de l'interface catalyseur/fluide [47].

Différents mécanismes réactionnels sont proposés mais il a été montré que la présence d'eau était nécessaire pour effectuer la réaction photo catalytique. En général, le but de cette réaction est d'oxyder des composés pour obtenir du dioxyde de carbone et de l'eau [46]. On peut aussi avoir des intermédiaires d'oxydations des produits de départ si la réaction n'est pas complète. Pour favoriser une réaction complète, des expériences sont menées pour ralentir la recombinaison entre la paire électron-trou [48], (Figure I.15).

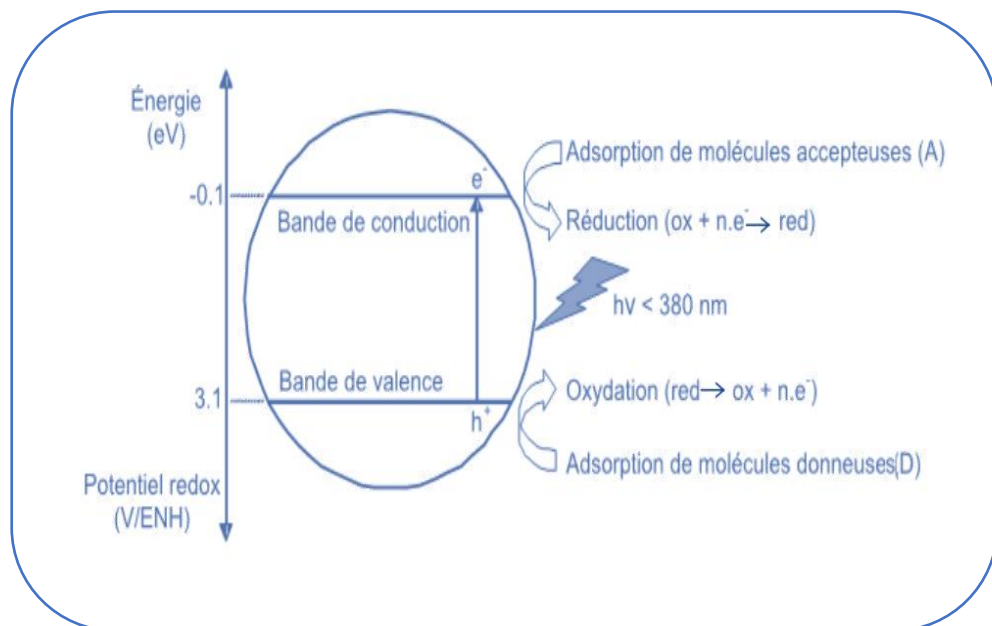


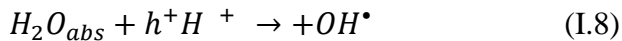
Figure I.15. Schéma montrant la génération d'espèces oxydantes en photo catalyse [38]

Lorsqu'un semi-conducteur (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ($h\nu > E_g$), un électron passe de la bande de valence à la bande de

conduction, créant un site d'oxydation (trou h^+) et un site de réduction (électron e^-) [41], suivant l'équation suivante :

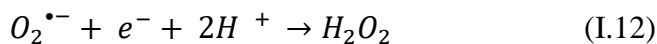


Les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H_2O , les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant OH, selon l'équation suivante :



Les e^- réagissent avec des accepteurs d' e^- tels que l' O_2 pour former des radicaux super oxydes $O_2^{\bullet-}$ et par la suite H_2O_2

Suivant de l'équation :



L'oxydation photo catalytique dépend d'une synergie entre plusieurs paramètres : temps de vie des porteurs de charges, vitesse d'adsorption/désorption des composés à la surface du semi-conducteur [46].

I.6.5. Choix des matériaux semi-conducteurs

En catalyse hétérogène, un catalyseur est une substance solide, qui accélère la vitesse d'une réaction chimique, le catalyseur est au cœur du processus photo catalytique puisque la photo catalyse repose sur l'excitation d'un photo catalyseur par un rayonnement lumineux [49].

Les photos catalyseurs les plus couramment employés sont des semi-conducteurs ayant une large bande interdite ou gap. Souvent, ce sont des oxydes ou des sulfures (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS , ZnS , etc.). Les potentiels électrochimiques des semi-conducteurs et des couples redox O_2/H_2O et H_2/H_2O montre qu'une interaction entre ceux-ci est possible. En effet, les espèces radicalaires sont formées à partir d' O_2 (oxydation) et d' H_2O (réduction) [50, 48].

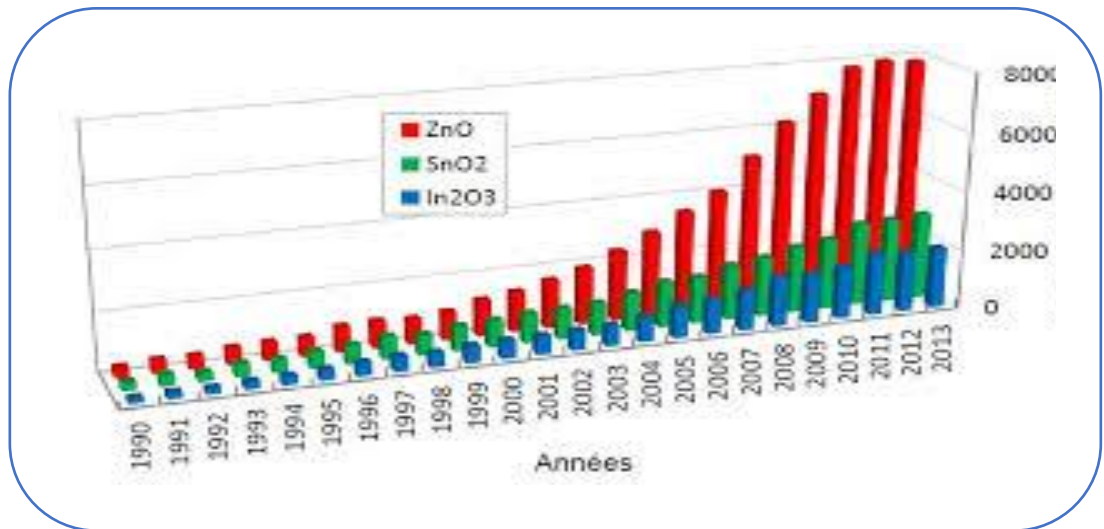


Figure I.16. Evolution du nombre de publication traitant : ZnO, In₂O₃, SnO₂ depuis 1970 jusqu'à 2008 (Recherche effectuée sur la base de données Scopus) [51]

La liste des principaux solides étudiés est représentée dans le tableau I.6.

Semi –conducteur	B.V (V)	B.C (V)	Gap (eV)	λ (nm)
TiO ₂ anatase	+3,1	-0,1	3,2	387
SnO ₂	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	335
CdS	+2,1	-0,4	2,5	496
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	729
GaAs	+1	-0,4	1,4	886
GaP	+1,3	-1,0	2,3	539

Tableau I.6. Positions des bandes de différents semi-conducteurs [47]

ZnO et SnO₂ sont des semi-conducteurs parmi les plus utilisés dans la plupart des applications environnementales courantes. D'autres semi-conducteurs absorbent durant leur utilisation au cours des cycles photo catalytiques [52].

SnO₂ et ZnO sont chimiquement stables avec une bande interdite (gap) E_g supérieure à 3 eV, ces catalyseurs (oxydes) permettent d'éliminer les rejets organiques. Ces catalyseurs sont techniquement peu intéressants pour l'exploitation du spectre solaire qui contient seulement ~5% de la lumière UV [53, 51].

I.6.6. Colorant du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène, ou chlorure de méthylthioninium, est un dérivé de la phénothiazine à la fois médicament et colorant dont l'action repose sur les propriétés redox. Il a été préparé pour la première fois par Heinrich Caro en 18765. C'est un solide cristallisé inodore soluble dans l'eau et, dans une moindre mesure, dans l'éthanol. À l'état pur, il se présente sous la forme d'une poudre vert foncé ; on le trouve commercialement également sous forme d'un sel double avec le chlorure de zinc, de couleur brune [54].



Figure I.17. Flacon de bleu de méthylène [55]

Le bleu de méthylène a ici un rôle de catalyseur redox, car il est l'intermédiaire de l'oxydation et de la réduction se déroulant entre le dioxygène et le glucose [55].

✓ Les propriétés du bleu de méthylène

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est $C_{16}H_{18}N_3SCl$ et sa masse molaire est de $319,85 \text{ mol.g}^{-1}$ [56].

Nom	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Structure chimique	
Masse molaire (g/mol)	319.85
λ (nm)	664
Famille	Colorant cationique
PH	5.9
Point de fusion (°C)	180

Tableau I.7. Caractéristiques du bleu de méthylène [44]

Le mécanisme de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par un semi-conducteur dans l'eau sous l'irradiation UV est donné par la figure I.18 [55] :

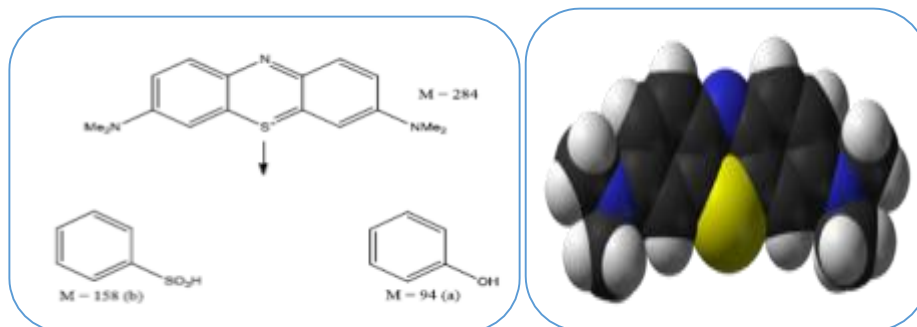


Figure I.18. Mécanisme de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène dans l'eau [55]

✓ Préparation d'une solution de bleu de méthylène

Se conserve bien à température ambiante. Dissoudre 1 g de carmin 40 pour histologie et 4 g d'alun de potassium dans 100 ml d'eau distillée. Faire bouillir très doucement pendant 1/4 d'heure, laisser refroidir et filtrer. La solution peut être contaminée par des moisissures [54]. Cela est un exemple de solution à réaliser.

I.7. Dopage du ZnO

ZnO présente un potentiel majeur pour des applications de dispositifs optoélectronique à courtes longueurs d'onde, pour atteindre le potentiel offert par le ZnO, les dopages de type n et p semblent indispensables. Le ZnO est facilement dopé n tandis que le dopage p est difficile [57].

✓ Dopage de type n

Le dopage du type n de l'oxyde de zinc s'effectue en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers. Les éléments du groupe III (Al, Ga, et In) sont les éléments substitutionnels pour le Zn et les éléments du groupe VII (Cl et I) sont les éléments substitutionnels pour le O [58].

✓ Dopage de type p

Le dopage de type p dans le ZnO peut être possible en substituant n'importe quels éléments du groupe I (Li, Na, Ag et K) agissant en tant qu'accepteurs superficiels dans des emplacements de Zn, et les éléments du groupe V (N, P, et As) agissant en tant qu'accepteurs profonds sur des emplacements de O. Les éléments de groupe I pourraient être des meilleurs dopants de type p que les éléments de groupe V [57,59].

I.7.1. Dopage de ZnO par l'élément Mg

La fabrication de ZnO dopé est devenue intéressante et cruciale. Les résultats expérimentaux dépendent souvent des méthodes de synthèse. Plusieurs techniques de dépôt ont été utilisées pour la préparation des couches minces dopées de ZnO telles que le dépôt laser [60], le sol-gel, la pulvérisation magnétron DC, le dépôt chimique en phase vapeur, l'électrodéposition, la voie par chimie humide et pyrolyse par pulvérisation [61].

De nombreux chercheurs éminents ont analysé les propriétés des couches minces de ZnO dopées au Mg, qui ont montré que les propriétés structurales, optiques et électriques du ZnO ont changé après le dopage, en gardant des vues différentes. Par exemple [62]. Des auteurs ont étudié les caractéristiques physiques des couches minces de ZnO dopées au Mg préparées par une technique de revêtement par centrifugation sol-gel et ont montré que les couches minces de MZO avaient une structure Wurtzite et présentaient un comportement de type n et que la concentration en porteurs augmentait de $1,49 \times 10^{16}$ à $1,20 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ avec l'augmentation du dopage au Mg [61]. D'autres, ont rapporté que les valeurs de bande interdite optique étaient passées de 3,23 eV à 3,47 eV en fonction de la teneur en Mg. De nombreuses études ont également porté sur les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) en raison de leur combinaison des propriétés semi-conductrices habituelles et de l'état de spin électronique polarisé associé à un ion de métal de transition modifié [63]. Ils ont révélé que l'effet magnéto-optique dans les DMS était directement associé à l'interaction entre les électrons d des ions de métaux de transition et les électrons s, p des semi-conducteurs hôtes.

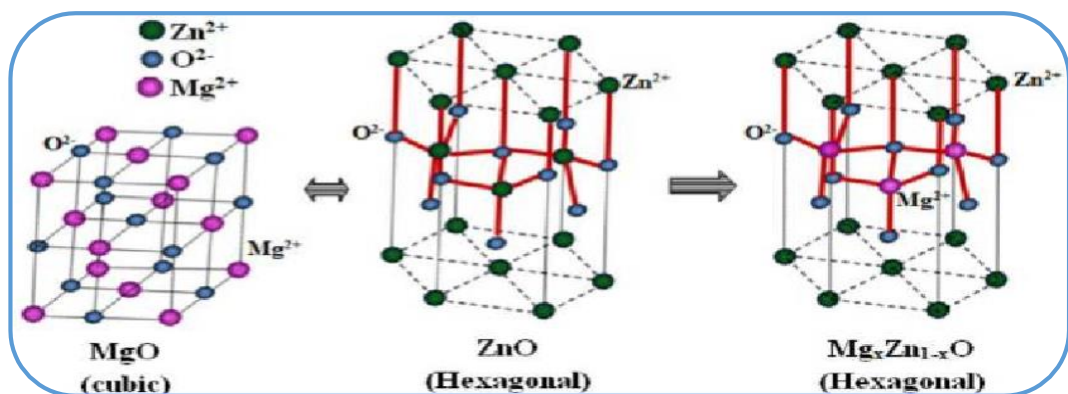


Figure I.19. Structures cristallines de (a) MgO (cubique), (b) ZnO (hexagonal) et (c) $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (hexagonal) produits par substitution de Zn^{+2} par Mg^{+2} [64]

Les couches de ZnO dopé Mg se cristallisent dans une structure Wurtzite avec une direction préférentielle suivant l'axe (c), une apparition d'une phase MgO pour les échantillons avec un pourcentage 15% Mg peut se produire, la taille des cristallites a diminué de 45,51nm à 28 nm, dans certaines études, dû à l'emplacement des ions Zn^{+2} (0,60Å) par les ions Mg^{+2} (0,57 Å) [3]. Par conséquent, il a été proposé de développer des nanostructures capteur à couche mince ZnO, qui peuvent détecter l'ammoniac à température ambiante elle-même. Dans la bibliographie, l'influence du dopage par l'Mg sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces de ZnO a été étudiée et observée ainsi que leur de détection de l'ammoniac à température et ambiante [60].

La nouveauté de certaines études réside dans une comparaison des résultats expérimentaux obtenus par la technique de pulvérisation pyrolyse et le dopage du ZnO : Mg [65]. Il a été mentionné que la substitution de Mg dans ZnO augmente la bande interdite, le comportement de décalage vers le bleu pertinent et montre leur avantage pour améliorer les propriétés optoélectroniques [65]. Il n'y a aucun rapport sur l'augmentation de l'énergie de bande interdite optique et la bonne résistivité électrique pour les films minces MZO avec différentes concentrations de Mg, Ces propriétés spéciales des films minces MZO pourraient être utilisées pour des applications optoélectroniques et des dispositifs spintroniques.

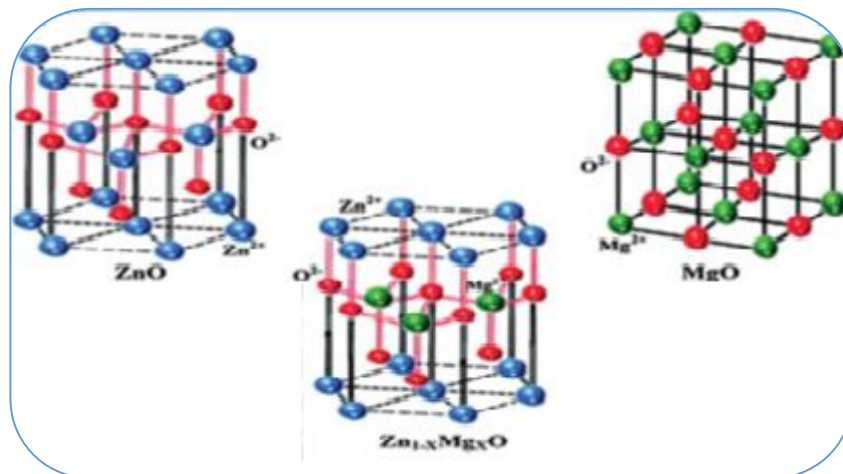


Figure I.20. Diagramme schématique montrant la structure cristalline de ZnO et de ZnO dopé au Mg [65]

I.7.2. Dopage de ZnO par l'élément Ag

Depuis la seconde partie du 20^{ème} siècle, des chercheurs ont commencé à s'intéresser d'une manière générale au semi-conducteur dopés ou mélangés avec

plusieurs métaux notamment « Ag » [59]. Le ZnO dopé à l'Ag est facilement synthétisé dans des conditions faciles, et a déjà été appliqué dans des réacteurs de photo-dégradation et des cellules solaires sensibilisées aux colorants pour retarder la recombinaison de paires électron-trou. Par conséquent, le dopage avec Ag dans ZnO a le potentiel d'accélération du transfert d'électrons redox de ZnO à l'électrode d'un capteur de glucose.

Certaines études ont rapporté que le dopage des métaux dans le ZnO influence de manière significative les morphologies et mouillabilité des nanostructures de ZnO. Les nano tiges ZnO_Ag de structures hexagonales, Ag^+ occupe la position de certains Zn^{+2} et le rayon de Ag^+ (1,26 Å) est plus grand que celui d Zn^{+2} (0,74 Å), donc les diamètres et les longueurs des nano tiges ZnO_Ag augmentent [68]. Ag se comporte comme un accepteur dans la structure du ZnO, son niveau d'énergie était de 0,23 eV en dessous de la bande de conduction [59].

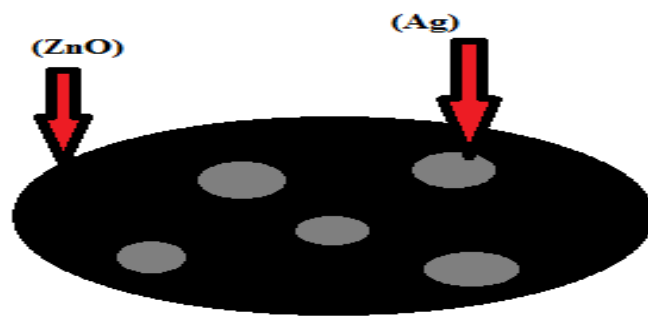


Figure I .21. Schéma présentant ZnO dopé à l'Ag [63]

La majorité de l'Ag était dopé (en substitution) dans la structure ZnO. De plus, les états Ag 4d et O 2p se chevauchent pour former une bande d'impuretés, ce qui déplace le niveau de Fermi vers le maximum de la bande de valence et induit des propriétés de type p dans ZnO. Les propriétés électriques des nano fils ZnO dopés Ag ont montré que leur type p, les propriétés du type dépendaient non seulement de la teneur en Ag, mais aussi d'autres conditions telles que la croissance électrochimique et conditions post-recuit. Les ions argent ont deux caractéristiques et peuvent être utilisés dans les lieux de substitution et interstitiels ; par conséquent, ils peuvent agir en tant qu'accepteurs dans le ZnO. Cependant, des études antérieures sur le ZnO dopé par Ag ont montrées que les sites de substitution étaient plus favorables sur le plan énergétique que les sites interstitiels. La plupart des études ont examiné les effets du dopage par l'argent sur l'activité photo catalytique et les propriétés antibactériennes de ZnO. Il est

également possible de former un semi-conducteur magnétique dilué par dopage à l'argent dans la structure Wurtzite ZnO [66].

I.7.3. Propriétés de SnO₂

✓ Propriétés structurales

L'oxyde d'étain ou « oxyde stannique » SnO₂ se trouve à l'état naturel sous forme de Cassitérite minérale, un matériau très stable, La structure du dioxyde d'étain est de type rutile. La maille élémentaire est généralement (tétragone) quadratique ($a = b = 0,475$ nm et $c = 0,318$ nm) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain, Les rayons ioniques du cation Sn^{4+} et de l'anion O^{2-} ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14nm [67, 68].

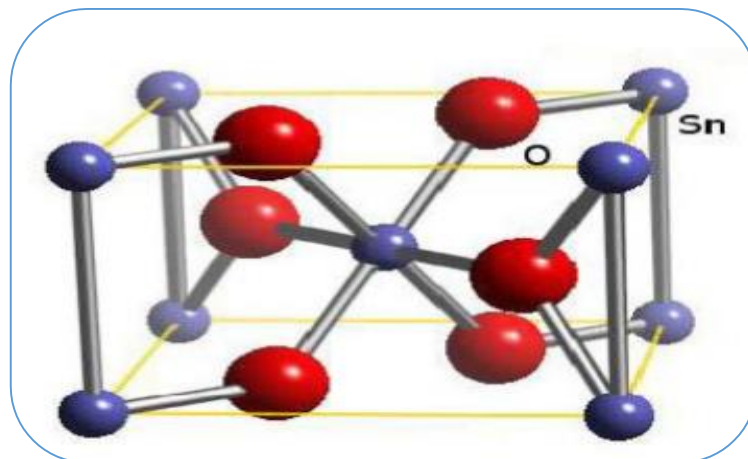


Figure I.22. Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile) [69]

✓ Propriétés catalytiques

Différents matériaux semi-conducteurs peuvent être utilisés comme catalyseurs [17]. La qualité d'un catalyseur est définie par son activité, sa sélectivité et sa stabilité. Le SnO₂ connaît une attention croissante dans le domaine de la catalyse à cause de sa stabilité chimique, son activité catalytique est moins intéressante par rapport à d'autre catalyseur tel que le TiO₂ et le ZnO parce qu'il possède une très large bande interdite qui impose une irradiation dans l'UV où l'on trouve que 10% de la puissance rayonnante solaire et une grande consommation d'énergie par une irradiation artificielle [70]. Combinée à l'utilisation d'énergie solaire ce procédé de traitement de l'eau est en parfait accord avec le principe de développement durable. Les systèmes à base de SnO₂ peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Les plus anciens et les plus brevetés sont

les catalyseurs à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composés aromatiques dans la synthèse d'acides organiques et anhydrides d'acides, Il est également actif dans la réaction d'oxydation de CO à des températures inférieures à 150°C [71].

I.7.4. Propriétés de $ZnSnO_3$

Il y a plusieurs auteurs qui ont élaboré et caractérisé des couches minces de ZnO pur [72,73], ZnO dopé étain (ZnO : Sn) [74], par plusieurs technique telles que l'ablation laser, la pulvérisation cathodique, l'évaporation par faisceau d'électrons, le dépôt chimique en phase vapeur le sol-gel et le spray pyrolyse. Ils ont étudié la variation de leurs propriétés en fonction des conditions de dépôt. Ces films ont été utilisés dans plusieurs domaines électroniques et optoélectroniques tels que : capteurs a gaz, diodes électroluminescentes, fenêtres optiques dans les cellules solaires .etc. [75, 76,45]. L'objectif de ce travail est la réalisation par la technique de spray ultrasonique et la caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques (ZnO : Sn) et l'étude de la variation de leurs propriétés structurales et catalytiques. La différence de structures le ZnO et SnO_2 peut faire varier certains paramètres tels que l'augmentation de la porosité, par exemple [74].

✓ Propriétés structurales

Le stannate de zinc $ZnSnO_3$ est une phase métastable, il existe soit sous forme pérovskite (orthorhombique ou face centrée ou rhomboédrique) [77].

La structure pérovskite $ZnSnO_3$ est susceptible d'accueillir un grand nombre d'éléments de la classification de Mendeleïev sur les sites Zn et Sn, le cation de plus petite taille (Sn^{4+}) est placé au sommet d'un cube dont les anions O^{2-} occupent le centre des arêtes et le cation Zn^{2+} le centre du cube (figure I.23).

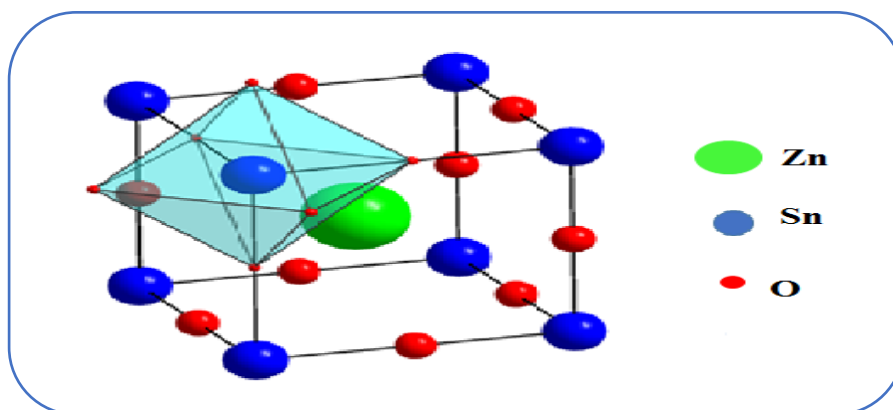


Figure III.23. Représentation de la maille élémentaire d'un pérovskote $ZnSnO_3$ [78].

Les coordinences des ions O^{2-} et Sn^{4+} sont de 6 alors que le cation Zn^{2+} de coordinence 12 [78].

✓ **Propriétés catalytiques**

Le système ZnO/SnO₂ apparaît donc comme prometteur pour la dégradation photo catalytique de polluants organiques dissous dans l'eau [79]. L'activité photo catalytique du photo catalyseur ZnSnO₃ synthétisé a été évaluée en étudiant la dégradation du méthylecolorants bleu, carmin d'indigo et violet acide. Un photo catalyseur peut être utilisé pour étudier l'effet de la quantité de concentration de colorant et quantité de concentration de catalyseur lors de la dégradation. En photo catalyse, la lumière est utilisée pour activer une substance qui altère la vitesse d'une réaction chimique sans implication d'elle-même. La grande importance du processus de photo catalyse est qu'il peut dégrader et / ou détoxifier divers produits chimiques organiques complexes [80].

Index des références bibliographiques

- [1] H. J. Mathieu, E. Bergman et R. Gras «Analyse et technologie des surfaces : couches minces et tribologie » .ISBN 2-88074-454-7, édition 2003, page 31et 34.
- [2] A. Va paille et R. Castagné «Dispositifs et circuits intégrés semi-conducteurs, physique et technologie ». ISBN 2-04-019714-1, édition 1990, page 47.
- [3] M. A. Bouteville «Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques». Thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers le 2 décembre 2009. Page9.
- [4] L. Bergerot «Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque ». Thèse de Doctorat, Université Grenoble ,7 août 2006, page19.
- [5] K. Diakhsi et al «Etude des propriétés structurales, optiques et électriques des canapés minces de ZnO dopées Al déposées par Spray Pyrolyse» .Afrique SCIENCE 22 - 27octobre 2014, page (Introduction).
- [6] O. Bouchoul « Capteur de gaz à nanostructure ». Mémoire de Magister, Université d'Oran ,2012. Page 31 et 36.
- [7] S. Abed « Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse ». Mémoire de magister, Université Constantine, page 09.
- [8] S .Boulmelh « Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse ». Mémoire de magister, Université de Frères M'entourai-Constantine, 2015 page 10, 11,12et16.
- [9] K. Bouzid « Élaboration et caractérisation de couches minces ZnO d'oxyde de zinc pyrolyse-pulvérisation par ultrasonique et Application ». Thèse de doctorat Université Kasdi Mer bah – Ouargla, 2012 page 06.
- [10] A. Moustaghfir « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc Application à la photoprotection du polycarbonate ». Thèse de doctorat Université BLAISE PASCAL 2004, page 13, 14, 17,18.
- [11] A. Taabouche «Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser ».Mémoire de magister, université de Constantine , 2010, page 5.
- [12] A. Rosset« Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photo catalyse solaire ».Thèse de doctorat Université Perpignan via domitla ,2017page 33et 35et 36.

- [13] N .Bou brik «Comparaison des effets antireflets du SnO₂et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction » .Mémoire de magister Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2013 page 29.
- [14] F.Benharrats « étude des nanostructures laser à base de ZnO /MgZnO ».Mémoire de magister, université d’Oran, 2007, page17.
- [15] S. Ghanem « Elaboration et caractérisation des matériaux en couches minces d’oxydes de zinc pour applications capteurs » .Thèse de doctorat Université Constantine,2015, page29.
- [16] M .Touati , M. Smaoun « Élaboration et Caractérisation de ZnO sur le silicium et le silicium poreux pour application comme capteur de gaz ». Mémoire de master Université Bejaïa, 2016 pages 06.
- [17] L. YAHIA-CHERIF « Conception d’un réacteur photo catalytique en vue de la dégradation de polluants organiques en phase aqueuse ». Mémoire de magister, Université Bejaia 2010, page 10.
- [18] L. GHALMI « Etude des différentes techniques de caractérisation : par diffraction des rayons X, appliquées sur des cellules solaires élaborées à base de ZnO ». Mémoire de master, Université de Tlemcen, 2018. Page 23.
- [19] Y.G. Habba «Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l’environnement détection de gaz et dépollution de l’eau ». Thèse de doctorat, l’Université Paris-Est, 2017 page 07.
- [20] A. Valour « Synthèse d’oxyde de zinc dopé azote sous formes de poudre et de couche mince : caractérisation du type de semi conductivité » .Thèse de doctorat, Université Renne1, 2017, page 33.
- [21] M. Dupeux «science des matériaux », 5ème Edition, D’undo, Paris, 2004 page 32.
- [22] K.BELAKROUM « coure les défauts dans les matériaux », Université de Ouargla ,2014 page 31.
- [23] K .NGO « étude d’un système multi capteur pour la détection sélective des gaz ». Thèse de doctorat, université Paul Cézanne, page 14,19 et 24.
- [24] A. GADDARI « nouvelle méthode d’élaboration par voie sol gel des couche minces de dioxyde d’étain : application à la détection à température ambiante d’ozone et d’ammoniac » .Thèse de doctorat, université Franche-Comté,2013, page07.
- [25] C. CESAR « Élaboration et caractérisation de capteurs de gaz à base de nano fils de ZnO ».Thèse de doctorat, université paris EST, 2014, page 13,18 et20.

- [26] N. Dufour « Conception et réalisation d'un multi capteur de gaz intégré à base de plateformes chauffantes sur silicium et de couches sensibles à oxyde métallique pour le contrôle de la qualité de l'air habitacle » thèse de doctorat, université de Toulouse, 2013, page 19 et 21.
- [27] M.M .Akli «Etude d'un capteur de gaz à base de TCO : cas du SnO₂ obtenu par APCVD». Mémoire de Master, Université Tizi-Ouzou, 2010, page 33.
- [28] Y. Ghozlane Habba «Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement : détection de gaz et dépollution de l'eau » .Thèse de doctorat, l'Université Paris-Est, 2017. Français, page 54.
- [29] C. Ghimbeu« Elaboration et caractérisation de couches mince d'oxydes métalliques pour la détection de gaz polluants atmosphériques ». Sciences de la Terre. Université Paul Verlaine - Metz, 2007. Français, page 49.
- [30] A. Sendi «Caractérisation d'un multi-capteur de gaz innovant à base des oxydes métalliques pour le contrôle de la qualité de l'air intérieur ». Mémoire de master, l'Université Fédérale, 2017, page 5et6.
- [31] C. Ibrahim «Etude et caractérisation un capteur de gaz à la température ambient» Mémoire de master, Université d'Oran, 2017, page 8.
- [32] A. Valleron «Etude et Optimisation de Capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain (SnO₂)» thèse de doctorat, l'école Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 2011, page 108.
- [33] G.Eranna «Metal Oxide Nanostructures as Gas Sensing Devices».1^{ère} edition Pilani, London, New York, 2012, page 22.
- [34] V. Debuy, S. Kasprzycki, N. Lépine, et S. Bouchet « Principes et techniques pour la détection des gaz ».1^{ère} édition, Paris, 2009, page 13.
- [35] J. Ruellan « Conception, fabrication et caractérisation d'un capteur de conductivité thermique à base de nano fils de silicium». Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2015. Français, page 13et17.
- [36] C. C.César «Elaboration et caractérisation d'un réseau de nano fils de ZnO hydrothermale et son application à la détection de gaz». Thèse de doctorat, d'Université Paris,2013, page24 et33.
- [37] A. Martens «Etude de la réalisation d'une structure transistor (FET) pour l'observation de l'exciton du ZnO sous champ électrique» thèse de doctorat, Ecole doctorale EMMA, 2016, page92.

- [38] F.B.Bouaifel « détection d'interactions moléculaires par LSPR et utilisation de surfaces semi-conductrices pour la dégradation photo catalytique de polluants organiques sous irradiation visible ». Thèse doctorat, entre l'université Lille 1(école Doctoral Sciences pour l'Ingénieur), France Et l'Université Bejaia, Algérie, 2012, page22, 24.
- [39] F.B.Bouaifel « détection d'interaction moléculaires par LSPR et utilisation de surfaces semi-conductrices pour la dégradation photo catalytique de polluant organique sous irradiation visible ».Thèse doctorat, université de Bejaia ,2012 page 21.
- [40] S. Helali « Application de la photo catalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B) » thèse doctorat, université de Lyon, 2012 page 21 ,32.
- [41] G.M.Nawfal « Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytique de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO₂ ». Thèse doctorat, l'Université Paul Verlaine de Metz, 2008, page 8 ,10et 23.
- [42] L. Chaima « La dégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse hétérogène (TiO₂/Ultraviolet) ». Mémoire master , Université EL Bouaghi, 2017, page 7.
- [43] M. Hosseini, A Sarsari , P. Kameli, and H. Salamati « Effect of Ag doping on structural, optical, and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles » Doi: 10.1103 /PhysRevB. 81.085324,2010 page01.
- [44] F.B.Bouaifel « Détection d'interactions moléculaires par LSPR et utilisation de surfaces semi-conductrices pour la dégradation photocatalytique de polluants organiques sous irradiation visible » .Thèse doctorat, entre l'université Lille 1 (école doctorale sciences pour l'ingénieur),France et l'université de Bejaia, Algérie 2012,page 23.
- [45] H. moulina , n. Attac, l. hadjis , l.Herissi et N .abdemalek « preparation and characterization of CdS thin films » first int .conf. Renew. Energ. Vehicular Technol.66-73, 2012, page 68.
- [46] Ghardaïa « La purification des eaux usées par l'UV solaire : processus Photo-catalytique associé à la plante aquatique »Le 5ème Séminaire International sur les Energies Nouvelles et Renouvelables, Alegria 24 - 25 Octobre 2018, page 2,3.
- [46] G .Vincent « Procédé d'élimination de la pollution de l'air par traitement photocatalytique : application aux COVs ». Thèse de doctorat, Ecole Doctorale RP2E : Ressources, Procédés, Produits, Environnement, 2008, page 7à28.
- [47] R. Zouaghi «étude de la transformation de deux herbicides de la famille des phényles (linuron et monolinuron) en solution aqueuse couplage du procède avec les ultrasons ».Thèse de doctorat ,université Constantine,2006 ,page 12 ,13.

- [48] Ashok V. Borhade , Yogeshwar R. Baste « Study of photocatalytic asset of the ZnSnO₃ synthesized by green chemistry » .Journal arabe de chimie, 11 Octobre 2012.
- [49] T. Bora, J . Dutta « Applications of Nanotechnology in Wastewater Treatment » Vol 14, N°1,2014, page 616.
- [50] Mr. M. Mostefa « Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel» .Thèse doctorat, université de Biskra, 2014, page 24,39.
- [51] S. Hocine « Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain » .Thèse doctorat, université de 20 aout 1955- Skikda, 2015, page 18,25.
- [52] A. Ibhaddon, P. Fitzpatrick « Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications », doi:10.3390, 2013, page 191.
- [53] F. Maamar « La photo catalyse des eaux usées par électrochimie » .Maitre de recherche B, Division Bioénergie et Environnement – CDER, 2010, page3.
- [54] H. Belkhalifa « Etude de l'effet du recuit à haute température sur les propriétés des couches minces de ZnO déposées par spray pyrolyse pour application photovoltaïque ».Thèse de Doctorat, université M'Hamed Bougera, Boumerdas, 2010, page 44.
- [55] C. Tisseraud « Origine et impact de la synergie Cu-ZnO sur l'hydrogénation catalytique du CO₂ en méthanol ». Thèse de doctorat, École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac (La Rochelle) ,2016, page 32et 43 .
- [57] A. MOSBAH « élaboration et caractérisation de couche minces d'oxyde de zinc » .Thèse de Doctorat, université M'entourai Constantine, 2009 page 55.
- [58] S. Amara « Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques » .Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2015, page20.
- [59] F. LEKOUÏ « élaboration et caractérisation d'un système en couches minces fonctionnelles Zn –Ag –Mg –O »thèse de doctorat, université 20 aout 1955,Skikda, 2019, page 22, 23, 29, 30.
- [60] A. Kulandaisamy , J. Reddy , P. Srinivasan , K. J. Babu , G .Mani , P. Shankar, J. Rataplan « Room temperature ammonia sensing properties of ZnO thin films grown by spray pyrolysis: Effect of Mg doping »Diol: 10.1016 /j.jallcom, 2016, page 422.
- [61] R. Adam, H. Alnoor, G. Pozina, X. Liu, M. Will Ander, O. Nur «Synthesis of Mg-doped ZnO NPs via a chemical low-temperature method and investigation of the efficient photo catalytic activity for the degradation of dyes under solar light »Doi: 10.1016/j.solidstate sciences, 2019, page01.

- [62] K. Bouzid « Élaboration et caractérisation de couches minces ZnO d'oxyde de zinc pyrolyse-pulvérisation par ultrasonique et Application ». Thèse de doctorat, Université Ouargla, 2012 page 106.
- [63] Mr. H.Salim. « Étude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par le technique spray ultrasonique ». Thèse de doctorat, université d'Oran, 2015, page 10.
- [64] G. Rim « Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé ». Thèse de doctorat, université, Annaba, 2017, page 13 ,16.
- [65] K. A. NGO« Etude d'un système multiculture pour la détection sélective des gaz» .Thèse de Doctorat, université Paul Cézanne, AIX-Marseille III, 2006, page 45.
- [66] Fan. Zhou, W.Jing, P. Liu, D .Han, Z .Jiang and Z .Wei « Doping Ag in ZnO Nano rods to improve the performance of related enzymatic glucose sensors ». Doi: 10.3390/s17102214, 2017, page 02.
- [67] T. KACEL « Couches minces de SnO₂ nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations ».Thèse de magister, université Sétif, 2007, page05.
- [68] A, gaddari « nouvelle méthode d'élaboration par vois sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain : application à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac ». Thèse de doctorat, université France, 2013, page 12.
- [69] A.Ben Haouha « Caractérisation des couches minces de SnO₂élabore par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires» .Thèse de doctorat, Université Ouargla, 2016, page 10.
- [70] H. Soumia « Elaboration des nanostructures de semi-conducteur SnO₂ dopé au Strontium et étude de leurs propriétés structurales, optiques et photo catalytiques ».Thèse de doctorat, Université Constantine,2018, page17.
- [71] N .Boufaa« Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain ».Mémoire de magister, Université Constantine, 2012, page18.
- [72] N.Chahmat « traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles ».Thèse de doctorat, université annaba, 2014, page15.
- [73] C. Matei Ghimbeu « préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde métalliques semi-conducteurs pour la défection de gaz polluants atmosphériques » .Thèse de doctorat, Ecole Doctorale IAEM – Lorraine ,2007, page 46.

- [74] H.Abdullah,. Selmani, M.N.Norazia, P.S.Menon, S.Shaari et C. SF. Dee « ZnO : Sn déposition by SOL-gel méthode : effet of annealing on the structural, morphology and optical properties » .Sains Malaysia na 40(3), 2011, page27.
- [75] F.Hadjersi « Investigation des propriétés structurales optiques et electriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF ; effet du recuit ».Mémoire de magister, université Sétif, 2011, page 48.
- [76] h. moualkia, n. attaf, l. hadjeris, l.Herissi et N .abdemalek « Investigation on chemical bath deposited CdS thin films »J.New Technol.Mater.1(1) 47-50, 2011, page 49.
- [77] R .Branquinho, J. Martins, E. Fortunato, R.Martins, P. Barquinha « Growth mechanism of seed-layer freeZnSnO₃nanowires :Effect of physicalparameters ».N°9,Dio :10.3390 ,Portugal,2019 ,page 1.
- [78] M.S.Mahboub « Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5-δ} (δ = 0, 0,5) ».Thèse de doctorat, Université Constantine, 2012, page25.
- [79] V. Roge « Etude, fabrication et caractérisation de nanostructures catalytiques de type ZnO/SnO₂ intégrées à des membranes modèles pour la dépollution de l'eau ».Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2015, page 37.
- [80] A. V. Borhade, Y. R. Baste « Study of photocatalytic asset of the ZnSnO₃ synthesized by green chemistry » .Doi.org/10.1016,india, 2012, page405, 406.

Chapitre II :
Techniques
expérimentales
de dépôt et de
caractérisation

Chapitre II Techniques expérimentales de dépôt et de caractérisation

Après avoir détaillé les propriétés de ZnO et leurs applications, nous allons nous pencher sur les techniques de dépôt et les caractérisations de ces matériaux.

Comme il est connu les techniques de dépôt des couches minces sont très nombreuses c'est pour cela que nous allons nous limiter seulement à décrire le principe de la spray pyrolyse, ainsi que le type des appareils utilisés pour la caractérisation des couches minces utilisés dans cette étude, dans la raison de clarifier la manière d'où nous avons pu avoir les résultats qui seront présentés et discutés dans le prochain chapitre.

II.1. Méthodes de dépôt des couches minces de ZnO

Les principales méthodes utilisées pour déposer des couches minces font appel aux deux techniques de dépôt chimique et physique. Les différentes méthodes d'élaboration sont présentées sur le schéma de la figure II.1.

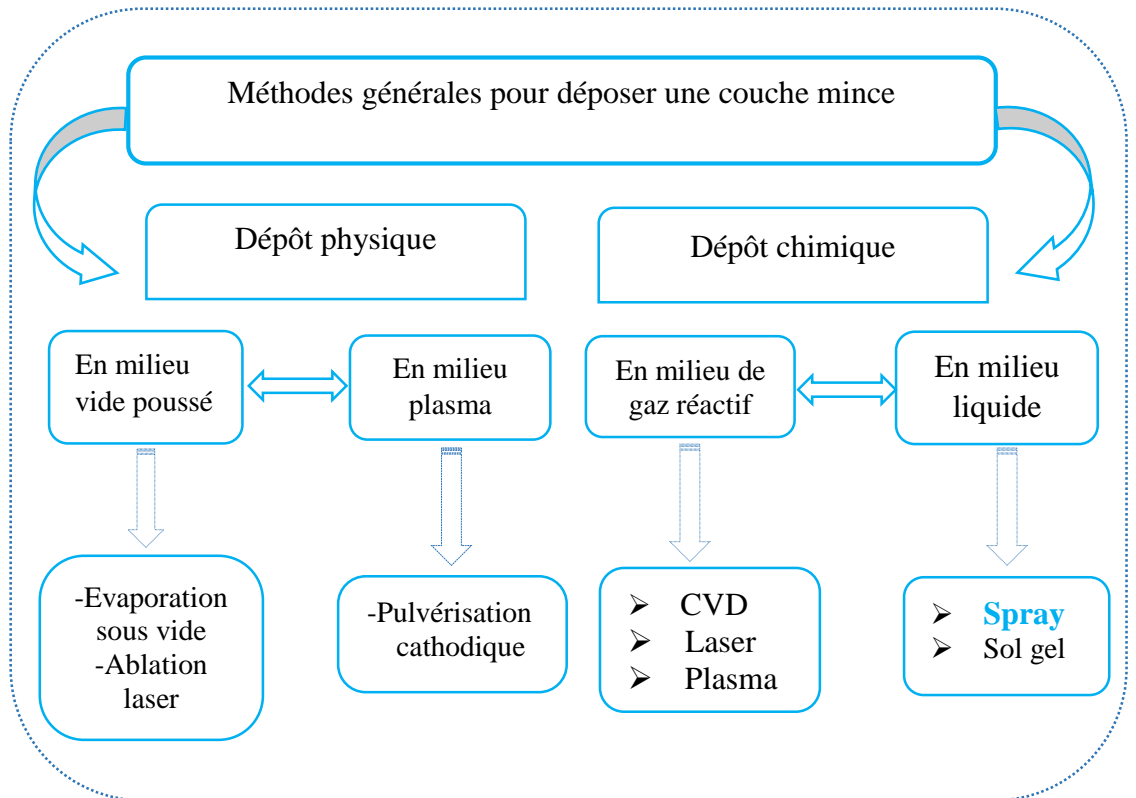


Figure II.1 .Techniques de dépôt des couches minces [1]

Chapitre II Techniques expérimentales de dépôt et de caractérisation

Dans notre travail de recherche, nous avons utilisé la méthode de spray pyrolyse pour la synthèse des couches minces de ZnO. Ce procédé présente aussi plusieurs avantages par rapport à l'autre.

II.2. Choix d'une technique de dépôt

Le choix de la méthode de dépôt est essentiellement conditionné par la qualité recherchée et l'usage des films minces réalisés. Dans un premier temps, il faut vérifier avec quelle technique on pourra synthétiser le matériau à déposer. Les facteurs qui conditionnent le choix de la technique, et dont la méthode (Spray pyrolyse ultrasonique) de nos dépôts est adéquate, sont :

- La nature du matériau à déposer.
- L'adhérence du dépôt sur le substrat.
- La reproductibilité et le faible coût économique .
- La forme (complexe ou non) du substrat.
- La vitesse (et l'épaisseur) de dépôt souhaitée.
- Elle est industrialisable [2, 3, 4].

II.3. Spray pyrolyse

Spray pyrolyse est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de spray et pyrolyse.

- **Spray** est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.
- La **pyrolyse** est la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des plus petites molécules volatiles [5].

Cette technique est basée sur la vaporisation et la projection d'une solution de différents composés réactifs, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [6].

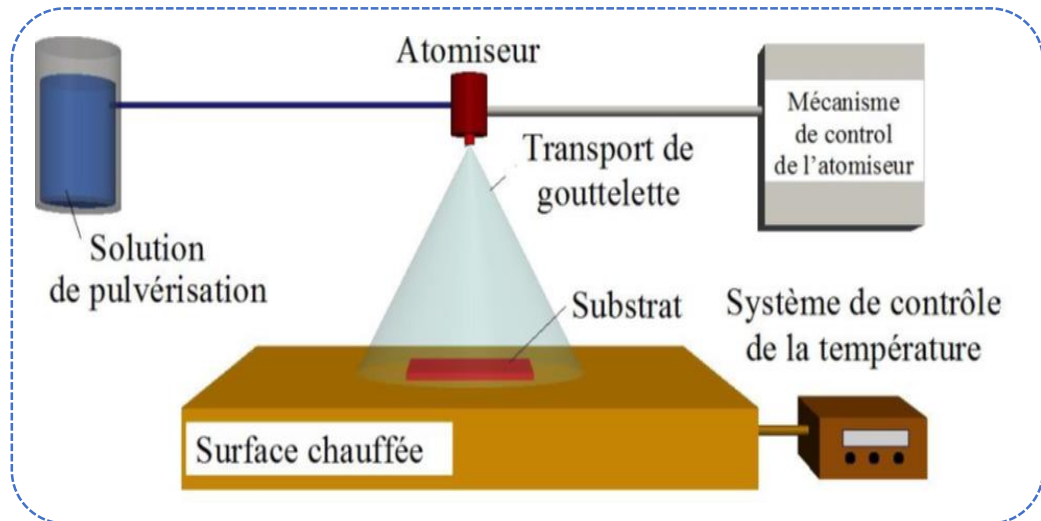


Figure II.2. Représentation schématique du procédé de dépôt de spray pyrolyse [7]

II.3.1. Pulvérisation

Deux méthodes sont généralement utilisées pour pulvériser la solution contenant le matériau source :

- ✓ La pulvérisation pneumatique : la production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé qui aspire et fait éclater le liquide.
- ✓ La pulvérisation ultrasonore : l'aérosol est généré à partir des vibrations haute fréquence produites au sein de la solution et localisées vers la surface libre du liquide. Lorsqu'un faisceau d'ultrasons est dirigé vers une interface gaz liquide, il se forme un geyser dont la hauteur est fonction de l'intensité acoustique. Ce geyser s'accompagne de la production d'un aérosol, résultant des vibrations engendrées à la surface du liquide et de la cavitation à l'interface gaz liquide [5].

II.3.2. Pyrolyse

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé, à des hautes températures, différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol ont proposé :

- Schéma A : la gouttelette atteint le substrat ; le solvant s'évapore en laissant un précipité qui se décompose alors à l'état solide, ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.

Chapitre II Techniques expérimentales de dépôt et de caractérisation

- Schéma B : le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir et le précipité frappe le substrat en se décomposant en phase solide.
- Schéma C : le solvant s'évapore, le précipité fond et se vaporise (ou se sublime). Il y a alors diffusion des vapeurs vers le substrat et production d'une réaction en phase hétérogène lors du contact.
- Schéma D : à plus haute température, la réaction chimique n'a plus lieu en phase hétérogène, mais en phase homogène (gazeuse) avec production de fines particules de poudre qui peuvent se déposer sur le substrat [3, 5].

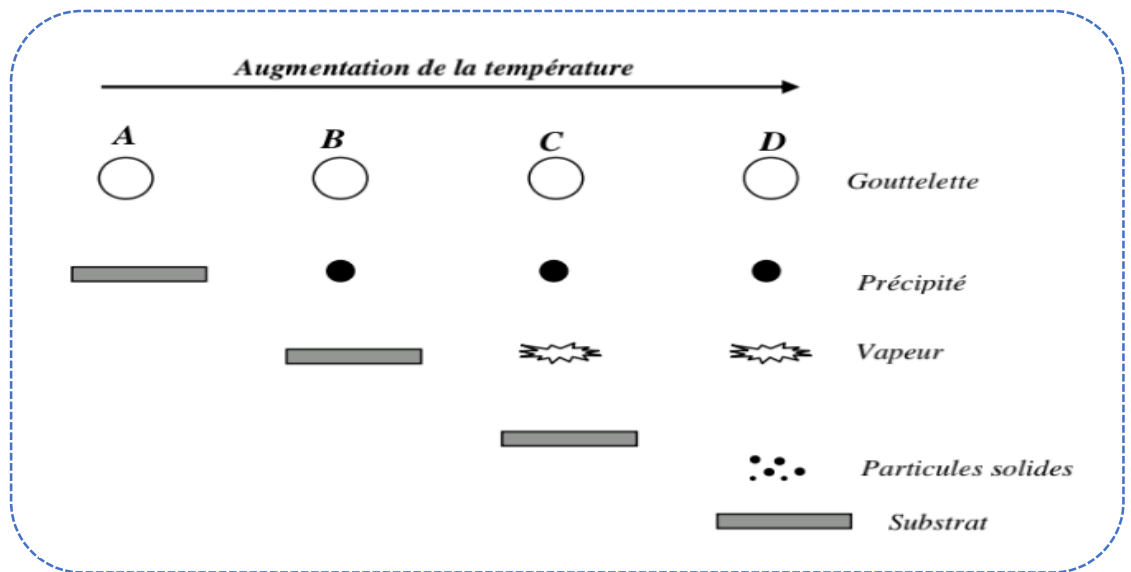


Figure II.3. Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température de substrat [3]

II.4. Principe de spray pyrolyse

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de μm de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles pour former l'oxyde. Les autres composants présents dans la solution se volatilisent ou sont entraînés par le flux gazeux, Les parties les plus importantes d'un tel système sont l'orifice du jet et le chauffe substrat. Le porte substrat peut être statique ou animé d'un mouvement permettant d'améliorer l'uniformité des couches déposées.

Chapitre II Techniques expérimentales de dépôt et de caractérisation

Certains de ces systèmes utilisent un préchauffage de la solution afin de favoriser ou d'accélérer la réaction de formation du matériau à déposer [6, 7, 8].

II.5. Mécanismes de la formation de la couche

Indépendamment de la technique et les conditions de dépôt, la formation d'une couche mince, sur la surface du substrat, s'effectue en deux phases : phase de nucléation (germination) poursuivie d'une phase de croissance [2, 9].

II.5.1. Nucléation

- L'arrivée ou l'adsorption des atomes (ou molécules) sur la surface du substrat.
- La diffusion en surface des atomes.
- L'interaction entre les atomes déposés et/ou ceux du substrat pour la formation de liaisons stables.

II.5.2. Croissance

Selon les conditions thermodynamiques du dépôt et l'état de la surface du substrat, la croissance de la couche peut être décrite comme étant :

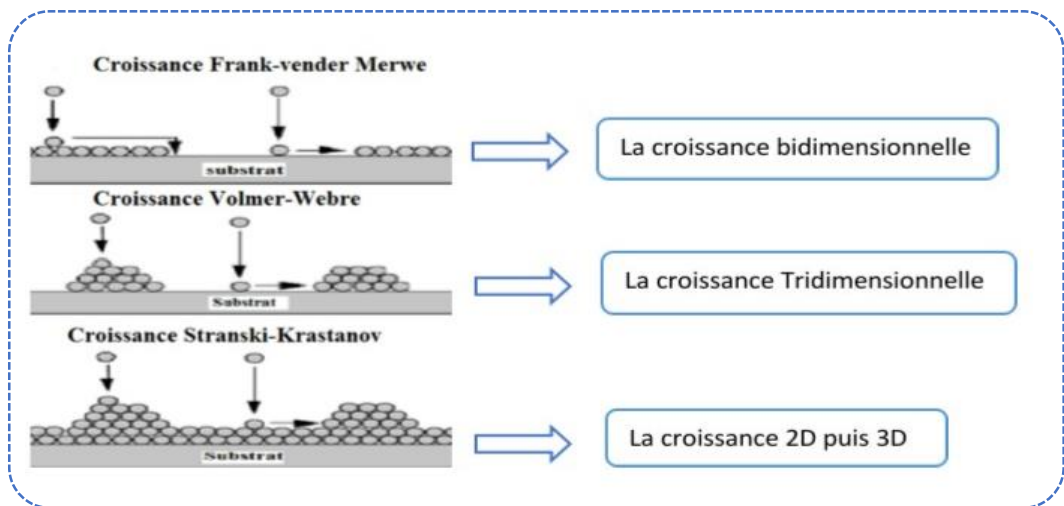


Figure II. 4. Mécanismes de la croissance de la couche [9]

II.6. Procédure expérimentale

Pour réaliser le dépôt des films minces ZnO dopés avec Ag (ZnO_Ag) et ZnO dopés avec Mg (ZnO_Mg) et les couche minces SnO₂, ZnSnO₃ on a passé par des procédures très nécessaires.

II.6. 1. Choix du substrat de dépôt

Les couches minces étudiées sont déposées sur deux types de substrats. Les films SnO_2 , ZnSnO_3 , ZnO et leurs composites sur verre et les films $\text{ZnO} : \text{M}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Mg}$) sur silicium :

II.6.1.1. Substrats en verre (solide glass)

Les propriétés des films dépendent beaucoup de l'état, de la nature du substrat et de la préparation de sa surface. En effet le processus de dépôt est directement influencé par la rugosité, les propriétés chimiques et l'énergie de surface [9, 10]. Le choix du verre comme substrat de dépôt est dû aux raisons suivantes :

- bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO , ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{k}^{-1}$ et $\alpha_{\text{zno}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{k}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat.
- pour des raisons économiques moins couteux et disponible.
- leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.
- pour procéder à l'application de la photocatalyse de colorants.

II.6.1.2. Substrats en silicium monocristallin

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

II.6.2. Choix de la température du substrat

La température de dépôt est impliquée dans tous les processus décrits précédemment, à l'exception de la génération de l'aérosol. En conséquence, la température de la surface du substrat est le paramètre déterminant de la morphologie et des propriétés du film déposé. En augmentant cette température, la morphologie par exemple, peut changer d'une structure fissurée à une structure poreuse. En effet, dans beaucoup d'études, la température de dépôt a été rapportée comme le paramètre le plus important du spray pyrolyse [11]. La température de chauffage du substrat utilisée est de 450°C .

II.6.3. Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépendent de la propreté et de l'état de substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier à l'œil que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Nous avons utilisé des substrats en verre et en silicium monocristallin dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de ZnO propres [12].

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats a été réalisé au laboratoire de structures, propriétés et Interaction inter-Atomiques (LASPIA) de l'Université Abbes Laghrour de Khenchela par un bain ultrasonique de type « Bandelin Sonorex », figure II.5.



Figure II.5. Bain ultrasonique

- ✓ Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- ✓ Utiliser le papier optique.
- ✓ Bain ultrasonique à l'eau distillée 15 minutes (15 min).
- ✓ Rinçage à l'eau distillée.
- ✓ Bain ultrasonique à l'éthanol 15 min.
- ✓ Rinçage à l'eau distillée.
- ✓ Bain ultrasonique à l'acétone 15 min.
- ✓ Rinçage à l'eau distillée.
- ✓ Séchage.

II.6.4. Préparation d'une solution

La solution que nous avons utilisée pour le dépôt de nos couches ZnO/Si est composée d'acétate de zinc [$Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$] comme précurseur et comme solvant on a utilisé :

Le méthanol (CH_3OH) mais à partir d'une certaine température il s'enflamme donc aux températures élevées on a utilisé l'eau distillée.

Propriétés physiques de l'acétate de zinc :



Figure II.6. L'acétate de zinc [13]

- ✓ La formule moléculaire : [$Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$].
- ✓ La masse molaire : 219,50 g/mol.
- ✓ État physique : Solide.
- ✓ Densité : 1,735 g/ml à 20°C.
- ✓ Point de fusion : 237°C [14].

Calcul de la masse en fonction de la concentration

Pour une concentration C on a :

$$C = \frac{n}{V_{\text{méthanol}}} \quad (\text{II. 1})$$

Avec :

- ✓ C : la concentration de la solution (mol/l).
- ✓ n : Le nombre de mole (mole).
- ✓ $V_{\text{méthanol}}$: le volume du solvant (ml).

$$n = \frac{m_{Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O}}{M_{Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O}} \quad (\text{II. 2})$$

- ✓ $m_{Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O}$: la masse de l'acétate de zinc.
- ✓ $M_{Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O}$: la masse molaire de l'acétate de zinc (g/mol).

On combine entre les deux équations en trouve que :

$$C = \frac{m_{\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{méthanol}} \cdot M_{\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{II.3})$$

$$m_{\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = C \cdot V_{\text{méthanol}} \cdot M_{\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{II.4})$$

Les films Zn-Sn-O (ZTO) ont été déposée à partir d'une solution Les précurseurs en poudre choisis pour leurs abondances dans la préparation de nos solutions sont l'acétate de zinc et le chlorure d'étain d'aluminium hydratés soit $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. On fait dissoudre ses sels de métaux dans les solvants qui sont l'eau distillée et le méthanol avec des concentrations relatives à un rapport molaire entre le précurseur de zinc et d'étain soit Zn/Sn de 0.8125, 1.0625, 1.3125 et 1.5. La fréquence des vibrations ultrasonores était de 20 kHz et la puissance de 130 W. Le flux des solutions pulvérisées est maintenu constant égal à 10 ml/min. Les couches ont été ensuite recuite à la température de 550°C pendant 2h.

II.7. Dispositif expérimental

Le dépôt de couche mince par spray pyrolyse ultrasonique (USP) a été réalisé au laboratoire de Structures, Propriétés et Interaction Inter-Atomiques (LASPIA) de l'Université Abbes Laghrour de Khenchela, le dispositif expérimental utilisé est présenté sur la (Figure II.7).



Figure II.7. Dispositif de dépôt des couches minces par spray pyrolyse ultrasonique

Le dispositif est composé des éléments suivants :

1. Générateur des ultrasons.
2. Atomiseur.
3. Substrat.
4. Plaque chauffante.
5. Le bec.
6. Contrôleur de débit.
7. Seringue porte solution.

II.8. Diffraction des rayons X

C'est la technique la plus importante pour la détermination des structures cristallines. Utilisée pour identifier le type de réseau et la distance inter réticulaire des plans, ainsi que les mesures de contrainte, de texture, de la taille des cristallites.

II.8.1. Production des RX

Les rayons X sont produits par l'interaction d'électrons avec une cible métallique. Ces électrons sont émis par un filament de tungstène chauffé par effet Joule. Ils sont accélérés par un champ électrique créé par une différence de potentiel V entre une cathode constituée par le filament et une anode constituée par la cible [15]. Un ordre de grandeur du faible rendement énergétique $\eta = ((\text{énergie des photons}) / (\text{énergie des électrons}))$ en % est donné par la formule suivante :
$$\eta = 1,1 \cdot 10^{-9} \cdot Z \cdot V \quad (\text{II. 5})$$

Avec :

Z : numéro atomique de la cible.

V : d.d.p. anode-cathode(en V).

La majorité de l'énergie est donc perdue sous forme de chaleur qu'il faut éliminer en refroidissant l'anticathode (en général par une circulation d'eau) [16].

Notons également que les électrons sont concentrés sur la cible par un wehnelt et que l'ensemble est placé dans une enceinte sous vide secondaire (10^{-7} torr) constituant le tube à rayons X. Si l'énergie des électrons est suffisante pour exciter les niveaux de cœur (K, L, M) des atomes de l'anode (anticathode), leur désexcitation produit l'émission de photons X [15].

II.8.2. Détection des rayons X

II.8.2.1. Écrans fluorescents

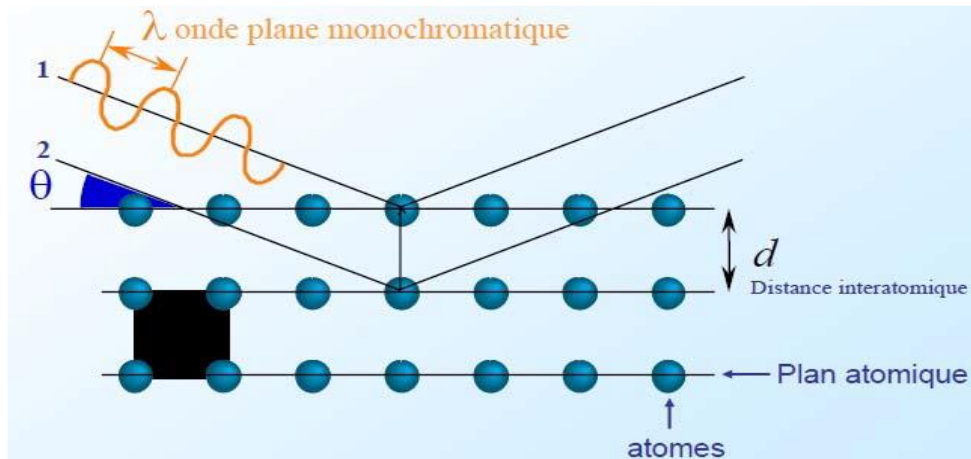
Les rayons X (RX), invisibles à l'œil, peuvent être transformés en radiations visibles en rendant fluorescentes (ne pas confondre la "fluorescence dans le visible" avec la "fluorescence X" décrite précédemment) certaines substances comme l'oxyde de zinc. La lumière émise par un écran soumis à l'action des rayons X est d'autant plus intense que l'intensité du faisceau est importante. De tels écrans sont utilisés pour la localisation des faisceaux RX lors des réglages [15].

II.8.2.2. Films photographiques

Les films photographiques ont longtemps été utilisés pour la détermination précise de la position et de l'intensité des raies dans les diagrammes de diffraction. Les mesures d'intensité sur les films sont maintenant abandonnées au profit d'autres techniques plus précises. Les émulsions photographiques utilisées sont des émulsions à gros grains de bromure d'argent. Actuellement l'usage des films est surtout réservé aux techniques qui ne nécessitent pas la mesure de l'intensité des taches de diffraction [15].

II.8.3. Spectromètre à rayons X

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0.01 et 10Å. Mais le domaine utilisé pour la caractérisation des matériaux est [0.1, 10] Å. La diffraction des rayons X est une technique d'analyse idéale pour l'étude d'échantillons solides cristallisés. En métallurgie des poudres ou des monocristaux, on a coutume d'analyser la structure des matériaux par le biais de la diffraction des rayons X. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances inter atomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible. Ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X [14], figure II.8.



Les

Figure II.8. Principe de la loi de Bragg [10]

directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées 'pics de diffraction», peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante - loi de Bragg :

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (\text{II. 6})$$

- ✓ d : distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques.
- ✓ θ : demi angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).
- ✓ n : ordre de réflexion (nombre entier).
- ✓ λ : longueur d'onde des rayons X.

II.8.3.1. Détermination de la taille des cristallites

Le diffractomètre est constitué essentiellement d'un tube à rayons X où différentes sources sont utilisées tels que le cuivre, le cobalt, etc., d'une plateforme contenant le porte échantillon, et d'un détecteur caractérisé par une grande résolution [17].

La taille des cristallites des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X [2]. La taille D des grains est calculée en utilisant la formule de Debye

Scherrer:

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{II. 7})$$

- ✓ D : la taille des cristallites \AA .
- ✓ λ : longueur d'onde (nm).

- ✓ θ : l'angle de diffraction (rad).
- ✓ β : la largeur à mi hauteur (rad).

II.8.3.2. Détermination de paramètre de maille

La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance d par la formule de Bragg. Or nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (h, k, l) et la distance inter réticulaire (d_{hkl}) d'intervenir les paramètres de maille de l'échantillon [2, 4, 18].

Dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression de la distance entre plans (hkl) est donnée sous la forme suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\frac{2}{\sqrt{3}}\sqrt{(h^2+k^2+hk) + \frac{3}{4}l^2\frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{II. 8})$$

a et c étant les paramètres de maille.

On remplace cette relation en la relation de Bragg, avec l'approximation du premier ordre lorsque $n=1$, on trouve :

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{a}{c}\right)l^2 \right] \quad (\text{II. 9})$$

La constante de réseau a pour le plan (100) est calculée par :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin \theta} \quad (\text{II. 10})$$

Pour le plan (002), la constante de réseau c est calculée par :

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (\text{II. 11})$$

La mesure des paramètres de maille donnera une indication sur l'état de contraintes des couches déposées par comparaison aux valeurs théoriques ; $a_0 = 3,249 \text{ \AA}$ et $c_0 = 5.205 \text{ \AA}$, paramètres de maille de ZnO.

II.8.3.3. Contraintes

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances inter-réticulaires d , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état des contraintes de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections. L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction [2, 10].

Les contraintes internes C peuvent être calculées à partir des expressions suivantes :

$$\sigma_{film}^{XRD} = \frac{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})}{2C_{13}} \times \frac{c_{film} - c_{massif}}{c_{massif}} \quad (II. 12)$$

Avec : $\sigma_{film} = -233\varepsilon$ [GPa]

Où c_{ij} les constantes élastiques de ZnO sont données par les valeurs suivantes :

- $C_{11} = 209.7$ GPa.
- $C_{12} = 121.1$ GPa.
- $C_{13} = 105.1$ GPa.
- $C_{33} = 210.9$ GPa.

II.8.3.4. Coefficient de texturation

L'orientation des cristaux et les directions privilégiées de croissance peuvent également être déduites du diffractogramme. Elles sont quantifiées par le biais du coefficient de texture des différents pics qui est donné par la formule de Barret–Massalski [2].

$$T_{C_{hkl}} = \frac{I_{hkl}}{I_{0hkl}} \quad (II. 13)$$
$$T_{C_{hkl}} = \frac{I_{hkl}}{\frac{1}{N} \sum I_{0hkl}}$$

Avec :

$T_{C_{hkl}}$: Coefficient de texture de la raie (hkl).

I_{hkl} : Intensité de la raie (hkl).

I_{0hkl} : Intensité de référence de la raie (hkl).

N : nombre de pics considérés.

II.8.4. Description du montage expérimental et diffractomètre utilisés

Le montage expérimental est constitué d'un diffractomètre deux cercles (θ - 2θ) utilisé en spectromètre à l'aide d'un monocristal analyseur (échantillon).

Le dispositif expérimental de la DRX est comprend :

- Un tube à rayons X monochromatique, le porte échantillon et le détecteur des photons X. il est représenté sur (la figure II.9).

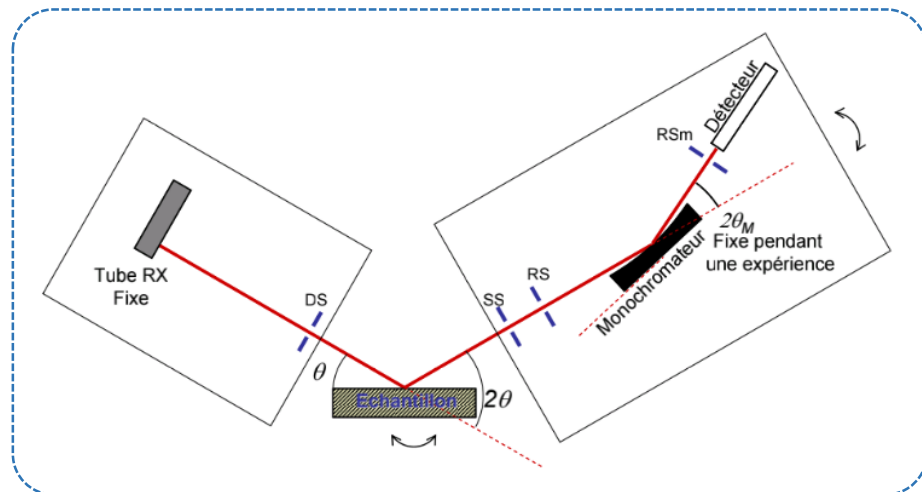


Figure II. 9. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X [19]

- Un cercle goniométrique sur lequel se déplace le détecteur des rayons X et un cercle de focalisation sur lequel le rayonnement diffusé est concentré avant la détection. Les rayons X incidents sont diffractés par l'échantillon et récoltés par le détecteur des photons X. Ce détecteur compte le nombre de photons reçus en fonction de l'angle 2θ formé entre le détecteur et le faisceau de rayons X incidents. On obtient ainsi des diagrammes de diffraction nous donnant l'intensité de photons diffractés (nombre de coups) en fonction de 2θ . La longueur d'onde des rayons X dépend de la nature de l'anticathode utilisée pour leur génération [12].

Dans notre travail nous avons utilisé un diffractomètres disponible à « l'université de Oum El Bouaghi » de types Bruker AXS D8 ADVANCE (figure II. 10) .Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiations $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde de $1,5418 \text{ \AA}$.

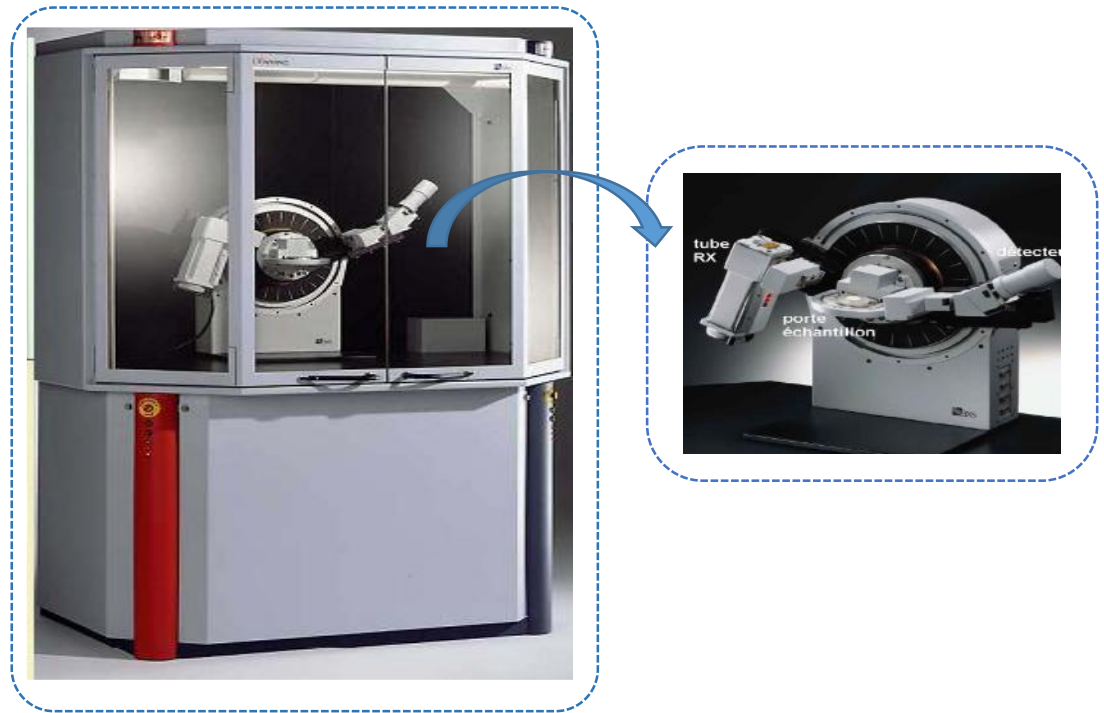


Figure II.10. Diffractomètre du type BRUKER-AXS type D8 [6, 11]

II.9. Spectroscopie UV-visible-NIR

La spectrophotométrie UV-Visible-NIR est une technique permettant d'étudier les propriétés optiques des couches minces. Elle consiste à envoyer un faisceau de rayons lumineux monochromatique sur la couche et à mesurer l'intensité du rayon transmis ou réfléchi. Avant d'atteindre la couche, le rayon est préalablement séparé en deux. Ainsi, l'un des deux rayons ainsi obtenus servira de référence, afin d'évaluer le pourcentage de lumière transmis par la couche.

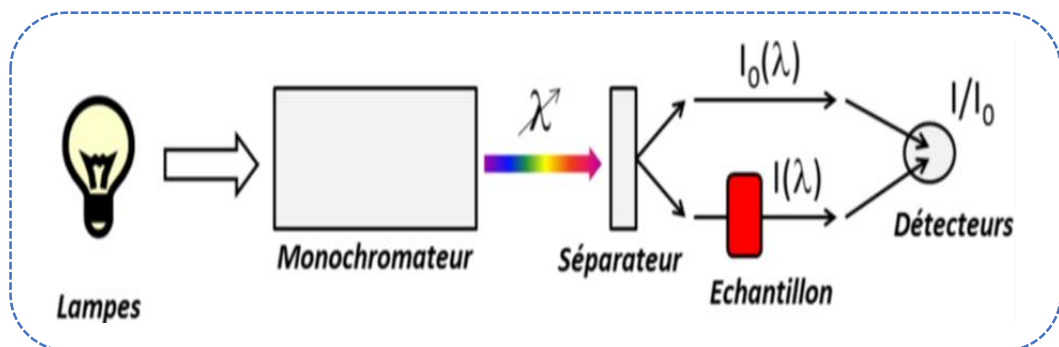


Figure II.11. Principe de fonctionnement de la spectroscopie UV-visible-NIR [20]

Chapitre II Techniques expérimentales de dépôt et de caractérisation

La spectroscopie UV-visible étudie l'interaction entre la matière et la lumière. Consiste en l'analyse détaillée de spectres optique de corps (solide, liquide ou gazeux). Les rayonnements de la gamme 250-2500 nm sont sensibles à certaines propriétés physiques plus globales des couches telles que l'épaisseur, la largeur de bande interdite ainsi que le gap optique, ou l'indice de réfraction. La spectroscopie UV-visible-NIR permet théoriquement d'accéder à de tels paramètres. Mais dans notre cas, étant donné que nous souhaitons obtenir des oxydes transparents conducteurs, le plus important est d'obtenir une valeur de transmittance dans la lumière visible [19,21]. Dans cette étude, les propriétés optiques mesurées sont la transmittance (T), en vue de déduire l'énergie de gap optique, des nano catalyseurs à base de ZnO.

Les spectres de transmission UV/visible des dépôts ont été réalisés au sein du laboratoire (LASPI²A) de l'université de Khenchela sur un spectrophotomètre de type SpectroScan 8D (Figure II.12).

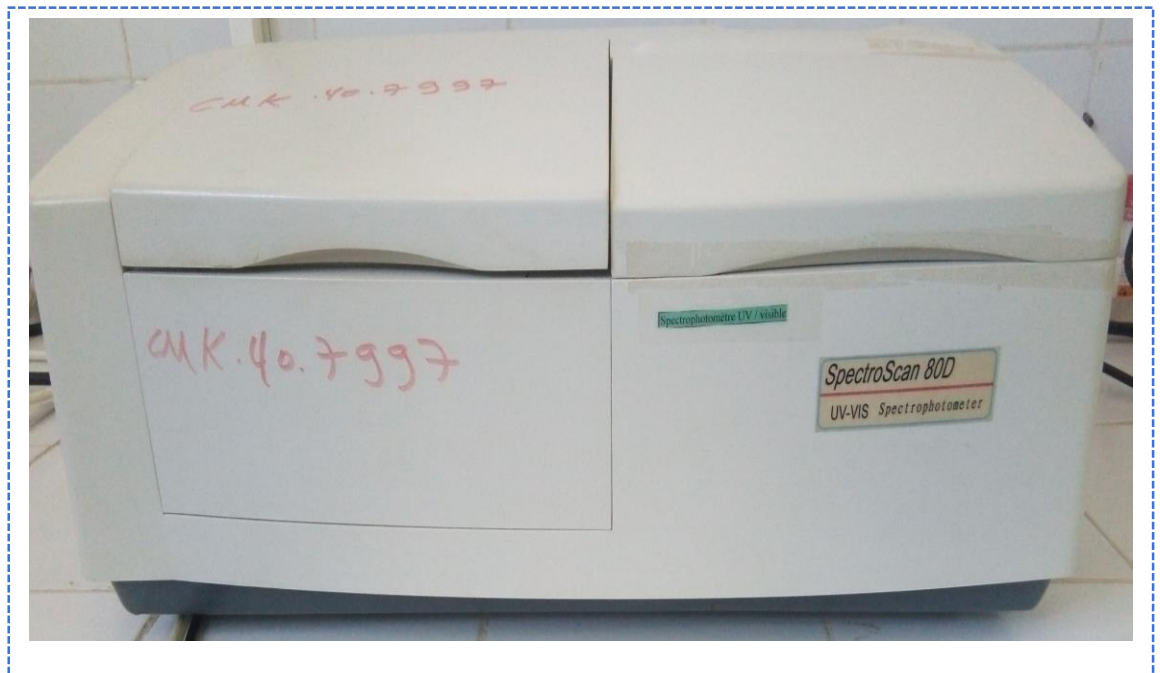


Figure II.12. spectrophotomètre de type Spectro Scan 80D

II.9.1. Détermination des coefficients d'absorption et d'extinction

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T en (%) [14]. La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis et l'épaisseur de la couche "e" avec le coefficient d'absorption [10].

On donne le coefficient d'absorption Par la formule suivante :

$$\alpha = -\frac{1}{I} \cdot \frac{dI}{de} \quad (\text{II. 14})$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à tous les interfaces : air- couche, air-substrat et couche _substrat [6].

On fait une séparation de la variable

$$\alpha \cdot de = -\frac{1}{I} \cdot dI \quad (\text{II. 15})$$

On intégré on trouve :

$$\int_0^e \alpha \cdot dx = \int_{I_0}^I -\frac{1}{I} \cdot dI \quad (\text{II. 16})$$

$$I = I_0 e^{-\alpha \cdot e} \quad (\text{II. 17})$$

Donc :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{T}{100} = e^{-\alpha \cdot e} \quad (\text{II. 18})$$

Tel que :

- ✓ T : la transmittance.
- ✓ I_0 : Intensité de la lumière incidente.
- ✓ I : Intensité lumineuse transmise.
- ✓ α : Coefficient d'absorption.
- ✓ e : Epaisseur de la couche déposée.

Le coefficient d'absorption du film est lié au coefficient d'extinction K par la relation [22].

$$K = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi} \quad (\text{II. 19})$$

II.9.2. Détermination du gap optique

Dans le domaine de forte absorption $\alpha > 10^4$ et pour un gap direct. Le coefficient d'absorption est lié à l'énergie du photon transmis et le gap E_g (le seuil d'absorption optique) dans le cas d'un semi-conducteur par la relation suivante :

$$\alpha h\nu = A \cdot (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II. 20})$$

- ✓ A: Constante.
- ✓ E_g : Gap optique en eV.
- ✓ $h\nu$: L'énergie d'un photon eV.

Sachant que :

$$h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.24}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (\text{II. 21})$$

Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon ($E = h\nu$) et par la méthode d'extrapolation, l'intersection de la tangente avec l'axe des x (c'est-à-dire pour $((\alpha h\nu)^2 = 0)$, représente le gap optique E_g [6, 10,14].

II.9.3. Energie de queue d'Urbach

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. Le Spray Pyrolyse est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par condensation. Dans cette situation les atomes arrivant sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur de la liaison Zn-O, cet écart est connu sous le nom de désordre [6, 10]. D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme :

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (\text{II. 22})$$

En trouvant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$, on peut déterminer graphiquement la valeur de E_U .

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_U} \quad (\text{II. 23})$$

Tel que :

- ✓ α : coefficient d'absorption.
- ✓ α_0 : est une constante.
- ✓ E_U : énergie d'Urbach.
- ✓ $h\nu$: l'énergie d'un photon eV.

La pente logarithmique $1/E_U$, dans la région de forte absorption (3eV - 4eV), permet d'évaluer le désordre du film E_U (l'inverse de cette pente).

II.10. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les liaisons internes des molécules permettent aux atomes de vibrer autour d'une position moyenne. La spectroscopie infrarouge est basée sur l'association d'une fréquence de vibration à un groupe moléculaire particulier [23].

II.10.1. Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet de détecter des vibrations caractéristiques des liaisons et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau pour déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et on mesure les longueurs d'ondes aux quelles le matériau absorbe ainsi que les intensités de l'absorption, La gamme des longueurs d'ondes infrarouges envoyées sur l'échantillon est comprise entre 2,5 et 25 μm , soit des fréquences qui varient entre 400 à 4000 cm^{-1} [24]. Les spectres FTIR contiennent généralement deux zones, la 1^{ère} zone ($< 1500 \text{ cm}^{-1}$) dite « empreinte digitale » car elle contient un très grand nombre de bandes aux formes variées. Tandis que la 2^{ème} zone ($> 1500 \text{ cm}^{-1}$) contient la plupart des bandes qui sont caractéristiques des groupes fonctionnels [25].

Nos spectres IR ont été enregistrés à l'université Abbes Laghrour de Khenchela, au niveau du laboratoire (LASPI²A) sur un spectromètre à transformée de Fourier, FTIR – Perkin Elmer, voir figure II.13.



Figure II.13. Spectromètre à transformée de Fourier, FTIR – Perkin Elmer

Chapitre II Techniques expérimentales de dépôt et de caractérisation

La position de la bande d'absorption dépend de ;

- la masse des atomes attachés à la liaison (plus les atomes sont gros plus faible est la fréquence).
- la force de cette liaison (plus forte est la constante plus élevée est la fréquence).

L'intensité de la bande dépend de l'existence de plusieurs groupes du même type, de la valeur du moment dipolaire du groupe fonctionnel et de la variation du moment dipolaire. Plus il y a de groupes du même type et plus la liaison est polarisée, plus forte sera l'intensité [26140].

II.10.2. Elaboration des pastilles

On procède au pesage de la substance issue de la couche à analyser (en routine, une pesée de 10 à 100 μg) obtenue après grattage de la couche à l'aide d'une balance automatique au μg . Le broyage doit être soigné, d'une durée standardisée (10 minutes par exemple). Il se fait en présence de bromure de césium (23 ± 2 mg pour une pastille de 5 mm de diamètre) ou KBr. Ce dernier est indispensable pour obtenir des spectres dans l'infrarouge lointain (jusqu'à 200 cm^{-1}). L'opération se fait dans un mini-mortier en alumine monocristalline ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), incolore, saphir ou rubis suivant la couleur de l'échantillon. Après broyage, on procède immédiatement au pastillage à l'aide d'un moule approprié (5 ou 3 mm de diamètre) placé sous une presse hydraulique.

L'élaboration des pastilles se décompose en 3 étapes.

La pesée : Pour respecter la loi de Beer-Lambert, la masse de produit à analyser (par grattage du film de son substrat) doit se situer entre : 40 et 150 μg pour les pastilles de \varnothing 5mm, 5 et 40 μg pour les pastilles de \varnothing 3mm. On ajoute au produit une masse de bromure de césium (20-25 mg pour le \varnothing 5mm, 10 mg pour le \varnothing 3mm), transparent à l'infrarouge jusqu'à 200 cm^{-1} , qui sert à agglomérer. Les pesées s'effectuent dans la salle des balances, avec la microbalance de précision METLER et dans une coupelle en or.

Le broyage : Il a pour but de bien répartir le produit dans la pastille afin que la surface de produit traversée par le rayon soit maximale. Le temps de broyage optimum est de 10 minutes. Un pilon en saphir monocristallin est utilisé lors du broyage du mélange. Mettre en place le piston et le miroir inférieur de telle sorte que les surfaces mirées doivent être en contact avec l'échantillon.

Après broyage, la poudre obtenue est transférée dans la presse appropriée. Ensuite, on met une très faible quantité de CsBr dans le mortier, le broyer et l'ajouter dans la presse à

Chapitre II Techniques expérimentales de dépôt et de caractérisation

pastiller, ceci lave le mortier et permet de récupérer un maximum de produit. Après mise en place du miroir supérieur, du socle et du joint, la presse est prête.

La mise en presse : Après la mise en place de la presse et le raccordement à la pompe à vide, la pression est de 0.4 tonnes pour le Ø 3mm pendant 4 minutes et de 1.2 tonnes pour le Ø 5mm pendant 5 minutes.

Index des références bibliographiques

- [1] O.Bouchoul « Capteur de gaz à nanostructure ». Mémoire de magister, Université d'Oran , 2012, page 40.
- [2] L. Baghriche « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique ».Thèse de doctorat, Université Constantine, 2015, page 05 ,06 et 54.
- [3] A.Mosbah « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc ».Thèse de doctorat, Université Constantine ,2009 , page 04 et 31.
- [4] A. Moustaghfire « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc Application à la photo protection du polycarbonate ».Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, 2004, page 22et 58.
- [5] S.Rahmane « Elaboration et caractérisations des couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron ».Thèse de doctorat, Université Biskra, 2008 ,page 45et 46.
- [6] K.Kamili « Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain » .Mémoire de magister, Université Biskra, 2013, page 38et 48et 66.
- [7] S. Iaiche « Etude des couches minces $ZnAl_2O_4$, corrélation élaboration-propriétés et application ».Thèse de doctorat en sciences, Université Oum EL Bouaghi, 2016, page34 et87.
- [8] N. Boubrik « Comparaison des effets antireflets du SnO_2 et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction ».Mémoire de magister, Université Tizi-Ouzou, 2013, page 34.
- [9] S .Boulmelh « Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse ».Mémoire de magister, Université de Constantine, 2015 page 20,43, 47, 48,50 et 54.
- [10] A.Derbali « L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO) ».Mémoire de magister,Université Biskra, 2011 page 26.
- [11] N. Bencherif « synthèse et caractérisation des filme mince de ZnO pue et dopé l'indium par la technique de spray pyrolyses ultrasonique ».Mémoire de magister, Université d'Oran, 2014, page 34,44.
- [12] S. Chelouche « Propriétés des fenêtres optiques ZnO : Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS ».Mémoire de magister, Université Sétif,2012, page35,39.
- [13] .H.Belkacemi «Dépôt et Caractérisations des Couches minces de ZnO avec différentes Sources de Zinc ».Mémoire de magister, Université Biskra, 2011, page24.
- [14] S.Hafri « Étude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par le technique spray ultrasonique ».Mémoire de magister, Université d'Oran, 2015, page28,38, 39 et 50.

- [15] M. Bourahla « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs non dopées et dopées par voie sol-gel ».Mémoire de master, Université Boumerdas 2017 page 38.
- [16] P. Gravereau « Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres ». 3^{ème} édition, Masson, France 2012, page 42et 57.
- [17] S. Ghanéen « Elaboration et caractérisation des matériaux en couches minces d'oxydes de zinc pour applications capteurs ».Thèse de doctorat, UniversitéConstantine, page 60.
- [18] P. Bindu, S. Thomas « Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles : X-ray peak profile analysis » .Centre for Nanoscience and Nanotechnology, Mahatma Gandhi University, 30 July, Kerala, India, 2014, page 126.
- [19] L. Gremillard « Diffraction des Rayons X », Séminaire groupe Céramiques 09 Mai, La Pesse, 2011, page31.
- [20] L. Bergerot « étude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type p en couches minces pour des applications à l'électronique transparent ou au photovoltaïque ».Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2015, page75.
- [21] A. Rosset « Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photo catalyse solaire ».Thèse de doctorat, Université de Perignan via domitia ,2015,page 78.
- [22] M.Wakaki « Optical materiale and application », 2^{ème} édition, CRCPress, New York, 2013, page 13.
- [23] A. Ballandras « Apport et limitation de la spectroscopie infrarouge à la compréhension du phénomène de physisorption sur les zéolithes de topologie MFI ».Thèse de doctorat, université Bourgone, 2011, page 57.
- [24] R .Ghomri « Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé ».Thèse de doctorat, université Annaba, 2017, page 44.
- [25] H .Belkhalifa « Etude de l'effet du recuit à haute température sur les propriétés des couches minces de ZnO déposées par spray pyrolyse pour application photovoltaïque ».Mémoire de magister, Boumerdas, 2010, page 71.
- [26] P. Gans «Vibrating molecules: an introduction to the interpraichane of infrared and raman spectre ».1^{ère} édition, London: Chapman and Hall, 1971,page 221.

Chapitre III :
Résultats et
interprétations

L'objet de ce chapitre est de présenter et discuter dans une première partie, les résultats expérimentaux des caractérisations par la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Visible et le FTIR des films de l'oxyde de zinc non dopés et dopés par l'argent et le magnésium effectués par différents pourcentages ainsi que leur application en tant que senseurs de gaz. En seconde partie, l'étude du physico-chimique du système Zn-Sn-O et de l'application des différents systèmes obtenus comme photo-catalyseurs est également présentée.

III.1. ZnO : Ag - Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)

III.1.1. ZnO non dopé

La figure (III.1) représente le spectre de diffraction des rayons X du film non dopé déposé sur le silicium par la technique de spray pyrolyse ultrasonique sans recuit. La cristallisation du ZnO avec la structure hexagonale wurtzite est notée par la présence des pics sur le spectre correspondants principalement aux plans atomiques (002) et (101) positionnés aux angles de diffraction $2\theta = 34,523^\circ$ et $36,392^\circ$, respectivement conformément à la carte JCPDS 00-036-1451, annexe A. On remarque que le pic le plus intense est selon le plan (002).

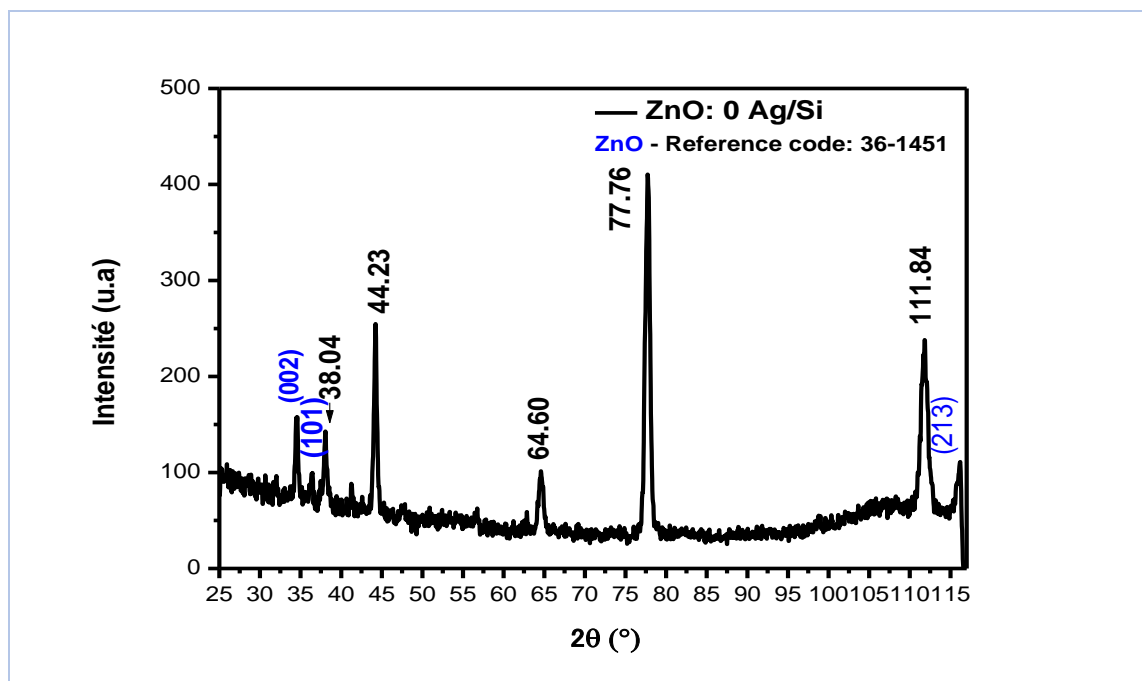


Figure III.1. Spectre de diffraction des rayons X du film ZnO non dopé

III.1.2. ZnO dopé 1% Ag

La figure (III. 2) représente le spectre de diffraction des rayons X du film ZnO dopé de 1% Ag, déposé sur substrat Si par USP sans recuit. L'enregistrement RX signale 7 pics de diffraction correspondant aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112) de la structure hexagonale wurtzite selon la carte JCPDS 00-036-1451 de ZnO. Le pic le plus intense est selon le plan (002).

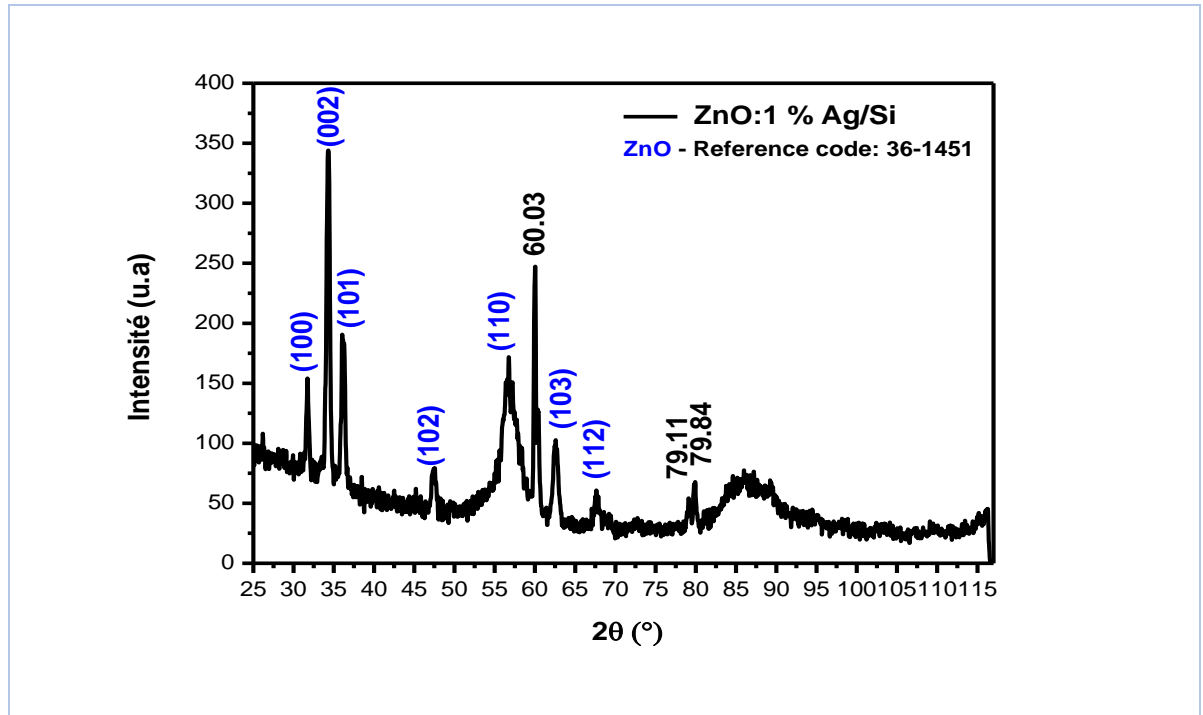


Figure III.2. Spectre de diffraction des rayons X du film ZnO dopé 1% Ag

III.1.3. ZnO dopé 3% Ag

La figure (III.3) représente la courbe de diffraction des rayons X du dépôt sur Si de ZnO dopé de 3% Ag non recuit. On note la présence de plusieurs pics de diffraction de la phase ZnO de la structure hexagonale wurtzite correspondant aux plans (100), (002), (101), (102), (103) et (202). La présence de 3 pics de diffraction de l'argent aux positions $2\theta = 37,83^\circ$, $44,07^\circ$ et $64,24^\circ$ ont été attribués aux plans atomiques (101), (200) et (220), respectivement. Le dépouillement du spectre RX s'est fait selon les cartes JCPDS 00-036-1451 et 01-087-0897 de ZnO et l'Ag, respectivement. La croissance du ZnO se fait préférentiellement selon l'orientation perpendiculaire au substrat suivant le plan (002).

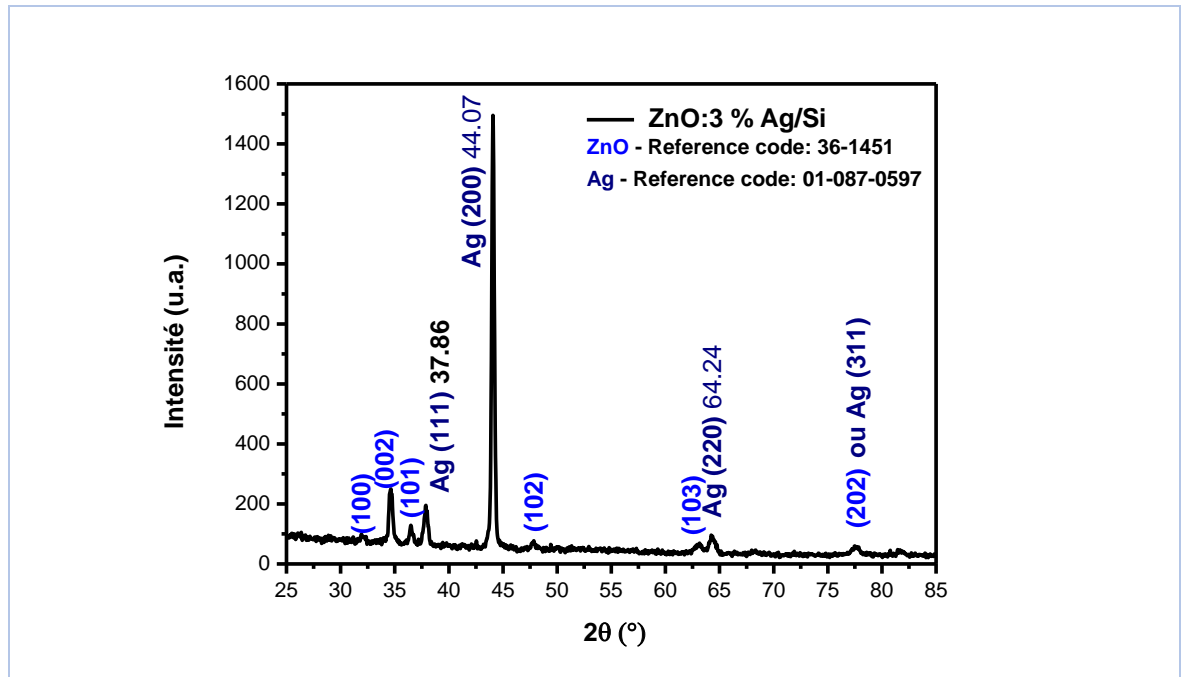


Figure III.3. Diffractogramme des rayons X du film ZnO dopé 3% Ag

III.1.4. ZnO dopé 6% Ag

La figure (III.4) reflète l'enregistrement de la diffraction des rayons X de la couche mince ZnO dopé à 6% Ag déposée sur substrat de silicium par spray pyrolyse non recuite. La présence de l'oxyde de zinc comme phase pure sans la ségrégation de l'argent est clairement notée par la présence de plusieurs pics de diffraction correspondant respectivement aux plans (002), (101), (102), (103) et (112) de la structure hexagonale wurtzite en concordance avec la carte JCPDS 00-036-1451 de ZnO. Le pic le plus intense est selon le plan (002) de grande intensité reflétant la bonne cristallinité de la phase formée.

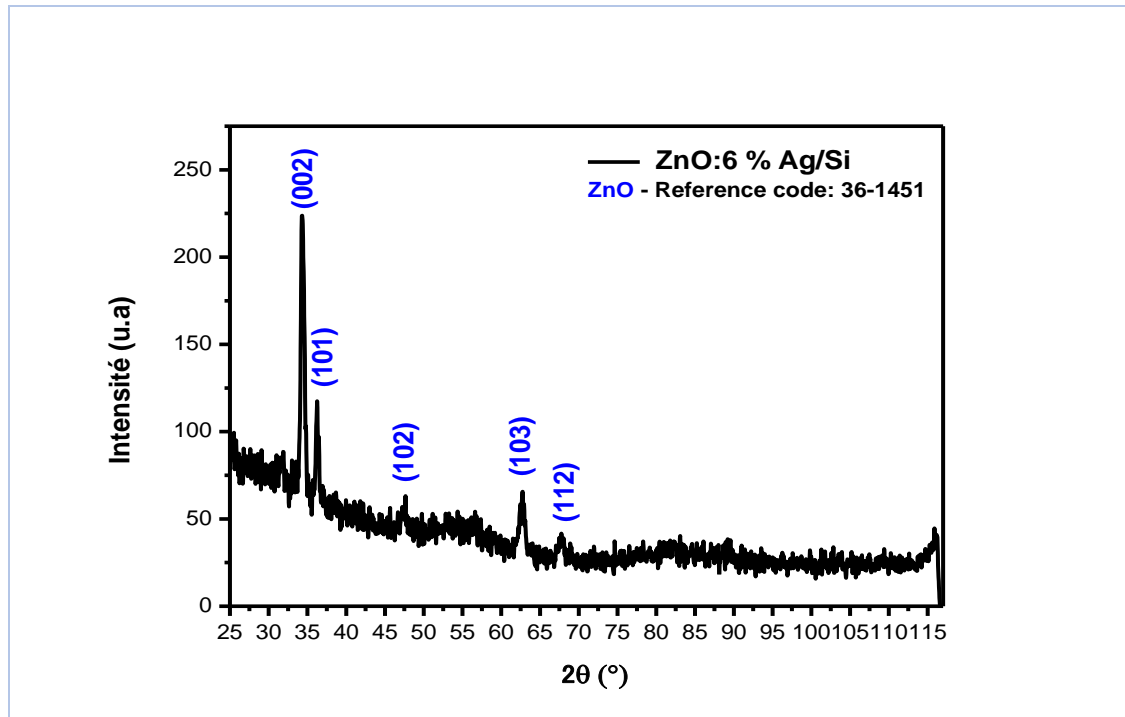


Figure III.4. Diffractogramme des rayons X du film ZnO dopé 6% Ag

III.1.5. ZnO dopé 9% Ag

La figure (III.5) représente le spectre DRX de l'échantillon de dopé 9% ZnO d'Ag, déposé sur substrat Si par USP non recuit. On remarque la présence de pics de diffraction correspondant respectivement aux plans (002) et (101) de la structure hexagonale wurtzite de ZnO selon la carte JCPDS 00-036-1451. On remarque que le pic le plus intense est selon le plan (002) suggérant que la croissance de la phase se fait suivant l'orientation c perpendiculaire au substrat. La présence de deux pics de la famille Si (h00) correspondants au substrat Si (100) est également notée.

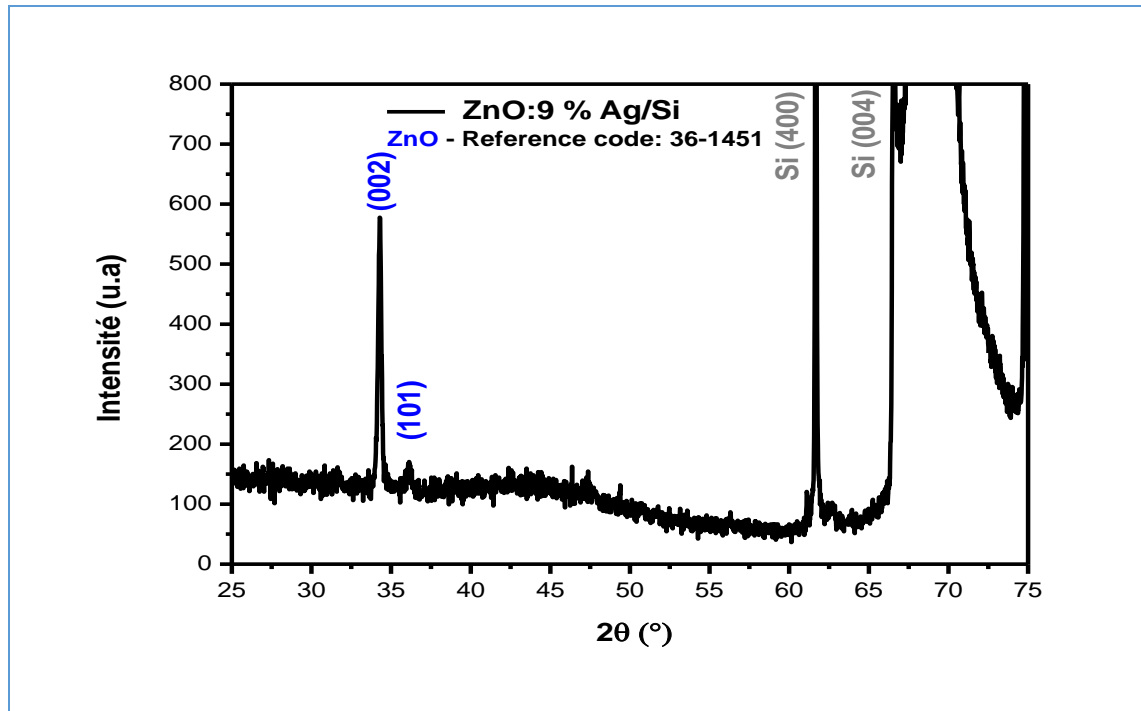


Figure III.5 .Diffractogramme des rayons X du film ZnO dopé 9% Ag

III.1.6. ZnO dopé 6% Ag/FTO

La figure (III.6) est relative au spectre RX du film ZnO dopé de 6% Ag déposé sur un substrat de verre conducteur qui est l'oxyde d'étain dopé fluorine ($\text{SnO}_2 : \text{F}$) par la technique de spray pyrolyse ultrasonique sans recuit. En première observation on note la diffraction de plusieurs pics correspondants au substrat SnO_2 selon la carte JCPDS 01-077-0447, annexe B La formation de la phase unique de l'oxyde de zinc et notée par la diffraction de 4 pics dont l'intensité est assez faible comparativement à ceux du substrat et ce parce que la diffraction des rayons X n'est pas rasante. Les pics de diffraction sont en parfait accord avec la carte JCPDS 00-036-1451. On remarque que le pic le plus intense est selon le plan (101).

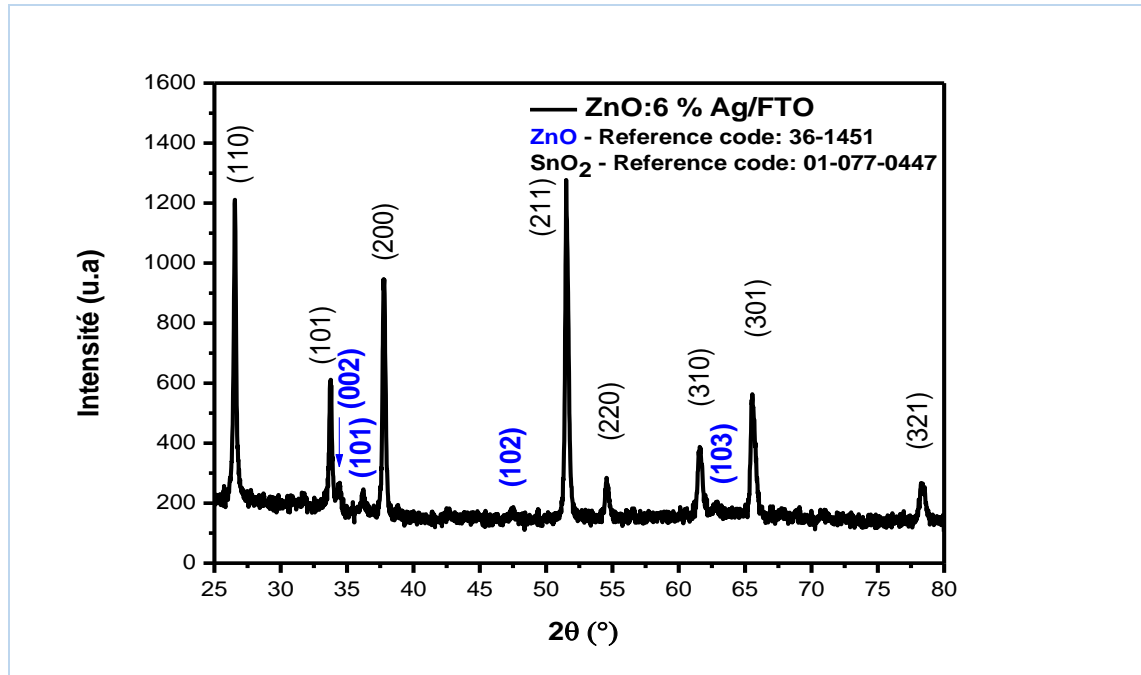


Figure III.6 Spectre DRX du film ZnO dopé 6% Ag/FTO.

III.1.7. Taille des gains

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des cristallites D dans les couches minces du ZnO et représentée en fonction de la concentration en argent sur la figure III.7. Comme il a été noté dans le deuxième chapitre par la formule Scherrer (II. 5), la taille des cristallites a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction le plus intense pour chaque spectre soit pour chaque film doté d'un taux de dopage précis.

	Position 2θ (°)	d_{hkl} (Å)	h k l	FWHM (β) (°)	D (nm)
ZnO pur	34,511	2,599	002	0,328	25
ZnO dopé 1% Ag	34,302	2,614	002	0,398	21
ZnO dopé 3% Ag	34,635	2,590	002	0,320	26
ZnO dopé 6% Ag	34,372	2,609	002	0,440	19
ZnO dopé 9% Ag	34,288	2,615	002	0,212	39
ZnO dopé 6% Ag/FTO	36,205	2,481	101	0,198	42

Tableau III.1. Différents paramètres structuraux et taille des cristallites de ZnO pur est dopé par l'Ag

La première remarque qu'on aperçoit est que la taille des cristallites est nanométriques comprises entre 19 – 39 nm pour les films ZnO : Ag sur silicium. La taille des cristallites de ZnO déposé sur FTO est de l'ordre de 42 nm, un petit peu supérieure que la taille des

cristallites ZnO croissants sur silicium. La nature du substrat influe sur la croissance du ZnO. La taille des cristallites estimée pour les différents taux de dopage connaît une variation, ceci suggère que le dopage est un paramètre qui influe sur la taille des cristallites. De plus à partir de ces résultats on arrive à déduire que plus les pics sont larges plus la taille des cristallites sont petits. La taille des cristallites de la couche de ZnO dopé avec 6% Ag/Si de 19 nm est la plus faible de tous les films.

Les atomes de l'Ag occupent des sites substitutionnels aux atomes de zinc dans la structure de ZnO. La substitution du Zn^{2+} par l' Ag^{2+} dans la structure cristalline ZnO a été notée par Fonseca et al. [1] dans les nanoparticules sous trois différents dosages de dopage – Ag (5, 9 et 11%) ainsi que par Rahman et al. [2]. Li et al. Reportent dans leurs calculs que les énergies de formation calculées sont très faibles pour les dopants Ag aux sites de substitution-Zn (à la fois sous une concentration en Ag faible et élevée), mais plutôt élevées aux sites de substitution-O et interstitiels dans des conditions riches en O [3]. Vallejo et al. reportent également que pour le ZnO dopé à l'argent, Ag à une grande affinité dans la substitution de Zn^{+2} [4].

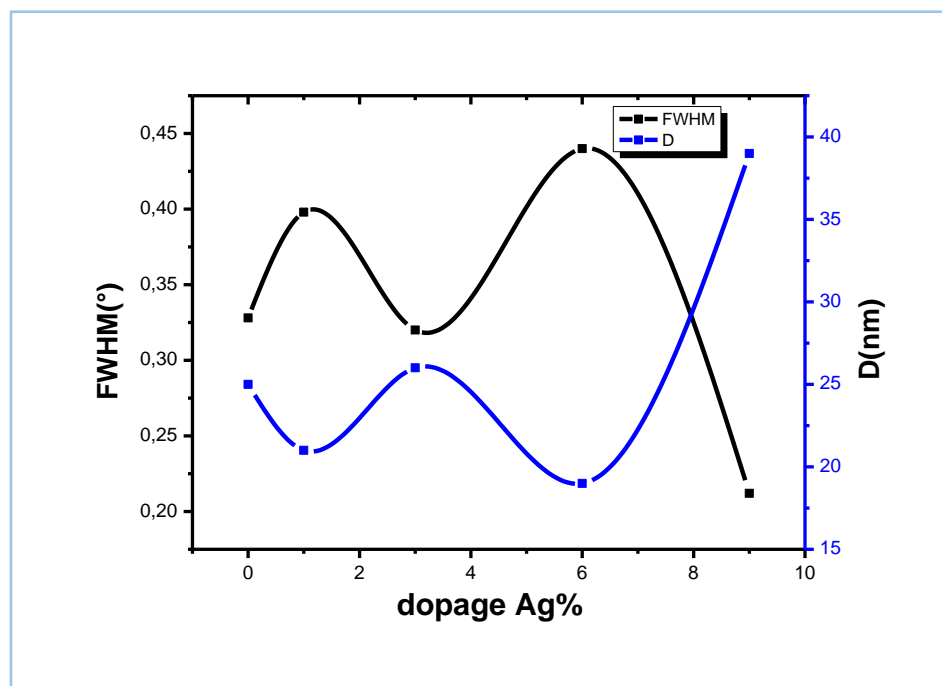


Figure III.7. Graphique de la largeur à mi-hauteur FWHM et la taille des cristallites en fonction du dopage

III.1.8. Paramètres des mailles et contraintes

Dans le cas des matériaux cristallins, la mesure des contraintes s’effectue généralement directement par le repérage du décalage des raies de diffraction X [5]. Comme il a été noté dans le chapitre II.

La taille des cristallites et la microdéformation dans les films ZnO ont été calculées à partir de la largeur intégrale et la position du pic (002).

Le calcul de la contrainte du film est basé sur le modèle de contrainte bi-axiale [6, 7, 8]. La microdéformation $\varepsilon = (C_{\text{filme}} - C_{\text{massif}})$ dans la direction de l’axe c, c’est-à-dire perpendiculaire à la surface du substrat mesurée par DRX avec m_{massif} et f_{film} sont les constantes de la maille de la poudre ZnO standard (sans contrainte ; $m_{\text{massif}} = 0,52069$ nm) et des films préparés. Pour calculer la contrainte σ_{filme} du film parallèle à la surface du film, la formule suivante a été utilisée, qui est valable pour un réseau hexagonal :

$$\sigma_{\text{filme}}^{DRX} = \frac{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})}{2C_{13}} \times \frac{C_{\text{filme}} - C_{\text{massif}}}{C_{\text{massif}}} \quad \text{(III.1)}$$

Pour les constantes élastiques C_{ij} , les données de ZnO monocristal ont été utilisées : $C_{11} = 208,8$, $C_{33} = 213,8$, $C_{12} = 119,7$, $C_{13} = 104,2$ GPa [7, 8]. Cela donne la relation numérique suivante pour la contrainte provenant de la DRX : $\sigma_{\text{film}} = -233\varepsilon$ (GPa). Les contraintes de tension de dilatation sont positives et les contraintes de compression sont négatives. Les valeurs négatives du stress montrent la dilatation de la structure et les valeurs positives du stress assignent la contraction de la structure [8].

	a(Å)	c(Å)	$\frac{c}{a}$	e_{zz}	C(GPa)
ZnO pur	3,492	5,198	1,489	$-1,708 \cdot 10^{-3}$	0,398
ZnO dopé 1% Ag	3,018	5,228	1,732	$4.033 \cdot 10^{-3}$	-0,940
ZnO dopé 3% Ag	2,991	5,180	1,732	$-5,185 \cdot 10^{-3}$	1,208
ZnO dopé 6% Ag	3,013	5,218	1,732	$2,113 \cdot 10^{-3}$	-0,492
ZnO dopé 9% Ag	3,486	5,230	1,500	$4,417 \cdot 10^{-3}$	-1,029
ZnO dope 6% Ag/FTO	3,308	4,962	1,500	-0,0470	10,951

Tableau III.2. Paramètres de maille et contraintes du ZnO Ag

- ✓ La valeur négative des contraintes indique la présence d’une compression de la maille cristalline.
- ✓ La valeur positive des contraintes indique la présence d’une dilatation de la maille.

La grande valeur de contrainte est dans le film à taux de dopage $\sim 6\%$ Ag /FTO, est la valeur la plus petite de contrainte correspond au film dont la valeur de dopage est de 6% Ag /Si et dans le ZnO pur.

➤ Ces comprissions et dilatations sont des défauts dans la maille.

III.2. ZnO : Mg - Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)

III.2.1. ZnO non dopé

Les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO non dopé et dopés avec Mg (2, 5 et 7%) déposées sur substrats de silicium sont reportés sur les figures (III.8, III.9, III.10 et III.11), respectivement ainsi que la superpositions de tous les ces spectres DRX, illustrée sur la figure (III.12) ont confirmé que tous les films étaient poly cristallins avec une structure hexagonale de type Wurtzite, ce résultat concorde avec la bibliographie [5]. La croissance des films est sensible à la température du substrat et à la nature de la solution. Indépendamment de la technique de dépôt, il est généralement rapporté que les couches minces de ZnO se développent suivant la direction (002) [9]. Ceci est dû à l'énergie de surface qui se trouve être la plus faible pour le cristal dans le cas d'une orientation (002).

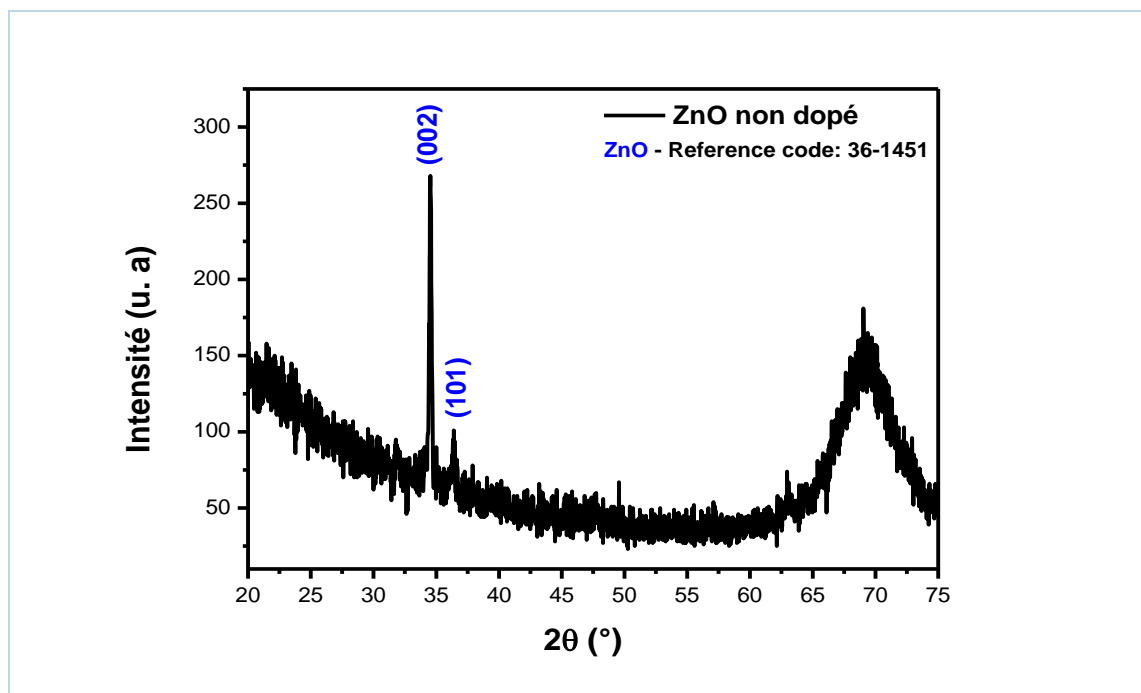


Figure III.8. Spectre de diffraction des rayons X du film de ZnO/Si non dopé

Tous les films élaborés présentent une structure cristalline pure du ZnO et une orientation préférentielle dans la direction du plan (002) suivant l'axe c , perpendiculaire à la surface du substrat (selon la carte JCPDS 00-036-1451 de ZnO). Les pics observés sont en bon accord avec cette référence. Les pics de diffraction correspondant aux plans cristallins (100), (002), (101), (102), (103) selon les spectres des différents taux de dopage.

III.2.2. ZnO dopé 2% Mg

Les figures (III.9, III.10 et III.11) sont les enregistrements de la diffraction des rayons X des couches dopées ZnO : Mg (2, 5 et 7%) en masse déposées sur substrat de silicium monocristallin (100) et (111). Tous les films présentent la phase pure ZnO selon la carte JCPDS 00-036-1451. Le cristal préfère l'orientation de croissance (002) pour les trois taux de dopages en Mg pour assurer l'orientation cristalline préférée [5]. L'intensité du pic relatif au plan (002) est inversement proportionnelle à la concentration du dopant-Mg, elle diminue quand le taux de dopage passe de 2 à 5 puis à 7% Mg. L'état cristallin est meilleur pour le film à 2%.

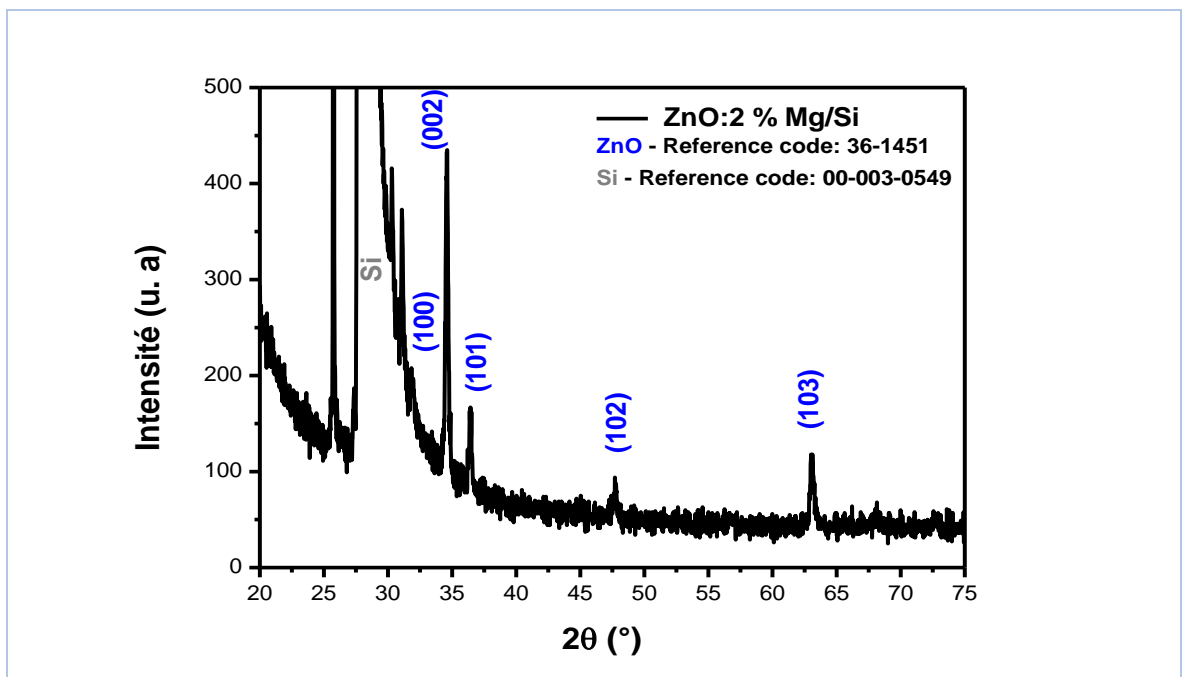
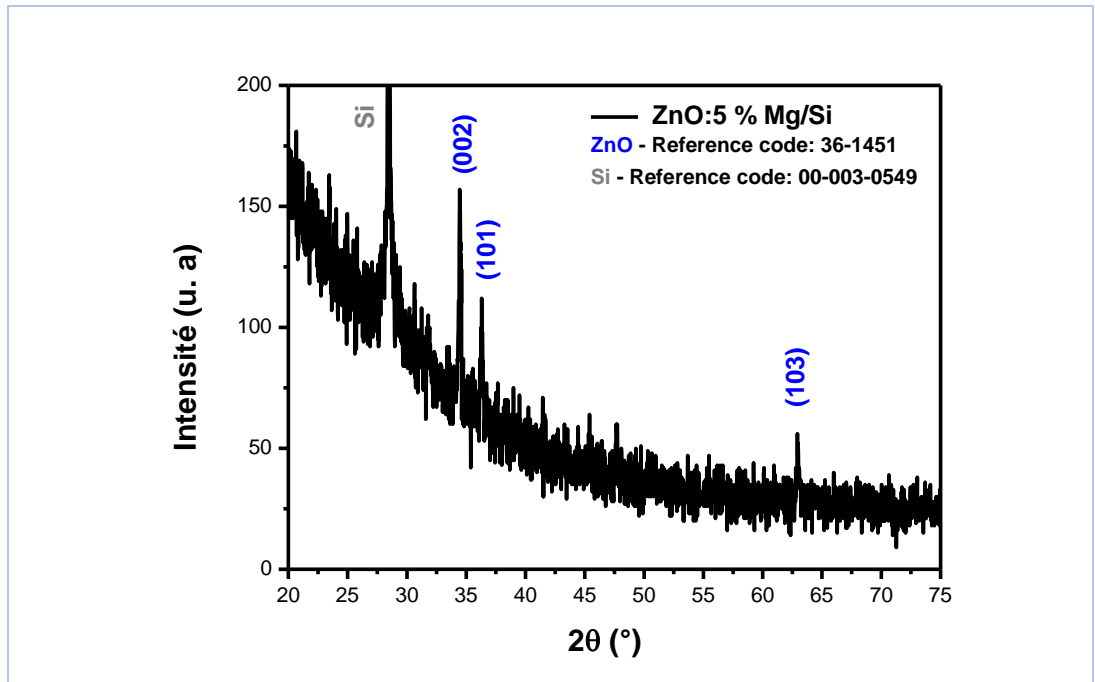
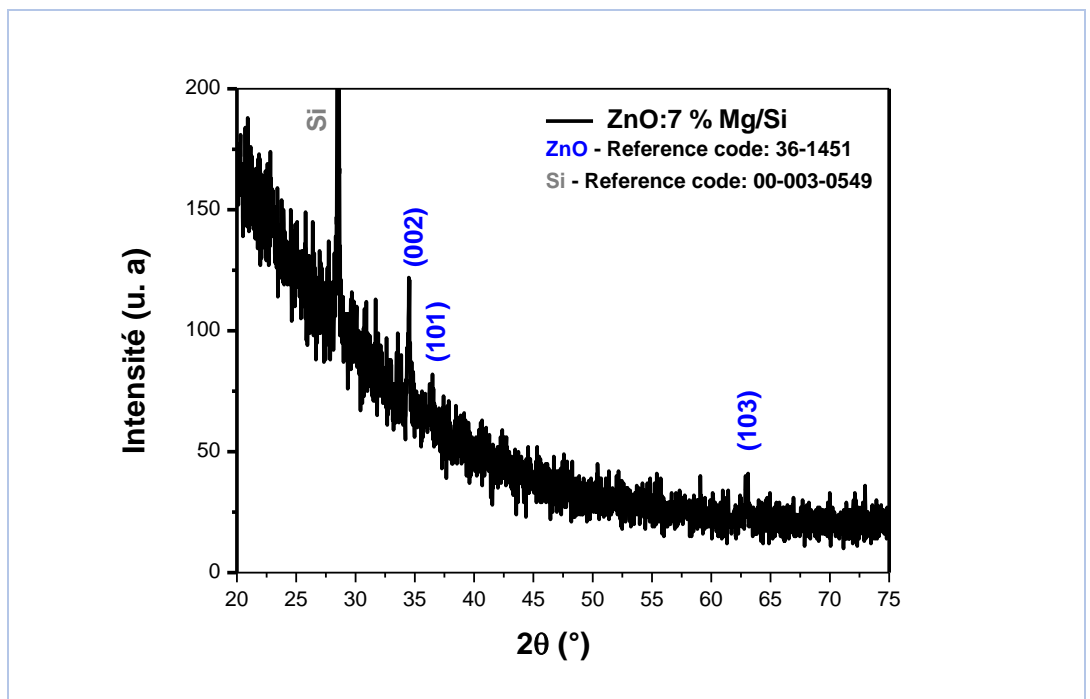


Figure III.9. Spectre de diffraction des rayons X du film de ZnO/Si dopé à 2% Mg

III.2.3. ZnO dopé 5% Mg



III.2.4. ZnO dopé 7% Mg



La superposition des spectres RX du ZnO : Mg est présentée sur la figure III.12. Aucun pic de ségrégation de l'Mg n'apparaît sur les spectres renvoyant à une insertion réussite du dopant dans la matrice du ZnO et la réussite des dépôts.

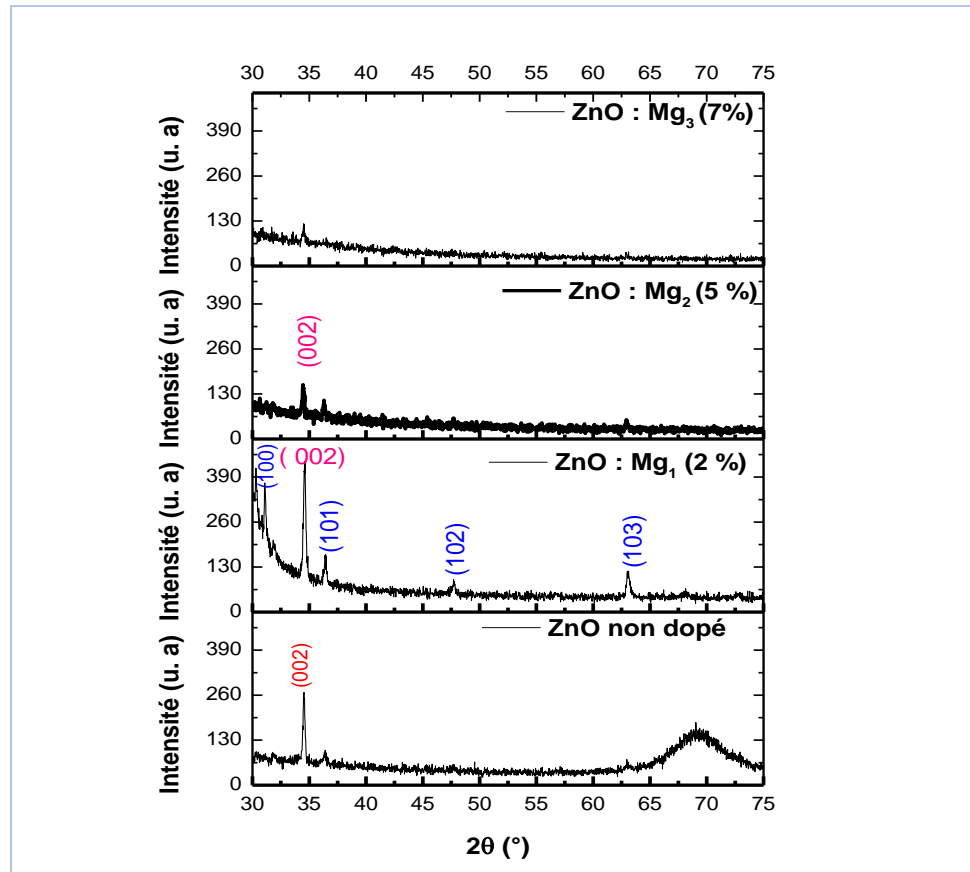


Figure III.12. Superposition des spectres DRX de ZnO : Mg/Si

III.2.5. Taille des grains

La taille des cristallites D dans les couches minces a été déterminée à partir des spectres DRX par la formule Scherrer (Chapitre II) et les résultats sont regroupés dans le tableau III.3.

	Position $2\theta(^{\circ})$	d_{hkl} (Å)	h k l	FWHM ($\beta(^{\circ})$)	D (nm)
ZnO pur	34,535	2,597	0 0 2	0,178	47
ZnO dopé 2% Mg	34,592	2,593	0 0 2	0,215	39
ZnO dopé 5% Mg	34,470	2,602	0 0 2	0,182	46
ZnO dopé 7% Mg	34,487	2,601	0 0 2	0,209	40

Tableau III. 3 .Différents paramètres structuraux et taille des cristallites de ZnO non dopé et dopé Mg à partir de la DRX

D a été calculé à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics les plus intenses (002) et illustrée sur la figure III. 13. La première remarque qu'on aperçoit est que la taille des cristallites est la plus faible pour le taux de dopage de 2% Mg. Les cristallites du ZnO non

dopé présentent également une faible dimension comparativement à ceux qui croient pour les dopages 5 et 7%.

De plus à partir de ces résultats on arrive à déduire que, plus les pics sont larges plus la taille des cristallites sont petits. La taille des grains de la couche de ZnO dopée avec Mg varient entre 39 et 46 nm. Dans le réseau cristallin de ZnO dopé Mg, les atomes du magnésium se placent en insertion soit en des sites interstitiels.

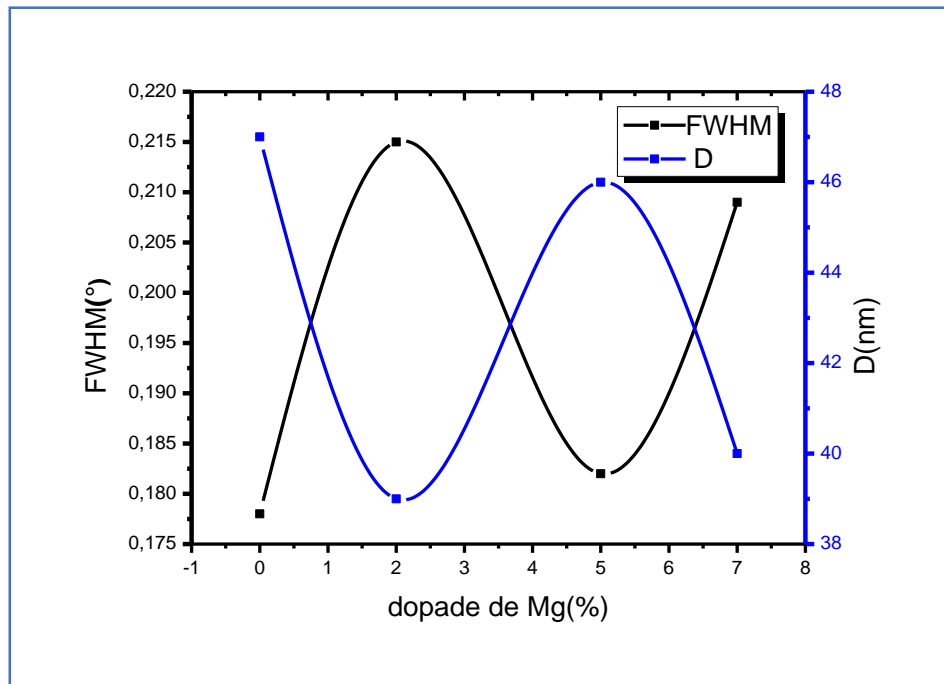


Figure III.13. Graphique de la FWHM et D en fonction du dopage de Zn : Mg

III.2.6. Paramètres des mailles et contraintes

Pour calculer la contrainte σ_{film} du film parallèle à la surface du film, on utilise la formule (III.1), qui est valable pour un réseau hexagonal. Pour les constantes élastiques C_{ij} , les données de ZnO monocristal ont été utilisées : $C_{11} = 208,8$, $C_{33} = 213,8$, $C_{12} = 119,7$, $C_{13} = 104,2$ GPa [7, 8]. Cela donne la relation numérique suivante pour la contrainte provenant de la DRX : $\sigma_{film} = -233\varepsilon$ (GPa). Les résultats sont regroupés dans le tableau III.4.

	a(Å)	c(Å)	$\frac{c}{a}$	e_{zz}	C(GPa)
ZnO pur	3.242	5.194	1.602	$-2.450 \cdot 10^{-3}$	0.571
ZnO dopé 2% Mg	3.246	5.186	1.598	$-4.033 \cdot 10^{-3}$	0.940
ZnO dopé 5% Mg	3.283	5.204	1.585	$-5.761 \cdot 10^{-3}$	1.342
ZnO dopé 7% Mg	3.256	5.202	1.598	$-9.602 \cdot 10^{-4}$	0.224

Tableau III.4. Paramètres de maille et contraintes du ZnO : Mg

- ✓ La valeur positive des contraintes indique la présence d'une dilatation de la maille cristalline.

La grande valeur de contrainte est dans le film à taux de dopage ~ 5% Mg/Si (1.342 GPa), est la valeur la plus petite de contrainte correspond au film dont la valeur de dopage est de 7% Mg /Si (0.224 GPa) et dans le ZnO pur.

III.3. Système Zn-Sn-O

III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X

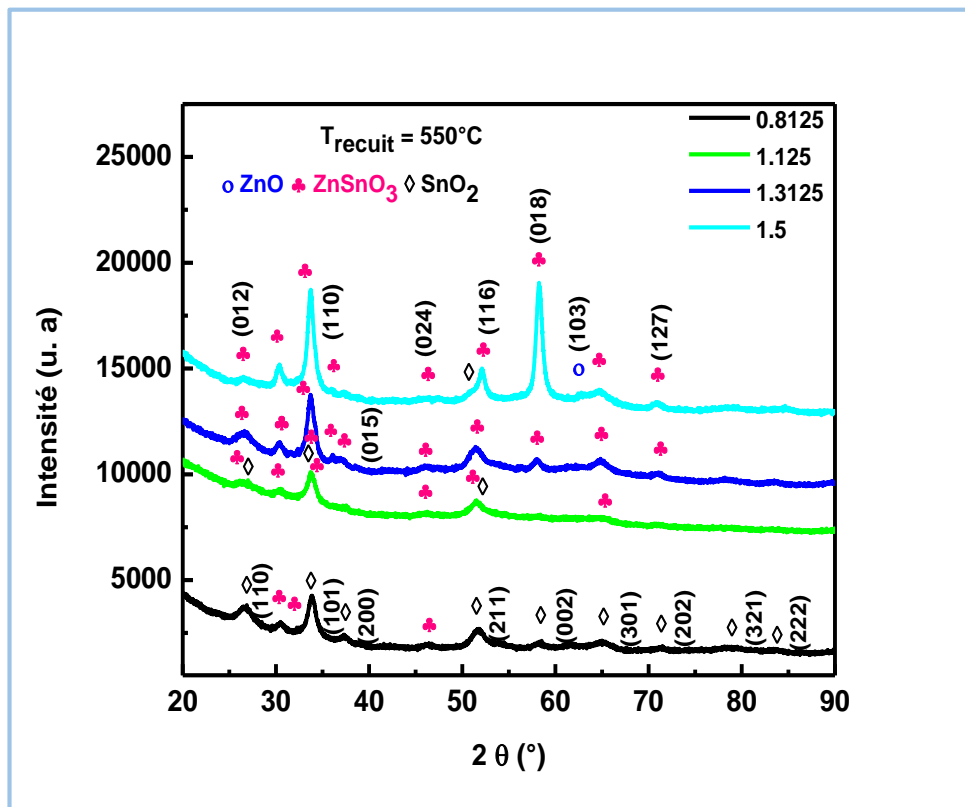


Figure III.14 .Superposition des spectres DRX des couches minces du système Zn-Sn-O

La figure (III.14) représente le spectre de diffraction des rayons X des couches minces du système Zn-Sn-O déposées sur le verre avec les rapports molaires entre les précurseurs de zinc et d'étain (Zn/Sn) allant de 0.8125-1.5 par la technique de spray pyrolyse ultrasonique avec un recuit à la température de 550°-1h. Pour le film avec le rapport molaire Zn/Sn de 0.8125, la plupart des pics correspondent au diagramme de diffraction standard de SnO₂ de structure tétragonale (JCPDS N° : 41-1445), annexe B. Le film du système composite SnO₂-ZnSnO₃ a été obtenu pour l'échantillon synthétisé en utilisant le rapport molaire Zn/Sn de 1,0625 (et également pour 1,125, spectre non reporté) montrant probablement que la quantité de zinc n'est pas suffisante par rapport à celle de l'étain pour former du ZnSnO₃ en une seule phase. La structure de l'oxyde de stannate de zinc ZnSnO₃ est identifiée par la carte (JCPDS N° : 28-1486), annexe C. En augmentant encore la quantité de Zn jusqu'au rapport molaire de 1,3125, la pérovskite ZnSnO₃ est formée sans aucune autre phase d'impureté détectée. Tous les pics sont bien définis, indiquant la nature hautement cristalline de la phase ZnSnO₃ présente dans l'échantillon. Quand le rapport est de 1.5, la phase majoritaire est ZnSnO₃ avec quelques pics qui sont attribués aux phases ZnO et SnO₂. Les faibles intensités de la substance ZnO et SnO₂ reflètent qu'une grande quantité de celle-ci est mal cristallisée.

III.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

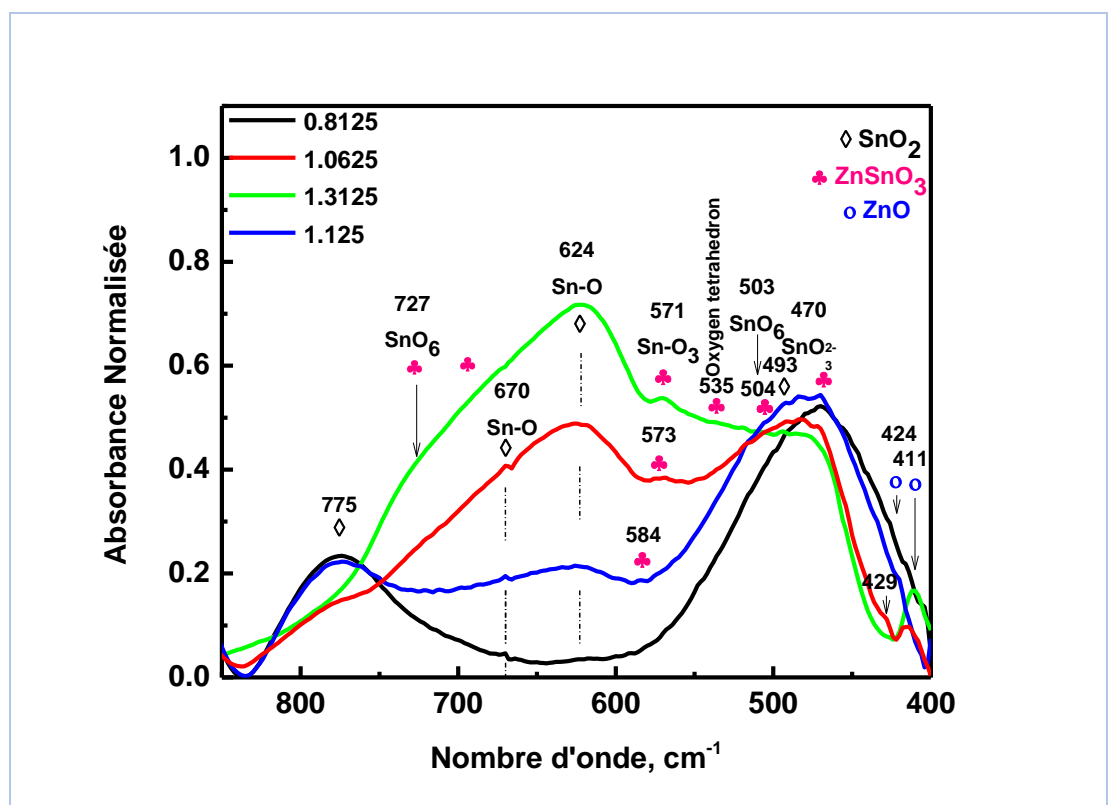


Figure III.15. Superposition des spectres FTIR des films du système Zn-Sn-O

La Figure (III.15) illustre les modèles FTIR des échantillons déposés par ZTO rapportés dans la région de 400 à 850 °C. L'utilisation de la concentration de Zn la plus faible de 0.8125 conduit à la fréquence observée à 470 cm^{-1} qui est assignée au mode d'étirement symétrique Sn-O-Sn [10] de l'oxyde SnO_2 en concordance avec la DRX. Les bandes IR relatives au ZnSnO_3 coexistent avec celles du SnO_2 (bandes à 573 et 571 cm^{-1} de Sn-O₃ et à 670 et 775 de Sn-O) lorsque le rapport molaire Zn/Sn est entre 1.0625 et 1.125, es deux oxydes sont notés en accord avec l'analyse DRX. La bande à 584 cm^{-1} est liée au mode de torsion de SnO_3 [11]. Pour la concentration plus élevée de Zn \sim 1.3125, on observe d'avantage la présence des ZnSnO_3 par la bande située à 571 cm^{-1} qui correspond au mode d'étirement Sn-O₃ [11].

III.3. 3.Dégradation photo catalytique et optimisation des différents oxydes de catalyseur

III.3.3.1. Evolution du spectre UV-Visible en fonction du temps d'irradiation

Avant d'entamer la dégradation une optimisation des différents oxydes s'impose. A cet effet, un volume adéquat d'une solution de bleu de méthylène de concentration de 2.10^{-5} mol/L a été soumis à l'irradiation par les rayons UV. Le temps de traitement étant d'une heure jusqu'à 7 heures, différents oxydes ont été considérés. L'évolution des spectres d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène (BM) en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en présence des catalyseurs du système Zn-Sn-O pour chaque rapport molaire est représentée sur la figure (III. 16).

On remarque que l'intensité du pic autours de (664) nm et le taux d'absorption correspondant à ce pic est de 1.6 % caractérisant le bleu de méthylène diminués (en le mettant dans l'obscurité, spectres non reporté) et sous UV avec une augmentation du temps d'irradiation. Elle s'annule après pratiquement \sim 6 heures. L'efficacité du processus photo catalytique de dégradation est due à la fois à la nature des charges de surface portées par ZnSnO_3 , à l'état ionique des molécules de colorants et à l'adsorption du colorant qui est le bleu de méthylène. La photo catalyse de ZnSnO_3 a été réalisée entre l'intervalle 500 nm-750 nm : nous observons une diminution du bleu méthylène à zéro en 6 h suivie par le SnO_2 , $\text{SnO}_2/\text{ZnSnO}_3$ et $\text{ZnSnO}_3/\text{ZnO}/\text{SnO}_2$ de cette observation nous concluons que le bleu de méthylène se décompose efficacement par photo catalyse sous lumière visible après un faible temps sous rayons UV et correspond à la dégradation la plus rapide. Pour le bleu de méthylène.

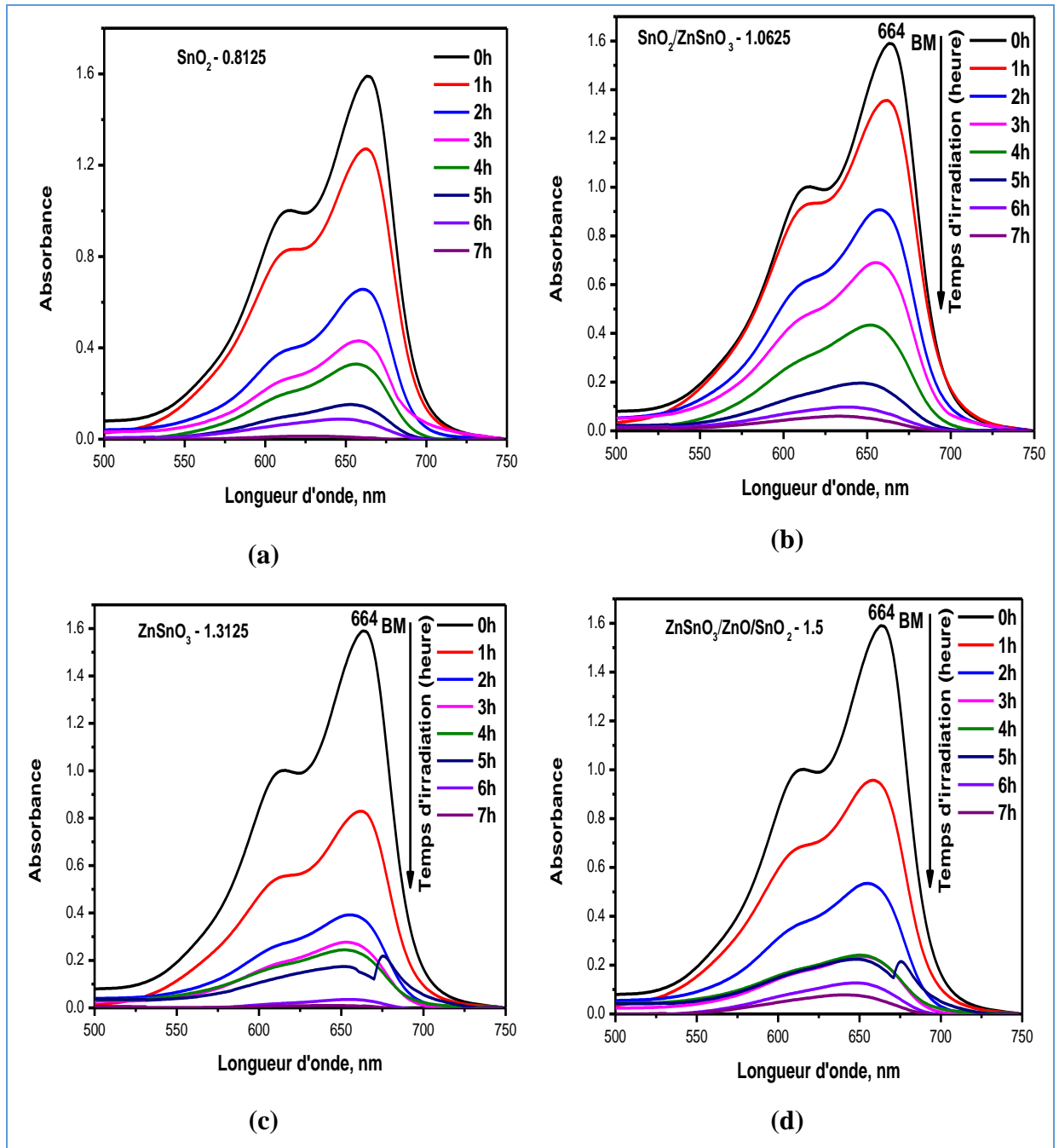


Figure III. 16. Evolution des spectres d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène (BM) en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en présence des couches de rapport molaire (a) : 0.8125 soit de l'oxyde SnO_2 , (b) : 1.0625 soit du système d'oxydes $\text{SnO}_2/\text{ZnSnO}_3$, (c) : 1.3125 soit de l'oxyde ZnSnO_3 et (d) : 1.5 soit du mélange d'oxydes $\text{ZnSnO}_3/\text{ZnO}/\text{SnO}_2$

III.3.3.2. Cinétique de la dégradation photo catalytique

Le modèle cinétique de Langmuir Hinshelwood est le plus souvent approprié à la photo catalyse [12]. Pour l'interprétation des données expérimentales permettant la conception et l'optimisation des photos réacteurs. La photo catalyse hétérogène suit généralement l'expression cinétique de Langmuir Hinshelwood donnée par l'équation (III.2) :

$$V = -\frac{dc}{dt} = k_r \theta_x = k_r k c \quad (\text{III.2})$$

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) = k_r k t = k_{app} t \quad (\text{III.3})$$

K : la constante de vitesse de la réaction sur le site actif.

La variation de $\ln\left(\frac{c_0}{c}\right)$ en fonction du temps est une droite. La pente de cette régression linéaire donne la constante de vitesse premier ordre k_{app} .

Pour comprendre la cinétique de la réaction de la dégradation du colorant choisi, le modèle de premier ordre (équation III.3) est généralement retrouvé pour de faibles concentrations initiales en polluant. La figure (III.17) montre la cinétique de la réaction de dégradation du colorant bleu de méthylène avec plusieurs type d'oxydes (SnO_2 , ZnSnO_3 , ZnO) et leurs composites.

Comme on peut le voir, la dégradation de notre colorant suit parfaitement une cinétique de premier ordre. Les constantes de vitesse obtenues à partir des lignes de régression de la figure (III.17) sont résumées dans le tableau (III.4) suivant :

Kapp x 10 ⁻³ (min ⁻¹)	Rapport molaire Zn/Sn
9.41	1.6025
11 .67	0.8125
11.26	1.3125
7.58	1.5

Tableau III.5. Constantes de vitesse dégradation obtenues à partir du modèle de premier ordre

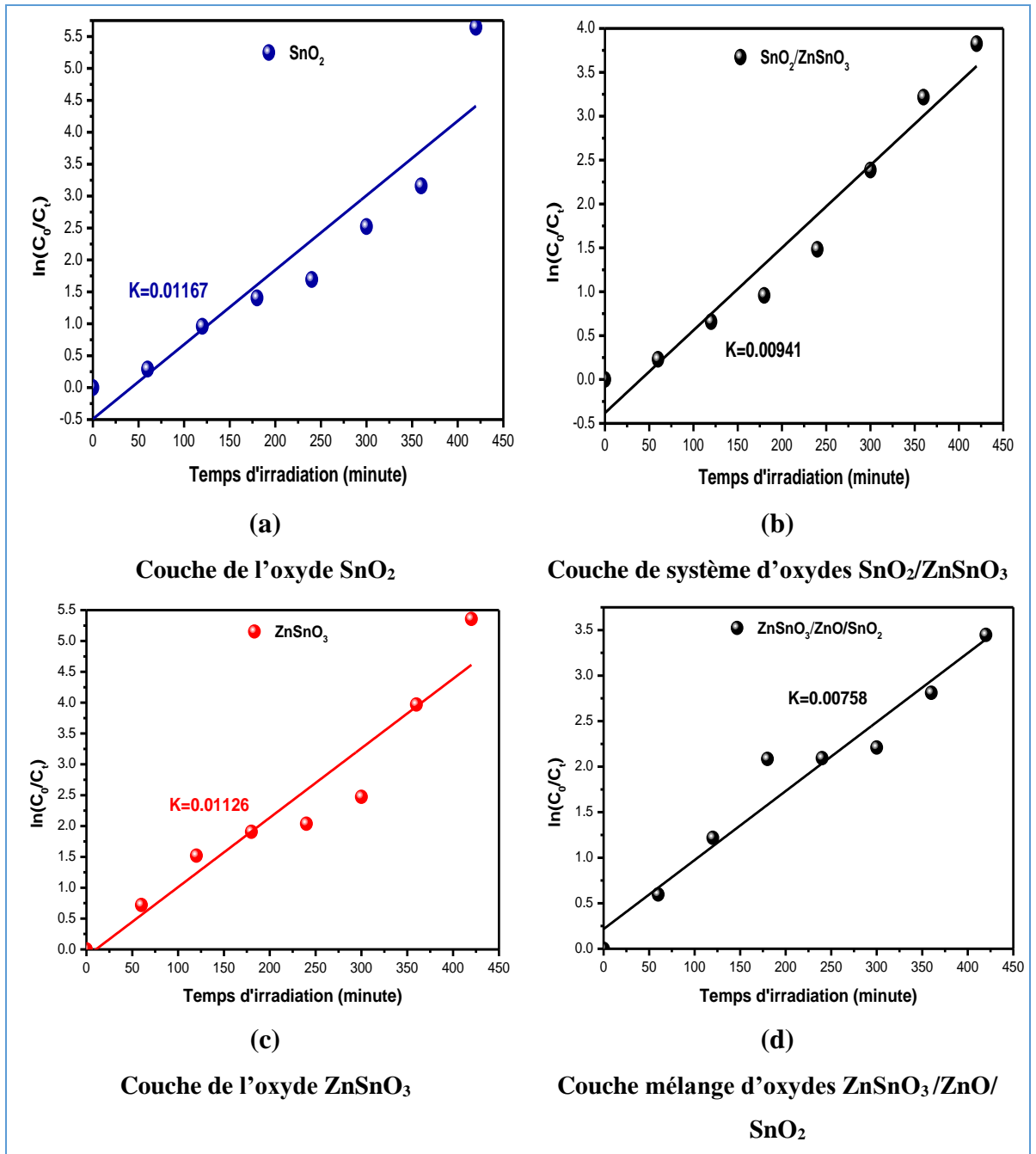


Figure III. 17. Tracés de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation en présence des couches de rapport molaire différents, (a) : 0.8125, (b) : 1.0625, (c) : 1.3125 et (d) : 1.5. C_0 est la concentration initiale du BM et C est la concentration après irradiation en minute

III.3.3.3. Taux de dégradation et efficacité de la photo catalyseurs

La variation du taux de dégradation en fonction de la concentration des différents oxydes est illustrée sur la figure (III.18). Le taux de dégradation après un temps t, (tableau III.5) est calculé d’après la formule (III.4) suivante [13] :

$$\% = \frac{c_0 - c_t}{c_0} * 100 \tag{III.10}$$

Avec

C_0 : absorption initiale du bleu de méthylène.

C_t : absorption à l’instant t (t=1 h à 7 h).

Heures	T (%) 0.8125	T (%) 1.0625	T(%) 1.3125	T (%) 1.5
1	20.20	16.17	48.02	41.22
2	59.16	44.75	76.67	68.41
3	73.38	59.03	84.14	86.67
4	80.37	75.77	86.09	86.85
5	91.44	90.18	91.60	88.29
6	95.55	95.72	97.99	93.36
7	99.62	97.67	99.50	96.60

Tableaux III.6. Valeurs des taux de dégradation du BM sous UV

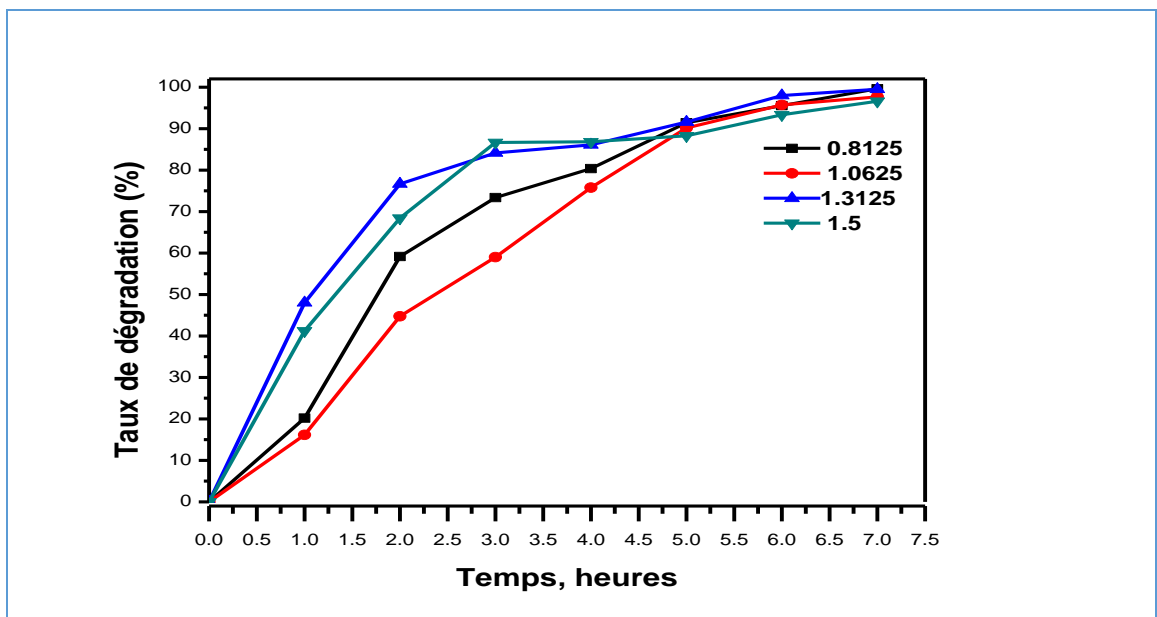


Figure III.18. Normalisation du taux de la dégradation du BM en fonction du temps d’irradiation par les différents oxydes

Nous remarquons que le taux de dégradation augmente avec l'augmentation du temps de traitement du catalyseur.

On remarque aux quatre premières heures que la dégradation de MB est très avancée par $ZnSnO_3$ (1.3125), SnO_2 (0.8125) et $ZnSnO_3/ZnO/SnO_2$ (1.5) avec une moindre efficacité du système $ZnSnO_3/SnO_2$ (1.0625) et des valeurs ou pourcentages de dégradation relativement convergents pour les trois premiers catalyseurs, tandis que $ZnSnO_3/ZnO/SnO_2$ par la suite baisse la dégradation de MB. La progression des oxydes donne des pourcentages assez variables jusqu'à la fin de la tempe de 6 heures ou 7 heures. On note que le T de ($ZnSnO_3SnO_2$) = 98%, après 6 h de dégradation du BM c'est le plus grand pourcentage donc c'est le bon catalyseur, Il est suivi par (SnO_2) = 96% et $ZnSnO_3/SnO_2$ avec un pourcentage de 96%, puis $ZnSnO_3/ZnO/SnO_2$ avec 93%.

A partir de là, nous concluons que $ZnSnO_3$ et SnO_2 sont des meilleures photos catalyseurs par rapport aux composites $ZnSnO_3/SnO_2$ et $ZnSnO_3/ZnO/SnO_2$.

Les photos présentées sur la figure (III.19) montrent la dégradation de bleu de méthylène par nos différents oxydes élaborés par USP.

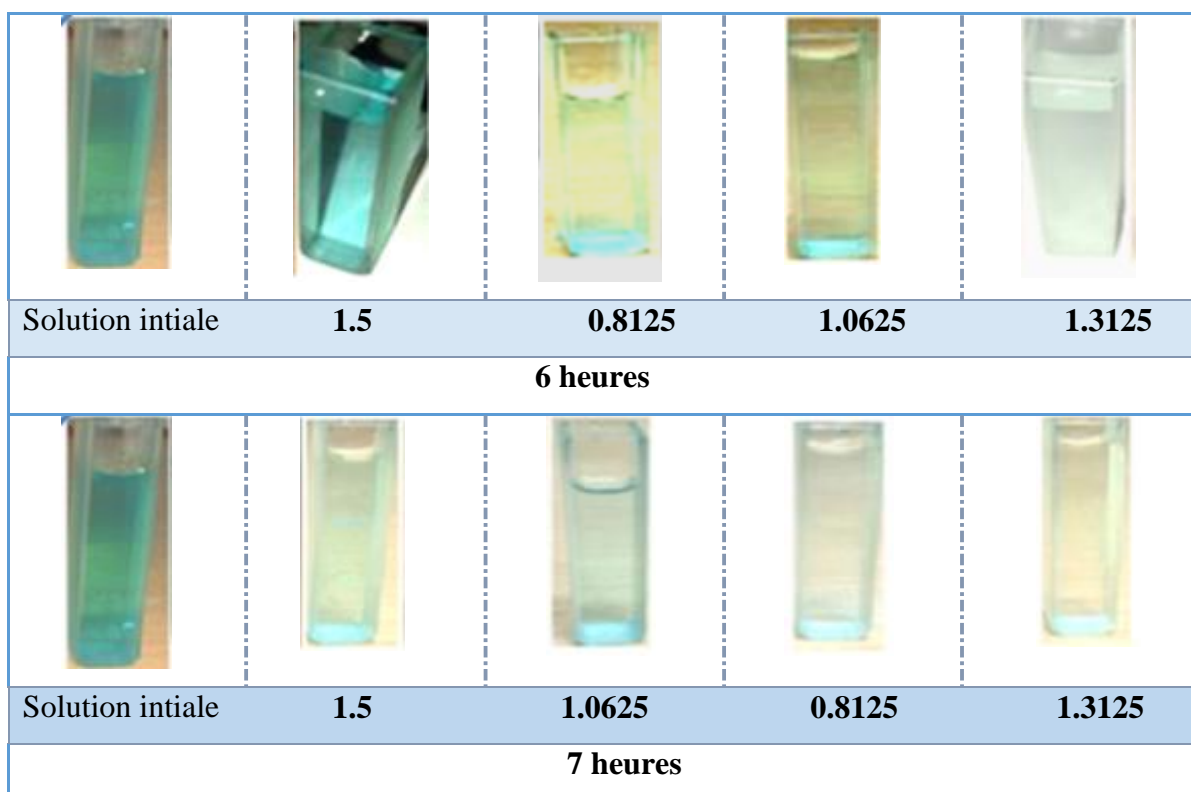


Figure III.19 .Les solutions du BM traitées en fonction du temps d'irradiation par les différents oxydes

III.4. Analyse de transmittance par spectrométrie UV-Visible

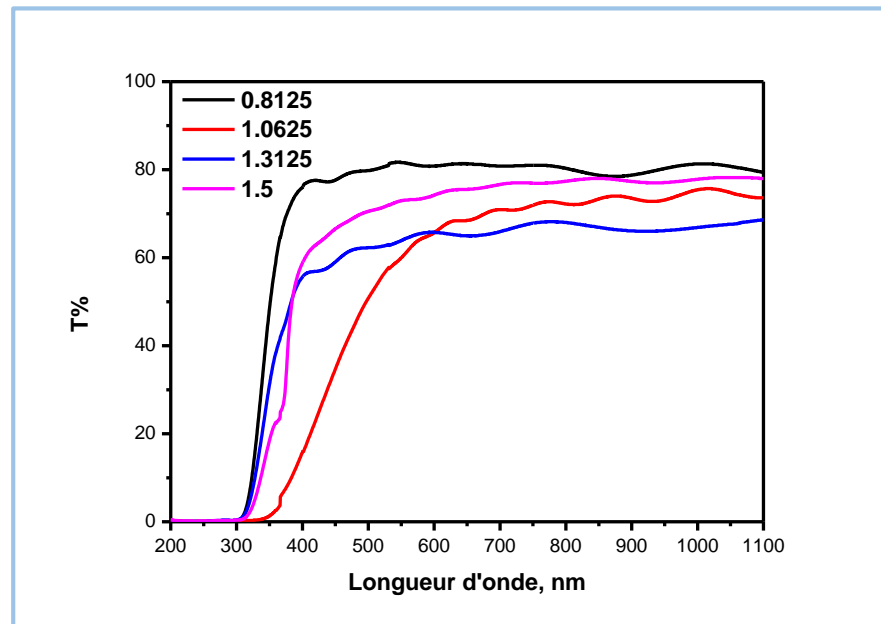


Figure III. 20. Spectres de transmission des couches minces du système Zn-Sn-O

Les spectres de transmission optique des films minces du système Zn-Sn-O déposés par différents rapports molaires sur substrat de verre ont été enregistrés en fonction de la longueur d'onde dans la gamme 190-1100 nm et sont représentés sur la figure(III.20). Tous les films présentent une transmission moyenne supérieure à 60% dans la région du visible (400-800 nm). Entre 500 nm et 1100 nm ; une légère augmentation approximativement stable est notée. La transmission maximale est d'environ (80%). La chute de T pour λ autour de 320 nm, correspond à l'absorption intrinsèque dans SnO_2 due aux transitions d'é entre la bande de valence et la bande de conduction. L'augmentation de la concentration de Zn entraîne une variation sur la transmission. Le film avec le rapport 0.8125 présente une seule absorption décalée vers les faibles longueurs d'ondes dans le proche UV correspondant certainement à l'énergie du gap optique de l'oxyde SnO_2 . Les spectres avec 1.0625 et 1.5 connaissent plusieurs bords et épaulement de l'absorption, ce qui est peut être due à la présence de plusieurs oxydes dans ces films. Le film déposé avec 1.3125 reflète une seule limite d'absorption. Les deuil d'absorption connaissent des décalages vers les faibles et grandes longueurs d'ondes avec la variation des concentrations de sels de métaux, corrélativement aux changements des énergies de bandes interdites des oxydes formés. Cela peut être dû à des changements dans leur morphologie, la taille des particules (réduction qui engendre une diminution d' E_g) et microstructures de surfaces [14].

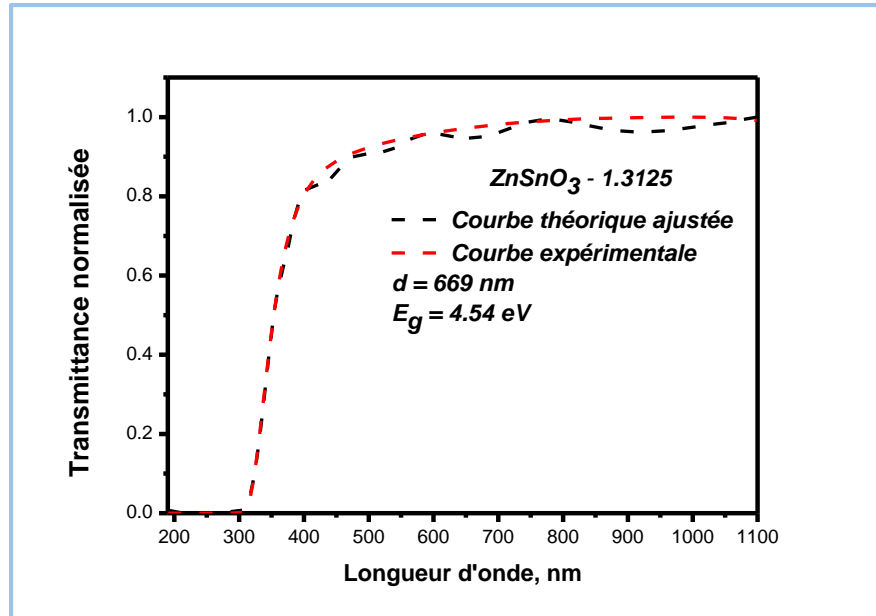


Figure III. 21. Superposition des courbes de transmission théorique et expérimentale de la couche déposée avec le rapport molaire de 1.3125

La simulation du spectre de transmittance du film synthétisé par le rapport 1.3125 est réalisée en utilisant le logiciel HebalOptics [15]. L'estimation de l'épaisseur du film et l'énergie du gap du stannate de zinc sont 669 nm et 4.54 eV, respectivement. La figure reflète un bon ajustement raisonnable de entre la courbe calculée à partir d'équations théoriques et les données expérimentales.

Index des références bibliographiques

- [1] B.Fonseca , P. Silva , A.Silva, N. Dantas , A.Paula,O, Olivieri,E.Beletti Daise Aparecida Rossi and L.Goulart,«Nanocomposite of Ag-Doped ZnO and AgO Nanocrystals as a Preventive Measure to Control Biofilm Formation in Eggshell and Salmonella spp. Entry Into Eggs».Doi: 10.3389,2019,page (abstract) .
- [2] M.Rahman,Hasan B, Balkhoyor and A.M. Asiri«Removal of a melamine contaminant with Ag-doped ZnO nanocomposite materials».Doi.10.1039,Issue,2019,page 47.
- [3] Yanlu Li, Xian Zhao and Weiliu Fan«Structural, Electronic, and Optical Properties of Ag-Doped ZnO Nanowires».Doi.org/10.1021,2011,page 3552,3557.
- [4] W. Vallejo, A. Cantillo,and C.Díaz-Uribe «Methylene Blue Photodegradation under Visible Irradiation on Ag-Doped ZnO Thin Films».Doi.10.1155,2020, page 11.
- [5] S. Amara « Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques » .Thèse de doctorat, Université Sétif 1, 2015, page71.
- [6] A. Singh, D. Kumar, P. K. Khanna, B. C. Joshi and M. Kumar «Effet de la température de post recuit sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnCdO déposées par la méthode sol-gel ». Applied Surface Science, 258, 2011, page1881.
- [7] C. Wang, D. Xu, X. Xiao, Y. Zhang and D. Zhang, J «Deux hétéropolyoxotungstates contenant plusieurs cuivres construits à partir du polyoxoanion lacunaire de Keggin et du cluster à spin nucléaire élevé » .Matter Sci ,2007 ,page 9795.
- [8] P. Kumar, A. Singh, D.Pathak, L. Hromadko, T. Wagner, «Structural and optical properties of sol-gel processed ZnCdMgO nanostructured films as transparent conductor, Advanced », doi: 10.5185MaterialsLetter, 2014, page 587,592.
- [9] A. Kulandaisamy,Jonnala .Reddy,P. Srinivasan ,K. Jayanth Babu , G. Mani P.Shankar , J .Rayappan «Room temperature ammonia sensing properties of ZnO thin films grown by spray pyrolysis: Effect of Mg doping ».Doi.10.1016,Japan,2016,page 423.
- [10] S. T. Bahade, A. S. Lanje, S. J. Sharma « Synthèse de la couche mince de SnO² par la technique de revêtement de spin sol-gel pour l'application de détection de gaz optique et d'éthanol ». IJSRST, (3). ISSN: 2395-6011, 2017,page 567,575 .
- [11] G. L. Lucena, L. C. de Lima, L. M. C. Honório, A. de Oliveira, R. Tranquilim, E. Longo, A. de Souza, A. Maia, I. dos Santos «CaSnO₃ obtained by modified Pechini method applied in the photocatalytic degradation of an azo dye » . Cerâmica , 2017, page 4.

[12] F.B.Bouaifel « détection d'interactions moléculaires par LSPR et utilisation de surfaces semi-conductrices pour la dégradation photo catalytique de polluants organiques sous irradiation visible ».Thèse doctorat, entre l'université Lille 1(école doctoral Sciences pour l'Ingénieur), France et l'Université Bejaia, Algérie, 2012, page 30.

[13] C. Hannan , C. Mahi « Photo dégradation catalytique d'un colorant cationique » .Mémoire de master, Université Mostaganem,2019,page 23.

[14] A. Khorsand Zak, M. EbrahimizadehAbrishami, W.H. Abd. Majid, R. Yousefi, S.M. Hosseini, «Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol–gel combustion method ». Ceramics International, ,2011,page 393,398.

[15] K. Hoggas, C. Nouveau, A. Djelloul, M. Bououdina, «Structural, microstructural, and optical properties of $Zn_{1-x}Mg_xO$ thin films grown onto glass substrate by ultrasonic spray pyrolysis ».Appl. Phys. A, 2015 page745,755 .

Conclusion générale

A travers l'étude qui entre dans le cadre de préparation du présent mémoire de master 2, nous avons acquis une expérience des dépôts des couches par la méthode de spray pyrolyse ultrasonique (USP), disponible au «*Laboratoire de Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques* » (LASPIA) de l'Université de Khenchela.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire, semi-conducteur à large gap direct (3.3 eV). Vu ses bonnes propriétés cristallographiques, optique, électrique, les couches minces trouvent plusieurs applications telles que : capteurs à gaz, photo catalyse.

Ce mémoire est basé sur l'élaboration et la caractérisation des films minces de ZnO pur et dopés sur silicium et des oxydes à base de zinc et d'étain ZTO. Au cours de ces travaux :

Des couches minces d'oxyde de zinc non dopé et dopés par Ag et Mg avec différents pourcentages ont été synthétisées par spray ultrasonique (T de chauffage du substrat de 450°C avec et sans recuit). Les composés à base d'étain et de zinc (SnO₂, ZnSnO₃, ZnO et leurs systèmes composites) ont été successivement préparés avec variation du rapport molaire entre les sels de métaux de Zn et Sn entre 0.8125 et 1.5. Les films ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), (technique importante pour la détermination des structures cristallines, distance inter réticulaire des plans, ainsi que les mesures de contrainte, de texture, de la taille des cristallites..etc), par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par spectrophotométrie UV-Visible. L'application des couches ZTO à la dégradation du bleu de méthylène (BM) en solution diluée en polluant ($2 \cdot 10^{-5}$ mol/L) a été réalisée. Les principaux résultats obtenus sont tel que :

- Les couches minces ZnO : Mg déposées sur silicium ont une structure hexagonale Wurtzite avec une orientation préférentielle (002) suivant l'axe c et la taille des cristallites varient entre 39 et 46 nm. L'insertion de l'Mg dans le ZnO pour les pourcentages 2, 5 et 7%.
- Les couches minces de ZnO : Ag/Si se développent suivant la direction (002), la taille des cristallites est nanométriques comprise entre 19 – 39 nm, la valeur la plus petite de contrainte correspond au film dont la valeur de dopage est de 6% Ag (-0,492 GPa). Une ségrégation de l'argent est notée pour les taux de dopages 1 et 3% et un parfait état cristallin pour 6 et 9%.

- La formation de phase contrôlée de films de ZnSnO_3 pur et de nano composites dans le système Zn-Sn-O a été réalisée en faisant varier les quantités initiales de précurseurs de 0.8 à 1.5.
- Une transformation de phase de SnO_2 en $\text{ZnSnO}_3\text{-SnO}_2$ suivie de la recristallisation dans l'oxyde pérovskite ZnSnO_3 est attendue puis le composite $\text{ZnSnO}_3\text{-SnO}_2\text{-ZnO}$ pour une concentration de zinc relativement élevée a été vérifiée.
- La spectrophotométrie UV visible de ces films confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents de ZTO dans la région du visible. La valeur du gap optique du stannate de zinc est 4.54 eV.
- La cinétique de la réaction de décomposition de bleu de méthylène est suivie en étudiant la variation de la concentration de cette solution en fonction du temps d'irradiation aux UV. Les variations de $\ln C_0/C$ en fonction du temps d'irradiation sont linéaires, la meilleure efficacité photo-catalytique (98%) est obtenue après 6 heures avec la couche de ZnSnO_3 d'une constante de vitesse $k = 0,01126 \text{ min}^{-1}$ et SnO_2 (96%), $k = 0,01167 \text{ min}^{-1}$.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que la méthode de spray pyrolyse est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces de ZnO et ZTO de bonne qualité cristalline. Comme perspectives à ce travail, le ZnO est un matériau excellent pour la détection des gaz toxiques et les oxydes ZnSnO_3 et SnO_2 pour la photo catalyse du colorant (BM).

A : Carte JCPDS 00-036-1451 de ZnO

Name and formula

Reference code : 00-036-1451

Mineral name : Zincite, syn
 Common name : chinese white
 PDF index name : Zinc Oxide

Empirical formula : OZn
 Chemical formula : ZnO

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	0	2.81430	31.770	57.0
2	0	0	2	2.60332	34.422	44.0
3	1	0	1	2.47592	36.253	100.0
4	1	0	2	1.91114	47.539	23.0
5	1	1	0	1.62472	56.603	32.0
6	1	0	3	1.47712	62.864	29.0
7	2	0	0	1.40715	66.380	4.0
8	1	1	2	1.37818	67.963	23.0
9	2	0	1	1.35825	69.100	11.0
10	0	0	4	1.30174	72.562	2.0
11	2	0	2	1.23801	76.955	4.0
12	1	0	4	1.18162	81.370	1.0
13	2	0	3	1.09312	89.607	7.0
14	2	1	0	1.06384	92.784	3.0
15	2	1	1	1.04226	95.304	6.0
16	1	1	4	1.01595	98.613	4.0
17	2	1	2	0.98464	102.946	2.0
18	1	0	5	0.97663	104.134	5.0
19	2	0	4	0.95561	107.430	1.0
20	3	0	0	0.93812	110.392	3.0
21	2	1	3	0.90694	116.279	8.0
22	3	0	2	0.88256	121.572	4.0
23	0	0	6	0.86768	125.188	1.0
24	2	0	5	0.83703	133.932	3.0
25	1	0	6	0.82928	136.521	1.0
26	2	1	4	0.82370	138.513	2.0
27	2	2	0	0.81247	142.918	3.0

B : Carte JCPDS 01-077-0447 de SnO₂**Name and formula**

Reference code: 01-077-0447

Mineral name: Cassiterite, syn
ICSD name: Tin Oxide

Empirical formula: O₂Sn
Chemical formula: SnO₂

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	0	3.34872	26.597	100.0
2	1	0	1	2.64295	33.890	76.2
3	2	0	0	2.36790	37.969	20.9
4	1	1	1	2.30788	38.995	3.5
5	2	1	0	2.11791	42.656	1.2
6	2	1	1	1.76361	51.797	54.9
7	2	2	0	1.67436	54.781	12.9
8	0	0	2	1.59255	57.853	6.2
9	3	1	0	1.49759	61.909	11.6
10	2	2	1	1.48206	62.631	0.1
11	1	1	2	1.43820	64.769	11.6
12	3	0	1	1.41441	65.996	14.4
13	3	1	1	1.35526	69.274	0.2
14	2	0	2	1.32148	71.311	5.6
15	2	1	2	1.27285	74.483	0.2
16	3	2	1	1.21428	78.746	8.6
17	4	0	0	1.18395	81.177	2.7
18	2	2	2	1.15394	83.755	5.6
19	4	1	0	1.14860	84.233	0.3
20	3	3	0	1.11624	87.274	2.6
21	3	1	2	1.09098	89.831	6.8

C : carte GCPDS 00-028-1486 de ZnSnO₃**Name and formula**

Reference code : 00-028-1486

PDF index name: Zinc Tin Oxide

Empirical formula: O₃SnZnChemical formula: ZnSnO₃**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1				5.01000	17.689	3.0
2				3.71000	23.967	2.0
3				3.36000	26.507	100.0
4				3.07000	29.063	3.0
5				2.94000	30.378	1.0
6				2.89000	30.917	1.0
7				2.84000	31.475	1.0
8				2.74000	32.655	1.0
9				2.65000	33.797	50.0
10				2.61000	34.331	20.0
11				2.59000	34.605	1.0
12				2.50000	35.892	3.0
13				2.38000	37.768	20.0
14				2.32000	38.784	3.0
15				2.17000	41.584	4.0
16				2.13000	42.402	1.0
17				1.96000	46.284	1.0
18				1.77000	51.596	45.0
19				1.68000	54.582	10.0
20				1.67000	54.937	7.0
21				1.60000	57.559	3.0
22				1.53000	60.459	10.0
23				1.50000	61.799	10.0
24				1.47000	63.204	1.0
25				1.44000	64.678	10.0
26				1.42000	65.703	10.0
27				1.37000	68.425	1.0
28				1.33000	70.785	6.0
29				1.31000	72.033	2.0
30				1.25000	76.084	2.0
31				1.22000	78.306	10.0
32				1.19000	80.678	2.0
33				1.16000	83.219	4.0

دراسة الأكاسيد الوظيفية في الطبقات الرقيقة

ملخص

في هذه المذكرة، تم تصنيع الأغشية الرقيقة للأكسيد الوظيفي من الزنك ZnO ، والقصدير SnO₂ وكذلك سنتات الزنك ZnSnO₃ وأنظمتها المركبة الشفافة على التوالي بواسطة رذاذ الانحلال الحراري بالموجات فوق الصوتية على طبقة زجاجية. تم ترسيب طبقات ZnO غير المشبعة والمخدرة بـ Ag (1-9%) و Mg (2-7%) ذات الخصائص الجيدة على ركيزة من السيليكون (100) و (111). أظهر تحليل DRX لطبقات ZnO: M / Si أن الأغشية لها بنية سداسية (Wurtzite) ونمو تفضيلي على طول المحور c في الاتجاه (002). يبلغ حجم البلورات النانو مترية بين 19 - 39 نانومتر و 39 و 46 نانومتر ، بالنسبة إلى Ag و Mg ، على التوالي. تتميز أفلام ZnO بضغوط داخلية منخفضة وإمكانات جيدة مثل أجهزة استشعار الغاز. تأثير نسبة Zn / Sn المولية بين 0.8125 و 1.5 يحث على تعاقب المرحلة: SnO₂ ، ZnSnO₃-SnO₂ ، ZnSnO₃ ، ZnSnO₃-SnO₂-ZnO و ZnSnO₃. تم تحديد مركبات ZTO القصدير والزنك (SnO₂ ، ZnSnO₃ ، ZnO) وأنظمتها المركبة بواسطة DRX و FTIR. يسمح التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية بحساب طاقة الفجوة الضوئية البالغة 4.54 فولت من أجل ZTO. يتم تطبيق طبقات رقيقة من ZTO على تحلل الميثيلين الأزرق (BM). يتم الحصول على أفضل كفاءة تحفيز ضوئي (98%) بعد 6 ساعات بالنسبة لـ ZnSnO₃ و SnO₂ (96%). يعد ZnSnO₃ و SnO₂ محفزات ضوئية جيدة .

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة، ZnSnO₃ ، SnO₂ ، ZnO:(M = Ag ,Mg) مخدر ، تحفيز ضوئي لـ BM ، DRX ، رذاذ الانحلال الحراري.

Etude d'oxydes fonctionnels en couches minces

Résumé

Dans ce travail de mémoire, des films minces d'oxyde fonctionnels de zinc ZnO, d'étain SnO₂ ainsi que le stannate de zinc ZnSnO₃ et leurs systèmes composites transparents ont été successivement synthétisés par spray pyrolyse ultrasonique sur substrat de verre. Les couches ZnO non dopés et dopés par Ag (1 – 9 %) et Mg (2 – 7%) de bonnes propriétés ont été déposées sur substrat de silicium (100) et (111). L'analyse par DRX des couches ZnO : M /Si a montré que les films ont la structure hexagonal (Wurtzite) et une croissance préférentielle suivant l'axe c dans la direction (002). La taille des cristallites est nanométrique entre 19 – 39 nm et 39 et 46 nm, pour les dopants Ag et Mg, respectivement. Les films ZnO ont de faibles contraintes internes et un bon potentiel en tant que capteurs de gaz. L'effet du rapport molaire Zn/Sn entre 0.8125 et 1.5 induit la succession de phase : SnO₂, ZnSnO₃-SnO₂, ZnSnO₃ et ZnSnO₃-SnO₂-ZnO. Les composés ZTO à base d'étain et de zinc (SnO₂, ZnSnO₃, ZnO et leurs systèmes composites) ont été identifiés par DRX et FTIR. La spectroscopie UV-Visible permet le calcul de l'énergie du gap optique de 4.54 eV pour le ZTO. L'application des couches minces ZTO a la dégradation du bleu de méthylène (BM) est réalisée. La meilleure efficacité photo-catalytique (98%) est obtenue après 6 heures pour ZnSnO₃ et SnO₂ (96%). ZnSnO₃ et SnO₂ sont de bonnes photos catalyseurs.

Mots clés : Films minces, ZnSnO₃, SnO₂, ZnO : (M = Ag, Mg) dopé, Photo catalyse du BM, DRX, Spray pyrolyse.

Study of functional oxides in thin layers

Abstract

In this work of memory, thin films of functional oxide of zinc ZnO, tin SnO₂ as well as zinc stannate ZnSnO₃ and their transparent composite systems were successively synthesized by ultrasonic spray on a glass substrate. The ZnO layers undoped and doped with Ag (1 - 9%) and Mg (2 - 7%) with good properties were deposited on silicon substrate (100) and (111). XRD analysis of ZnO: M / Si layers showed that the films have the hexagonal structure (Wurtzite) and preferential growth along the c axis in the (002) direction. The crystallite size is nano-metric between 19 - 39 nm and 39 and 46 nm, for the dopants Ag and Mg, respectively. ZnO films have low internal stresses and good potential as gas sensors. The effect of the Zn / Sn molar ratio between 0.8125 and 1.5 induces the phase succession: SnO₂, ZnSnO₃-SnO₂, ZnSnO₃ and ZnSnO₃-SnO₂-ZnO. ZTO tin and zinc compounds (SnO₂, ZnSnO₃, ZnO and their composite systems) were identified by DRX and FTIR. UV-Visible spectroscopy allows the calculation of the energy of the optical gap of 4.54 eV for the ZTO. The application of ZTO thin layers to the degradation of methylene blue (BM) is carried out. The best photo-catalytic efficiency (98%) is obtained after 6 hours for ZnSnO₃ and SnO₂ (96%). ZnSnO₃ and SnO₂ are good photo catalysts.

Key words: Thin films, ZnSnO₃, SnO₂, ZnO: (M = Ag, Mg) doped, BM photocatalysis, DRX, Spray pyrolysis.