



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

Étude des nanostructures d'oxydes métalliques pour leur application dans l'environnement

Réalisé par :

Dirigé par :

- *BELKHIRI loukmane*
- *FRITEH samir*

Dr. IAICHE Sabrina

Membres de jury :

- *Dr Linda Aissani*
- *Dr Azzeddine Bouroucha*

Présenté le : // 2021

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

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 bénéficier de ses compétences scientifiques.*

*On tient à remercier **Monsieur Azzeddine Bouroucha** Enseignant à l'Université Abbes LAGHROUR de Khenchela pour présider ce travaille de juger ce travail.*

*On tient à remercier **Madame Linda Aissani** 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 Ahcen Keziz**, Doctorant en Physique, Université de M'Sila, pour son aide.*

Enfin, nous remercions chaleureusement tous ceux qui nous ont soutenus et étaient patients avec nous.

Dédicace

Pour les parents...

Samir ...

Liste des figures

Liste des figures de chapitre I

Figure I.1. (a) Les phases wurtzites de ZnO, (b) Image SEM de la vue de dessus du ZnO avec différents plans cristallins.....	8
Figure I.2. Spectre de transmission d'une couche mince du ZnO.....	9
Figure I.3. Structure spinelle AB_2O_4 représentation en 3D.....	12
Figure II. 4 Structure cristalline de type spinelle. Composé : $ZnAl_2O_4$ en turquoise les octaèdres AlO_6 et en bleu foncé les tétraèdres ZnO_4	13
Figure I.5. Principe de la photocatalyse hétérogène à oxyde métallique.....	18

Liste des figures de chapitre II

Figure II.1. Techniques de dépôt des couches minces.....	24
Figure II.2. Mécanismes de croissance d'une couche mince.....	25
Figure II.3. Procédé de déposition de spray pyrolyse.....	27
Figure II. 4. Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat.....	29
Figure II.5. Substrats en verre.....	30
Figure II. 6. Agitateur magnétique t la balance analytique.....	31
Figure II. 7. Dispositif de dépôt de couches minces par spray pyrolyse ultrasonique	33
Figure II.8 le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaire d'indice.....	34
Figure II.9. Schéma d'un tube à rayons X : haute tension d'accélération : rayons X émis par l'anode.....	35
Figure II.10 Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.....	36
Figure II.11 Chambre de Debye-Scherrer - Cliché de Debye-Scherrer-rapport avec une courbe $I = f(2\theta)$	37
Figure II.12 Illustration montrant β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....	38
Figure II.13. Représentation schématique d'un spectrophotomètre.....	39

Figure II.14. Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman.....	41
Figure II.15. Correspondance entre fréquence et nombre d'onde.....	42
Figure II.16. Exemple d'un spectre Raman (polypropylène).....	42
Figure II.17. Photographie du spectromètre « SANTERIA ».....	43

Liste des figures de chapitre III

Figure III.1 Spectre DRX du recuit à 450°C-2h. Film amorphe.....	46
Figure.III.2 DRX du film recuit à 500°C-2h. Formation du composite ZnO/ZnAl ₂ O ₄	47.
Figure.III.3 DRX du film ZnO/ZnAl ₂ O ₄ - recuit à 550°C-2h.....	48
Figure.III.4 DRX du film ZnO/ZnAl ₂ O ₄ - recuit à 650°C-2h.....	48
Figure III.5 Superpositions des spectres DRX des couches minces pulvérisées recuites à 450, 500, 550 et 650°C-2h.....	49
III.6. Spectre Raman du ZnO_ ZnAl ₂ O ₄ - recuit à 500°C -2h.....	52
Figure III.7. Spectre Raman du ZnO_ ZnAl ₂ O ₄ - recuit à 550°C -2h.....	52
Figure III.8. Spectre Raman du ZnO_ ZnAl ₂ O ₄ - recuit à 650°C -2h.....	53
Figure III.9. Spectre Raman du substrat de verre.....	53
Figure III.10. Spectres de transmittance (expérimentale et théorique) des couches minces ZnO/ZnAl ₂ O ₄ déposées sur des substrats de verre.....	54
Figure III.11 Variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la température de recuit.....	55
Figure III. 12 Tracés de ln (C0/C) en fonction du temps d'irradiation en présence des couches ZnO/ZnAl ₂ O ₄ recuites à (a) : 500°C, (b) : 550°C et (c) : 650°C. C0 est la concentration initiale du BM et C est la concentration après irradiation en minute...58	58
Figure III. 13 Tracés de ln (C0/C) en fonction du temps d'irradiation en présence des couches ZnO/ZnAl ₂ O ₄ recuites à (a) : 500°C, (b) : 550°C et (c) : 650°C. C0 est la concentration initiale du MO et C est la concentration après irradiation en minute...59	59
Figure III.14 Normalisation du taux de la dégradation du BM en fonction du temps d'irradiation par les différents oxydes.....	61
Figure III.14 Normalisation du taux de la dégradation du MO en fonction du temps d'irradiation par les différents oxydes.....	62
Figure III. 15 Courbe d'absorption UV-Visible de la solution du MO initiale.....	64

Liste des tableaux

Liste des tableaux de chapitre I

Tableau I. 1 Dénomination et caractéristiques des familles de spinelles.....	12
--	----

Liste des tableaux de chapitre III

Tableau III.1. Paramètres structuraux des films minces ZnO.....	50
Tableau III.2. Paramètres structuraux des films minces ZnAl ₂ O ₄	50
Tableau III.3 Energie du gap optique et de l'épaisseur des oxydes ZnO et ZnAl ₂ O ₄ dans les couches minces ZnO/ZnAl ₂ O ₄ recuites à 500, 550 et 650°C.....	55
Tableau III.4 Constantes de vitesse de dégradation du BM obtenues à partir du modèle de premier ordre.....	57
Tableau III.5 Constantes de vitesse de dégradation du MO obtenues à partir du modèle de premier ordre.....	60
Tableaux III.6 Valeurs des taux de dégradation du BM sous UV.....	60
Tableaux III.7 Valeurs des taux de dégradation du MO sous UV.....	61
Tableaux III.8 Concentrations du BM à ($\lambda = 664$ nm) après irradiation sous UV.....	62
Tableaux III.9 Concentrations du BM à ($\lambda = 464$ nm) après irradiation sous UV.....	63

Table de matières

Introduction générale	1
<i>Index des références bibliographiques :</i>	4

Chapitre I:Etude bibliographique

Introduction	5
I.1 Spinelles	5
I.1.1 Généralités	5
I.1.2 Spinelles en couches minces (revêtements)	6
II. l'oxyde de zinc	7
II.1. Propriétés structurales de ZnO	8
II.2. Propriétés optiques du ZnO	9
II.3. Propriété chimiques et catalytiques.....	10
II.4. Applications de l'oxyde de zinc en couche mince.....	10
III. Propriétés structurales de l'aluminate de zinc $ZnAl_2O_4$	11
III.1. Structure	11
III.2. Absorption optique de $ZnAl_2O_4$	13
III.3. Propriétés catalytiques de $ZnAl_2O_4$	15
III.4. Applications de $ZnAl_2O_4$	16
III.5. Mélange d'oxydes ZnO/ $ZnAl_2O_4$	16
IV. Photocatalyse	17
IV.1. Généralités.....	17
IV.2. Définitions	17
IV.3 Mécanisme.....	18
<i>Index des références bibliographiques :</i>	21

Chapitre II: Elaboration et techniques de caractérisation

Introduction	24
II.1 Méthodes de dépôt des couches minces	24
II.1.1 Mécanisme de croissance d'une couche mince	25
II.2 Méthode de dépôt utilisée dans ce travail	26
II.2.1 Technique de spray	26
II.2.2 Principe général du procédé spray	26
II.3 Pulvérisation	27
II.3.1 La pyrolyse	27
II.3.2 Avantages de la technique de spray pyrolyse	29
II.4 Procédures d'élaboration des couches minces	29
II.4.1. Choix du substrat de dépôt	29
II.4.2. Nettoyage des substrats	30
II.4.3 Préparation des solutions	31
II.4.4 Recuit des échantillons déposés	31
II.4.5. Dispositif expérimental	32
II.5. Techniques de caractérisation	33
II.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)	34
II.5.1.2 La loi de Bragg	34
II.5.1.3 Production des rayons X	35
II.5.1.4 Diffractomètre Bragg-Brentano	36
II.5.1.5 Chambre Debye-Scherrer	36
II.5.1.6 Détermination de la taille des cristallites	37
II.6 Spectroscopie ultraviolet/visible	38
II.6.1 Principe	38
II.6.2 Domaine spectral	39

II.7 Spectroscopie RAMAN	39
II.7.1. Principe de la spectrométrie Raman	40
<i>Index des références bibliographiques deuxième Chapitre:</i>	44

Chapitre III: Résultats et discussion

Introduction	46
III.1 L'effet de la température de recuit sur les phases cristallines - Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	46
III.2. Analyse par spectroscopie Raman	51
III.4. Dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène (BM) et du méthyl orange (MO)	56
III.4.1 Cinétique de la dégradation photocatalytique	56
III.4.2 Taux de dégradation et efficacité des photocatalyseurs	60
III.4.3 Comparaison entre orange de méthylène et bleu de méthylène	65
<i>Index des références bibliographique troisième Chapitre :</i>	66
Conclusion générale	68

Introduction générale

Introduction générale

Les préoccupations actuelles en matière de protection de l'environnement portent sur la qualité de l'eau. Cette forte tendance à vouloir contrôler la pureté de l'eau a conduit, ces dernières années, au développement de la technologie de purification de l'eau.

L'eau couvre les deux tiers de la terre dont elle a façonné la surface, détermine le climat et conditionne son évolution. Elle représente une masse colossale de $1,5 \cdot 10^{15}$ Kt dont 97.4% se trouvent mobilisées dans les océans [1].

D'un autre côté, la pollution de nature biologique ou chimique croît avec l'intensification et la diversification des industries auxquelles on assiste depuis ces 50 dernières années. Les effluents industriels se déversant dans les cours d'eaux, les lacs, ou encore les nappes phréatiques, l'eau se retrouve ainsi polluée. Les ressources en eau sur Terre étant limitées, la problématique de la dépollution de l'eau gagne en importance, d'autant plus que les normes et la réglementation concernant l'eau potable sont de plus en plus strictes. [2]

Le traitement des eaux usées a recours à plusieurs méthodes pour éliminer les colorants présents dans la phase liquide. Parmi celles-ci, figurent l'oxydation thermique et catalytique avec récupération possible de chaleur, l'adsorption sur charbon actif, la séparation par membrane, les technologies à plasma ainsi que le traitement biologique par boues activées. Toutefois, certains composés récalcitrants ou faiblement biodégradables, résistent à ces techniques classiques d'élimination. Ceci a conduit la communauté de recherche à l'échelle internationale à développer d'autres procédés de substitution plus efficaces, peu énergivores et économiquement abordables. Les techniques photochimiques, en particulier la photocatalyse, représentent une alternative d'oxydation de polluants organiques contenus en faibles quantités dans l'eau [3].

En 1835, Berzelius inventa le terme catalyse pour désigner un processus visant à modifier la cinétique chimique en abaissant la barrière énergétique à franchir. L'objectif de la catalyse est d'augmenter la vitesse à laquelle se produit une réaction chimique. Les réactions catalytiques jouent un rôle important dans notre vie c'est-à-dire notre corps et notre quotidien.

Introduction générale

Le transport et l'assimilation des aliments ainsi que la photosynthèse des plantes en sont les exemples. Dans les processus industriels tels que la synthèse d'ammoniac et le méthanol.

La catalyse joue également un rôle important dans la science de l'environnement. C'est ainsi que plusieurs procédés de dépollution, appelés procédés avancés d'oxydation, font appel à la catalyse [4].

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur la synthèse et l'étude des propriétés physico-chimiques de films d'oxydes métalliques notamment l'oxyde de zinc (ZnO) et l'aluminate de zinc (ZnAl_2O_4).

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau semi-conducteur faisant partie de la famille des Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), il est un semi-conducteur II-VI de structure cristalline wurtzite, présentant un gap direct de 3,37 eV à température ambiante, ainsi qu'une forte énergie de liaison excitoniques de 60 meV. Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques et optiques, l'oxyde de zinc (ZnO) offre de nombreuses possibilités d'applications. Il occupe une place importante dans l'industrie, ZnO pouvant être utilisé comme détecteur de pression, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres. En photovoltaïques pour la réalisation de cellules solaires ou de photopiles [2-3], en piézo-électriques pour les détecteurs mécaniques, dans des dispositifs à onde acoustique. Les couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir comme décapteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz [5].

L'aluminate de zinc connu par la formule chimique ZnAl_2O_4 , faisant parti de la famille des oxydes de métaux de transition est employé dans diverses réactions catalytiques telles que le craquage, la déshydratation, l'hydrogénation et la déshydrogénation dans les industries chimiques et pétrochimiques. La bande interdite optique de ZnAl_2O_4 polycristallin est de 3,8 –3,9 eV. En raison de ses propriétés transparentes et électro-conductrices, il peut être utilisé pour les dispositifs photo-électroniques ultraviolets (UV). Il est également utilisé dans l'optoélectronique, la technologie des capteurs et la technologie d'affichage de l'information comme matériau phosphore efficace pour les écrans plats en raison de ses excellentes propriétés optiques et hydrophobes et de sa stabilité chimique élevée [6, 7].

Introduction générale

Notre travail de recherche est présenté dans un manuscrit structuré en trois chapitres.

Dans le premier chapitre, on cite les propriétés essentielles de ZnO et du ZnAl₂O₄ (structurales, optiques et catalytiques), le domaine de leurs applications en forme de couche mince.

Le deuxième chapitre aborde les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation. Principalement, le procédé de dépôt employé dans notre travail qui est le spray pyrolyse. La diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-vis et la spectroscopie Raman sont dévoilées dans le second chapitre.

Quant au dernier chapitre, il regroupera l'ensemble des résultats de caractérisation des films minces de ZnO/ZnAl₂O₄. Nous discuterons leur évolution en fonction de la température de recuit entre la gamme de température allant de 450 à 650°C; l'un des paramètres de traitement adoptés durant la préparation de ces films. L'application des couches du mélange d'oxydes ZnO/ZnAl₂O₄ en tant que photocatalyseurs du bleu de méthylène (BM) et de méthyl orange (MO).

Enfin, Nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale.

Index des références bibliographiques :

Introduction générale

[1] A. Aloui, « Étude de la photo-composition de colorant industriels par TiO₂ solution aqueuse ». Thèse de Magister, Université Mentouri de Constantine 2010.

[2] M. Haddou, « dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancés en phase homogène et hétérogène : procédé fenton, photo-fenton et photocatalyse », thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2010.

[3] S. Boukary, « Traitement des eaux usées industrielles par des procédés membranaires sous climat sahélien », thèse de docteur, l'Université de Montpellier 2018.

[4] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-catalyse-1992>.

[5] 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 docteur, l'Université de de Rennes 1 2017

[6] S. Sunder, S Rohilla , S. Kumar, P.Aghamkar « Structural Characterization of Spinel Zinc Aluminate Nanoparticles Prepared By Coprecipitation-Method », AIP Conference Proceedings, 10.1063/1.3653640, 2011.

[7] M Nadjafi , A.Armutlulu , A, Kierzkowska , R.Verel , A.Fedorov , P.Abdala , C Müller « Correlating the Structural Evolution of ZnO/Al₂O₃ to Spinel Zinc Aluminate with its Catalytic Performance in Propane Dehydrogenation » , 10.26434/chemrxiv.14386550 . 2021.

Chapitre I

Etude Bibliographique

Introduction

Dans ce chapitre, on présente un aperçu bibliographique des oxydes de zinc et l'aluminate de zinc en abordant leurs différentes caractéristiques, propriétés structurales, propriétés catalytiques, propriétés électriques et optiques, ainsi que leurs différentes applications, dont la photocatalyse.

I.1 Spinelles**I.1.1 Généralités**

L'aluminate de zinc ($ZnAl_2O_4$), une espèce minérale d'origine naturelle connue sous le nom commun de la gahnite (d'après Johan Gottlieb Gahn 1745-1818, minéralogiste suédois) ou également le spinelle de zinc, est un membre de la famille des spinelles. Le groupe des spinelles est composé d'oxydes doubles répondant à la formule générale $MO(M'2O3)$ ou $MM'2O4$. Le métal bivalent M peut être Mg, Fe, Zn, Mn, Co, Ni, et le métal trivalent M' Al, Fe, Cr, V, Ga, In. Par ailleurs, des métaux quadrivalents peuvent entrer dans la composition des spinelles naturels tels que Ti et Ge. Une grande variété de composition existe dans la nature ; les remplacements isomorphiques sont nombreux, mais les ions bivalents à grand rayon ionique tels que Ca, Ba, Sr, Pb et les ions monovalents Na et K n'entrent pas en tant que constituants majeurs dans la composition de ces minéraux. On divise le groupe des spinelles naturels en trois séries d'après la nature de l'élément trivalent : spinelles alumineux, spinelles ferrifères, spinelles chromifères. Les spinelles se rencontrent fréquemment comme minéral accessoire dans les roches plutoniques, métamorphiques et volcaniques, et également comme minéral détritique, dans de nombreux sédiments. Les minéraux du groupe du spinelle sont parmi des oxydes minéraux les plus importants et représentent une source notable de métaux pour l'industrie extractive. Il existe de nombreuses solutions solides entre ces composés, dont certains sont très rares dans la nature, néanmoins un grand nombre de représentants ont été préparés synthétiquement et les travaux ne cessent d'avancer sur les solutions solides et leurs domaines de stabilité en fonction de la température et autres paramètres. L'avantage principal de trouver ou former les solutions solides est que leurs propriétés physiques changent d'une façon continue avec la composition. Les oxydes spinelles représentent un très grand groupe de matériaux apparentés structurellement. La plupart sont cubiques, de structure basée sur l'empilement 3C et les deux types de cavités,

octaédrique et tétraédrique, sont occupés à la fois, mais partiellement. Du point de vue structural, les ions oxygène forment très approximativement un assemblage du type cubique compact à faces centrées, les cations occupant des sites octaédriques et tétraédriques de ces assemblages. Cette particularité de la structure explique des propriétés telles que l'isotropie optique, l'absence de clivage, les propriétés magnétiques et électriques. En raison de leurs caractéristiques chimiques et leur résistance à l'irradiation, Les composés à structure spinelle sont de bons candidats comme matrice de stockage et incinération pour les actinides mineurs (Curium, par exemple). Or, les céramiques sont des matériaux complexes vis-à-vis de leur comportement sous irradiation. D'un point de vue fondamental, les structures spinelles constituent un bon système pour analyser la richesse des interactions ions covalentes présentes dans les céramiques et due à l'influence de la chimie des éléments qui les composent tout en conservant des polyèdres de coordination et des topologies simples. On distingue les spinelles « normaux » (N) des spinelles « inverses » (I), selon que les deux cations trivalent occupent deux octaèdres ou bien un octaèdre et un tétraèdre – le cation bivalent allant alors dans la cavité laissée libre par le cation trivalent. En général, les oxydes sont la base de plusieurs matériaux fonctionnels et intelligents 'smart'. La synthèse et la fabrication de dispositifs en utilisant les oxydes fonctionnels ont récemment attiré beaucoup d'attention parce que les propriétés physiques de ces matériaux peuvent être réglées. En effet, par la variation du rapport des cations aux anions ou le dopage avec des atomes d'impuretés, les propriétés électriques, optiques, magnétiques et chimiques peuvent être modérées [1].

I.1.2 Spinelles en couches minces (revêtements)

Les revêtements spinelles ont bénéficiés d'une attention significative ces dernières années en vue de leurs remarquables propriétés magnétiques, réfractaires, semi-conductrices et catalytiques.

Dépendant sur le choix des cations M et M' ainsi que leurs rapports, les spinelles peuvent être de bons conducteurs électroniques présentant un bon rapport du coefficient de dilatation thermique (CTE) avec le substrat. La pertinence de différentes compositions de spinelles pour l'application comme couches à potentiel conducteur/protecteur notamment pour les interconnexions en acier inoxydable a été évalué par plusieurs recherches[14]. On entend dire par ces compositions, une variété de spinelles incluant NiCr_2O_4 , MnCr_2O_4 et CoCr_2O_4 contenant l'élément de Cr qui ont une excellente capacité à absorber les espèces de Cr, qui

migrent des échelles de plus fortes concentrations vers la surface, et dont les deux premiers possèdent une résistivité électronique inférieure à celle du chrome. L'addition des éléments réactifs et leurs oxydes (REOs) aux spinelles peut inhiber et réduire considérablement le taux d'oxydation. En effet, d'amples observations expérimentales montrent que l'ajout de faibles quantités d'éléments réactifs (par exemple, Y, La, Hf, etc.) ou leurs oxydes sous la forme de particules dispersées réduit efficacement le taux d'oxydation à haute température et améliore grandement l'adhérence de l'oxyde au métal pour l'alumine et les composés de chrome. Les mécanismes par lesquels les (REOs) améliore la résistance à l'oxydation ne sont pas encore pleinement compris. Néanmoins, il a été démontré que les impuretés, surtout le soufre, dans les alliages tend à ségréger à l'échelle de l'interface métal-oxyde et affecte l'échelle de l'adhésion du métal. Les éléments réactifs forment des composés réfractaires stables avec S et empêchent sa migration et ségrégation inter- faciale. En outre, les ions des éléments réactifs, qui ont une grande affinité avec l'oxygène migrent à travers les joints de grains à la surface où l'activité de l'oxygène est plus élevée. Au cours de leurs migration à travers les joints de grains d'oxyde, relativement les gros ions réactifs ségréguent aux joint de grains de l'oxyde, où ils bloquent les voies de diffusion des courts circuits pour la migration de cations formants les oxydes (exemple ; Cr). Inhiber la migration des cations vers l'extérieur, alors, empêche l'injection de lacunes dans l'interface et la nucléation des cavités interfaciales.

Les procédés de revêtement pour les spinelles par suspension incluant le spray et la pulvérisation par plasma ont été les principales méthodes au cours de ces dernières années. Récemment, l'électrodéposition de métaux suivie par le traitement thermique/oxydation a été considéré comme une nouvelle technique pour les films spinelles. [2].

II. l'oxyde de zinc

C'est la clé de la technologie des matériaux, c'est un composé inorganique de formule chimique ZnO, il est sous forme de poudre blanche soit sous forme de cristal massif on trouve dans quelques propriétés générales de ZnO. Il a une large bande interdite (3.37 eV), fait partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) de type II-VI avec une conductivité naturelle de type n. L'oxyde de zinc est un matériau non-toxique, il fait partie des matériaux les plus étudiés grâce à son vaste potentiel d'applications technologiques sous forme de couches minces. C'est un matériau dont l'utilisation s'est accrue à présent dans plusieurs domaines pratiques tels que les guides d'ondes et les transducteurs piézoélectriques, mais

aussi dans différents autres domaines, tels que les capteurs de gaz, les catalyseurs, les électrodes transparentes conductrices, les photopiles solaires. Les méthodes utilisées pour l'élaboration des couches minces ZnO sont très différentes et nombreuses parmi les voies chimiques et physiques, il est évident que chaque méthode présente ses avantages et ses inconvénients et que les propriétés des films en dépendent énormément [3-5].

II.1. Propriétés structurales de ZnO

Le ZnO cristallise de préférence selon la structure hexagonale compacte de type Würtzite, où les paramètres de réseau sont $a = 3,2495 \text{ \AA}$ et $c = 5,2069 \text{ \AA}$. Chaque anion est entouré de quatre cations aux coins d'un tétraèdre, et vice versa sur la figure I-1a, cette coordination tétraédrique est de nature de liaison covalente sp^3 typique. La structure hexagonale wurtzite de ZnO est la phase la plus courante avec un groupe spatial de $C6v$ ou $P63mc$. La structure wurtzite de ZnO peut être simplement décrite comme un certain nombre de plans alternés qui sont composés d'ions O^{2-} et Zn^{2+} à coordination Tétraédrique, qui s'empilent alternativement le long de l'axe c .

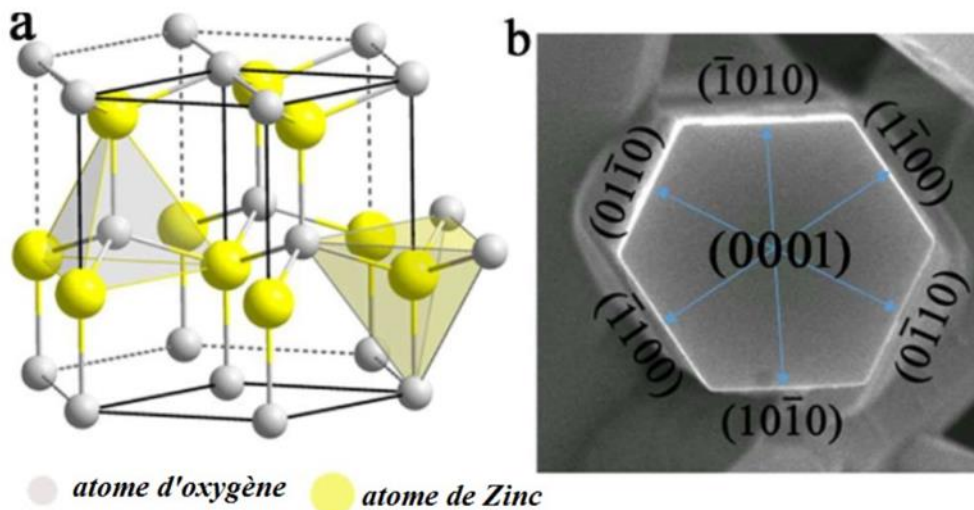


Figure I.1. (a) Les phases wurtzites de ZnO, (b) Image SEM de la vue de dessus du ZnO avec différents plans cristallins.

Les quatre faces les plus courantes de la wurtzite ZnO ont une surface polaire $\pm (0001)$ qui sont soit terminées en Zn soit en O et les faces non polaires $(11\ 2\ 0)$ (axe a) et (1001) qui contiennent toutes deux un nombre égal de Zn et atomes O (Figure I-1b) [6].

II.2. Propriétés optiques du ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap de (3,37 eV) [7], le ZnO fait donc partie des oxydes transparents, son indice de réfraction à l'état massif est de 2. Pour les couches minces, cet indice est dépendant des conditions de synthèse et d'élaboration : il peut varier de 1.9 à 2.2 [8].

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc ont été étudiées par plusieurs techniques (l'absorption optique, la transmission, la réflexion, la photoluminescence...). Un exemple de la transmission des couches minces de ZnO est donné sur la figure I.2. Sur ce spectre de transmission, on observe que la transmission est maximale dans l'intervalle des longueurs 308-1000 nm correspondant au proche UV et début du visible. L'intensité et la forme du spectre du ZnO en couches minces dépend de plusieurs facteurs comme la qualité cristalline, la nature du substrat, la température du substrat, la concentration du dopage, l'épaisseur de la couche,... [9].

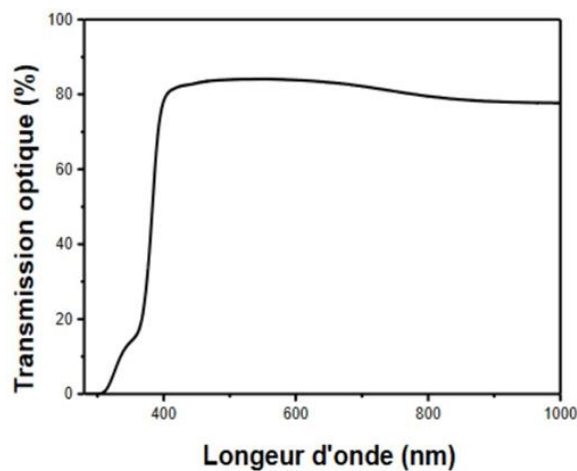


Figure I.2. Spectre de transmission d'une couche mince du ZnO.

Le fait de combiner la transparence optique et la conductivité électrique des matériaux TCO en général et du ZnO en particulier, on attribue à ces matériaux un large domaine d'application, on les utilise dans la fabrication des écrans plats, des écrans tactiles, des diodes transparentes dans les cellules solaires et des fenêtres réfléchissant la chaleur dans les bâtiments [10-12].

II.3. Propriété 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,...) L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre. 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 $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [13].

II.4. Applications de l'oxyde de zinc en couche mince

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

photopiles D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques. Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Les travaux réalisés dans notre laboratoire montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly(éthylène-téréphtalate) (PET) ou le poly(éther éther cétone) (PEEK) contre la photo dégradation. Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD. D'autres polymères, comme le polyester et le poly(éthylène-naphthalate) (PEN), revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires. Après avoir montré les nombreuses propriétés et applications de l'oxyde de zinc, nous allons maintenant décrire quelques méthodes de préparation qui permettent d'élaborer des couches minces de cet oxyde[13].

III. Propriétés structurales de l'aluminate de zinc $ZnAl_2O_4$

III.1. Structure

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa (1915). Un grand groupe de minéraux appelés spinelles ont comme formule générale AB_2X_4 où X est le plus souvent ; l'oxygène et où les états d'oxydation des métaux A et B sont respectivement +2 et +3 ; des exemples de spinelles on peut citer $ZnAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$.

Tous les spinelles ont des taux respectifs d'occupation constants des sites Oc et Td mis en évidence par la formule $[Td] [Oc] 2O_4$ en relation direct avec la formule brute AB_2O_4 . Les cations A et B peuvent présenter différents degrés d'oxydation. Ainsi, pour préserver l'électro-neutralité de la composition, trois familles de phases spinelles sont distinguées (Tableau II.1).

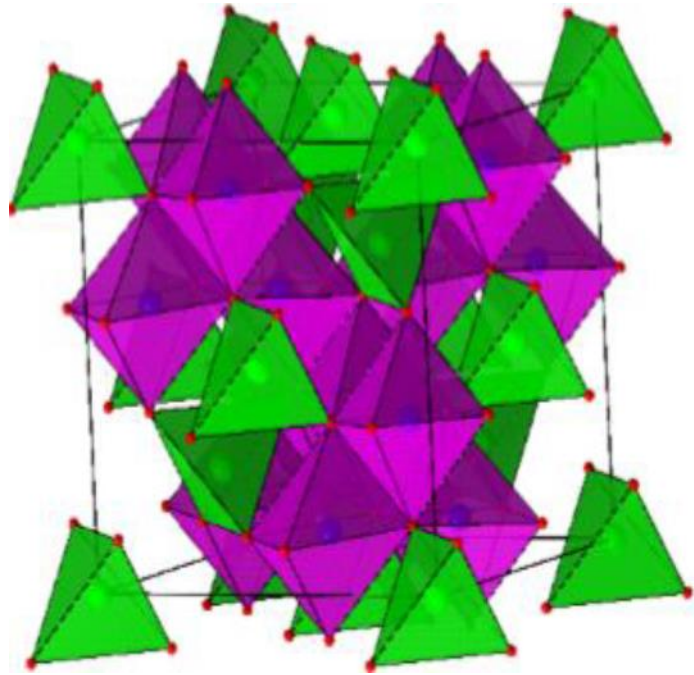


Figure I.3. Structure spinelle AB_2O_4 représentation en 3D.

Nom de la famille	Degré d'oxydation cation A	Degré d'oxydation cation B
2/3	+2	+3
4/2	+4	+2
6/1	+1	+1

Tableau I. 1 Dénomination et caractéristiques des familles de spinelles.

La structure spinelle a pour formule brute AB_2O_4 , A étant un cation divalent et B un cation trivalent. L'aluminate de zinc se cristallise dans le système cubique, dans l'espace de groupe $Fd3m$. La maille unitaire de la structure cristalline spinelle comporte 32 anions O^{2-} disposée en un sous-réseau de bravais cubique à faces centrées (cfc). A l'intérieur de ce réseau d'anions, les cations ont 64 interstices sites tétraédriques (A) et 32 octaédriques [B], dont 8 sites tétraédriques et 16 octaédriques seulement sont occupés par les cations A^{2+} et B^{3+} , respectivement. [14]

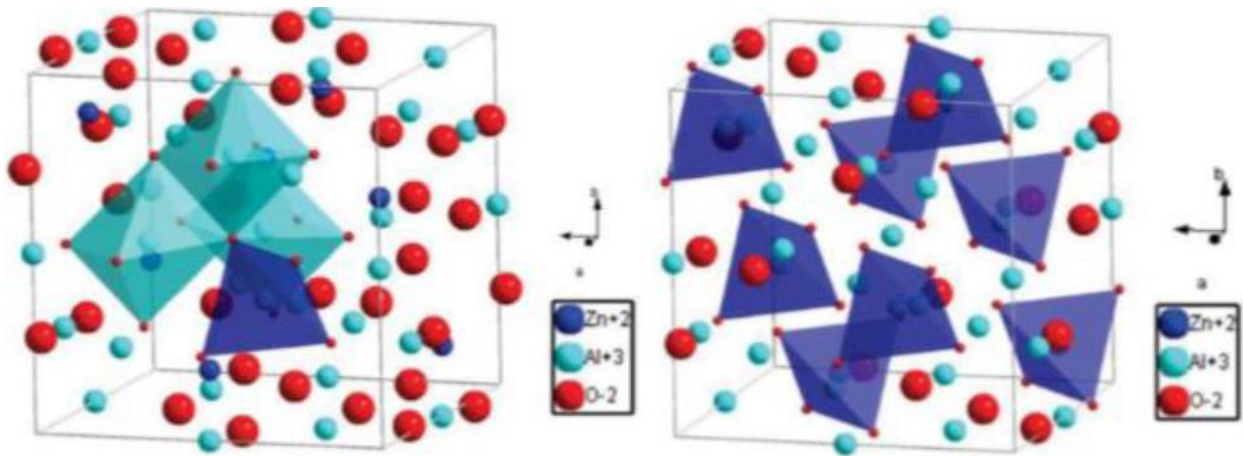


Figure II. 4 Structure cristalline de type spinelle. Composé : ZnAl_2O_4 en turquoise les octaèdres AlO_6 et en bleu foncé les tétraèdres ZnO_4 .

III.2. Absorption optique de ZnAl_2O_4

L'absorption optique pour les transitions des électrons dans les semi-conducteurs (SC) a comme procédés principaux ; les transitions inter-bandes (absorption fondamentales) et les transitions à travers les impuretés et les défauts du réseau. [15] Quand le semi-conducteur est illuminé, les électrons absorbent les photons et subissent des transitions vers les niveaux élevés. Si l'énergie de la lumière incidente ($h\nu$) est supérieure à celle du gap optique du matériau, alors les électrons de la bande de valence sont excités dans la bande de conduction. L'absorption optique résultante à partir de telles transitions bande à bande est connue sous le nom de l'absorption fondamentale. La limite de l'absorption fondamentale est déterminée par le gap optique du semi-conducteur.

Le pourcentage de la lumière incidente absorbée par un semi-conducteur particulier dépend de la probabilité de transition des électrons entre les bandes de valence et de conduction. Cette probabilité dépend fortement de la structure de bandes du SC. L'évaluation des dispersions optiques et des autres constantes optiques des semi-conducteurs sont d'une importance considérable pour les applications dans les dispositifs optiques intégrés tel que les commutateurs, les filtres et les modulateurs, etc., où l'indice de réfraction du matériau est le paramètre clé pour la conception du dispositif. La largeur de la bande interdite optique de l'aluminate de zinc polycristallin est entre 3,8-3,9 eV [16]. Les propriétés optiques (l'énergie du gap optique E_g , le coefficient d'absorption α , l'indice de réfraction n etc.) des matériaux en couches dépendent énormément de leurs moyens de déposition. Moins est la rugosité de

la surface, moins la lumière est dispersée et plus sera la transmission des photons d'énergie inférieure à E_g . L'énergie du gap direct de 3,84 eV a été observée dans des nanoparticules de $ZnAl_2O_4$ préparés par sol gel à combustion, ce qui est légèrement supérieure à celle reportée pour ce même composé dans son état massif suggérant un décalage vers le bleu (blue shift) qui peut être attribuer au confinement quantique due à la petite taille des particules préparées de l'aluminate de zinc. Généralement, les valeurs d' E_g des semi-conducteurs nano-dimensionnés augmentent avec la diminution de la taille de particule. Dans le cas des semi-conducteurs tel que l'aluminate ou la galleite ($ZnGa_2O_4$) de zinc, les nanoparticules ne possèdent pas une bande de conduction consistante en une pléthore de niveaux d'énergie mais ils ont des niveaux d'énergie explicites et spécifiques. Dû à cette quantification, l'énergie du gap optique des semi-conducteurs nano-clusturés (amas) (boîtes quantiques : quantum dots) augmente par un taux inversement lié à la taille de cristallites. [17] Ce phénomène, comme cela été indiqué, est expérimentalement manifesté par un déplacement vers le bleu du front d'absorption quand la taille de particules diminue.

La transmittance de la lumière au niveau des courtes longueurs d'ondes inférieures à 520 nm se produit quand le film n'est pas uniforme, par exemple quand il y a des trous (pinholes) dans le film. La nature du substrat, la taille des grains et les traitements thermiques jouent également des rôles importants sur la transmittance optique. Lorsque le film est soumis à un traitement thermique, les propriétés optiques sont entièrement augmentées. L'augmentation de la transmittance est due à une augmentation de la taille des cristallites du film et elle peut affecter la largeur de la bande interdite. En effet, R. Chandramohan et al. ont enregistré une augmentation de la transmittance optique (de 50 à 80 % dans la région visible) et du gap optique direct (de 3,48 à 3,61 eV) des couches minces $ZnAl_2O_4$ avec l'augmentation de la température de recuit (de 0 à 400°C pendant 1 heure sous air). L'élévation de l'énergie E_g peut être attribuée à la faible teneur en oxygène de la surface des films après traitement thermique. L'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k des films $ZnAl_2O_4$ ont connus une certaine variation avec l'application du recuit thermique, tel que le montre les graphes de la figure I.6, indiquant un changement rapide de l'énergie d'absorption des films non recuits[18]. En général, l'indice de réfraction du ZnO en couches minces diminue à plus de régime de longueur d'onde notamment après l'incorporation de l'Al dans la matrice de ZnO. La corrélation entre la variation de l'énergie du gap optique et le taux de dopage en Al

des couches de ZnO, peut être attribuée à l'accroissement Burstein-Moss de l'énergie du gap Eg avec l'augmentation de la concentration des porteurs dans les semi-conducteurs [19].

III.3. Propriétés catalytiques de ZnAl₂O₄

Les spinelles ZnAl₂O₄ d'aluminate de zinc sont largement utilisés comme matériaux catalytiques et électroniques [20]. du toluène gazeux, reformage à la vapeur d'éthanol, hydro formulation combustion de suie sous atmosphère, Nox/O₂, ranséstérification d'huile végétale Et combustion d'isobutane. La dégradation photo catalytique des polluants organiques dans l'eau comme le colorant, le phénol et le pesticide [21]. De plus, leurs propriétés optiques en font un matériau d'intérêt pour les pigments et les revêtements céramiques. De nos jours, pour des raisons environnementales, l'utilisation de plantes extraites a augmenté. La teneur en extrait végétal tel que les flavonoïdes, les tanins et les terpénoïdes a été utilisée comme agents réducteurs, coiffants et chélatants pour la synthèse de matériaux. Le contenu de l'extrait végétal fournit également des matériaux de différentes tailles et morphologies. Par conséquent, l'utilisation d'extraits de plantes pour les matériaux de préparation a attiré l'attention comme une alternative simple et fiable à la procédure chimique. Il existe de nombreux rapports sur l'utilisation de plantes extraites pour les matériaux de synthèse. L'extrait végétal de Sesamum (Sesamun indicum L.) a été utilisé pour la synthèse de ZnAl₂O₄. Le sésamum qui contient des flavonoïdes, des tanins, des coumarines, des curcumanoïdes, des xanthons, des phénoliques, des lignanes et du terpénoïde a été utilisé pour la préparation de ZnAl₂O₄. L'extrait de Sesamun simplifie le processus et fournit une méthode alternative pour la voie simple et économique de la synthèse des nanoparticules ZnAl₂O₄ [22]

Récemment, le nano-composite ZnO / ZnAl₂O₄ a été évalué pour la photo dégradation du colorant de méthyle orange sous irradiation artificielle à la lumière UV. Foletto et al ont observé une activité photo-catalytique satisfaisante des particules de ZnAl₂O₄ pour la dégradation du colorant rouge, Procion, à partir d'une solution aqueuse. L'activité photo-catalytique de la gahnite (ZnAl₂O₄) synthétisée mécano chimiquement a été testée pour la dégradation du colorant ; black chromium acidic sous irradiation UV. Les nano-sphères de ZnAl₂O₄ synthétisées par une méthode chimique en phase liquide ont montré une bonne activité photo catalytique dans la dégradation du colorant Rhodamine B. L'évaluation photo catalytique sous irradiation UV du système ZnO / ZnAl₂O₄ est supérieur à celle du ZnO. [23]

III.4. Applications de $ZnAl_2O_4$

L'aluminate de zinc $ZnAl_2O_4$, est un composé semi-conducteur de large bande optique bien connu ($E_g = 3,8$ eV) utilisé dans des dispositifs optoélectroniques UV, des revêtements antithermiques pour les vaisseaux spatiaux, comme un matériau céramique travaillant à haute température, un revêtement optique, ainsi qu'un conducteur transparent. En catalyse, $ZnAl_2O_4$ est très utilisé comme catalyseur et support de catalyseur dans la déshydratation, déshydrogénation, déidrocyclisation, hydrogénation la réduction catalytique sélective et les isomérisations. Il a également été extensivement employé dans la condensation déhydrogénative des alcools normaux, la mutilation des composés phénoliques et l'alkylation -N et 2-hydroxypéritine avec le méthanol [24]. Les nanoparticules de l'aluminate de zinc ont également été employées comme catalyseur pour l'oxydation de l'alcool benzyle avec une efficacité de conversion de 85 contre 60 % pour les spécimens préparées par la méthode verte (utilisation de l'extrait de la plante - *Opuntia delinii*) de traitement ou de chauffage par micro-ondes et la combustion conventionnelle [25].

III.5. Mélange d'oxydes $ZnO/ ZnAl_2O_4$

Le développement de capteurs de gaz pour surveiller les gaz toxiques et combustibles est impératif en raison des préoccupations relatives à la pollution de l'environnement et aux exigences de sécurité pour l'industrie. En général, les capteurs fournissent une interface entre l'équipement électronique et le monde physique typiquement en convertissant des quantités physiques ou chimiques non électriques en signaux électriques. Récemment, des capteurs de gaz basés sur les oxydes métalliques semi-conducteurs tels que SnO_2 et ZnO se sont révélés très utiles pour détecter les gaz toxiques. Le principe de détection fondamental repose sur le changement de conductivité des capteurs lorsqu'ils sont exposés à certains gaz cibles à des températures modérées. Le concept de capteurs de gaz utilisant des couches minces ZnO a été proposé par Seiyama et al. ZnO est sensible à de nombreux gaz d'intérêt comme les hydrocarbures, l'hydrogène H_2 , l'oxygène, H_2O , CO , NO_2 , etc., et a une stabilité satisfaisante [26].

De plus, ZnO a montré une plus grande sensibilité aux divers gaz réducteurs. Pour améliorer les caractéristiques de détection de gaz de ces capteurs, des matériaux de taille nanométrique, qui ont une activité de surface élevée en raison de leurs rapports surface

/volume accrus, ont été largement étudiés dans le domaine des capteurs de gaz. En outre, il existe de nombreuses publications de recherche sur l'utilisation du dopage des matériaux, l'ajout des additifs de métaux nobles, la multiplication des pellicules et des oxydes [27]. Les réactions à l'état solide de type $AO + B_2O_3 / AB_2O_4$ sont un moyen courant de fabriquer des oxydes spinelles. L'idée initiale de revêtir un nano fil de ZnO d'une fine couche d'AlxOy était une couche de passivation de surface pour réduire la recombinaison de charge indésirable. Deux études indépendantes ont montré qu'une couche de recouvrement AlxOy abaisse de manière efficace les émissions à niveau profond. Un tel recouvrement d'alumine semble utile pour l'application de nano fils de ZnO en tant qu'électrodes photoélectriques dans des cellules solaires à colorant en réduisant la recombinaison des paires électron-trou générées par les photons sur la surface du nano fil [28].

IV. Photocatalyse

IV.1. Généralités

La recherche actuelle tend à s'orienter vers l'utilisation de nouvelles énergies alternatives dites «vertes» afin de contrer l'amenuisement des ressources énergétiques. Parmi ces énergies dites «vertes», nous pouvons citer notamment les énergies géothermale, hydraulique mais également solaire. Un des divers moyens d'utiliser l'énergie solaire de manière efficace et «propre» est la photocatalyse [29].

IV.2. Définitions

Le terme de photocatalyse a été introduit dans les années 1930. La photocatalyse hétérogène implique des photo réactions qui se produisent à la surface du catalyseur solide. Si le processus de photo excitation initial se produit sur une molécule adsorbée, celle-ci va alors interagir avec le catalyseur, ce processus est appelé photo réaction catalysée. Si la photo excitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ainsi il est photoexcité, il réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle alors de photo réaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalysera à un semi-conducteur photosensibilisateur [30].

IV.3 Mécanisme

La photocatalyse est l'activation d'un semi-conducteur par irradiation lumineuse afin de permettre la production d'espèces réactives de l'oxygène (EROs) responsables de la dégradation des polluants. De manière plus détaillée, la photocatalyse repose sur le principe suivant : un semi-conducteur est activé par une irradiation lumineuse possédant une énergie supérieure ou égale à l'énergie de gap (E_g). L'excitation due à cette irradiation va permettre à un électron (e^-) originaire de la bande de valence (BV) de se déplacer vers la bande de conduction (BC), générant un trou (h^+) dans la BV. Les électrons et les trous photo générés vont entrer en réaction avec O_2 et H_2O pour former respectivement les radicaux superoxyde $O_2^{\cdot-}$ et hydroxyle $\cdot OH$ (Figure 1). Ces radicaux vont alors réagir avec le polluant pour reminéraliser. Ce procédé permet la dégradation de nombreuses molécules.

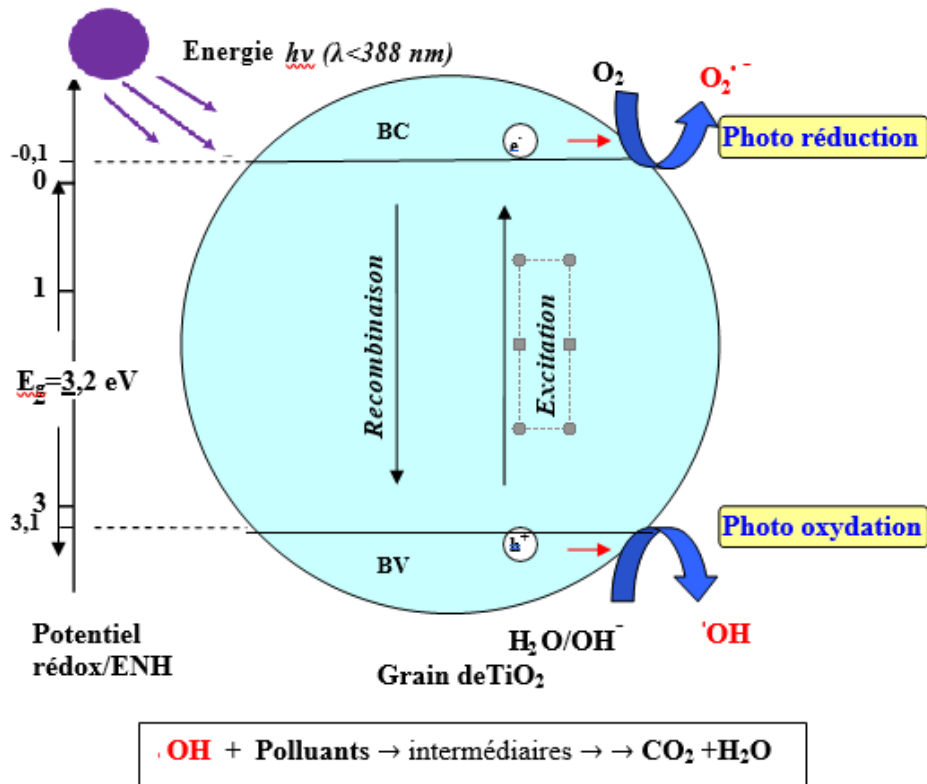
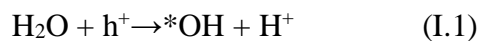
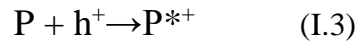


Figure I.5. Principe de la photocatalyse hétérogène à oxyde métallique.

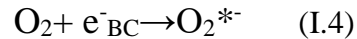
La formation du radical hydroxyle $\cdot OH$ peut se faire selon les réactions d'oxydation suivantes:



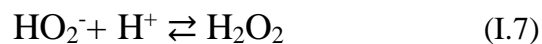
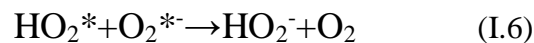
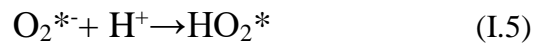
Le polluant P peut également réagir pour former un radical cation si son potentiel d'oxydoréduction le permet :



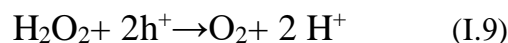
Sur l'autre site, les électrons produits agissent sur les espèces adsorbées réductibles. Ainsi, le dioxygène dissous jouera le rôle d'accepteur d'électron pour générer le radical anion super oxyde :



Cependant, la présence des protons favorisent la formation de peroxyde d'hydrogène qui à son tour produit rapidement les radicaux *OH selon les équations :



Le peroxyde d'hydrogène formé étant une espèce amphotère, il peut réagir avec les électrons ou les trous positifs, en diminuant la recombinaison des charges pour favoriser la formation des radicaux



Les espèces radicalaires formées peuvent ensuite oxyder les produits organiques en solution ou à la surface. Différentes réactions peuvent se produire en photocatalyse entre :

- deux substances adsorbées : le radical et le polluant.
- un radical en solution et le polluant adsorbé
- un radical à la surface et le polluant en solution.
- un radical et le polluant en solution.

Notons enfin qu'une partie des paires (e^-/h^+) formées se combine en libérant de la chaleur.



Cette recombinaison se traduit évidemment par une perte d'efficacité et par une diminution de l'activité photo catalytique, puisque l'excitation ne produit pas de transformation photochimique, et il convient donc de les minimiser. En absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, comme l'eau et l'oxygène, cette réaction de recombinaison est très rapide. Le temps de réaction est de l'ordre de la picoseconde [31].

Index des références bibliographiques :***Premier Chapitre***

- [1] S. Iaiche, « Etude des couches minces ZnAl₂O₄, corrélation élaboration-propriétés et application ». Thèse Doctorat en Sciences. Université Larbi Ben M'Hidi – Oum El Bouaghi 2016.
- [2] A. Mahalaine, « Élaboration de l'aluminate de zinc ZnAl₂O₄ en couches minces ». Mémoire de Master – Physique des matériaux.. Université Abbès Laghrour – Khenchela 2013.
- [3] L. Yang, « Synthesis and Characterization of ZnO Nanostructures ». Thèse de doctorat, Linköping University, Norrköping, Sweden 2010.
- [4] A. Tabouche, « Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique ». Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri Constantine 2015.
- [5] C.chevalier-cesar, « Élaboration et caractérisation de capteurs de gaz à basede nanofils de ZnO ». Thèse de doctorat d'Université Paris-Est 2013
- [6] M. Sc. Yaoguo Fang Ilmenau, « Structural Parameters (Size, Defect and Doping) of ZnO Nanostructures and Relations with their Optical and Electrical Properties ». Thèse de doctorat, Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Ilmenau 2017.
- [7] B .Joshi, S. Ghosh, P. Srivastava, « Optical properties of post-annealed zinc oxide (ZnO) thin films synthesized by pulsed laser deposition (PLD) ». Research Article 2(9), 581-586, Advanced Materials Proceedings 2017.
- [8] T. Brouri, « Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO ». Thèse de doctorat, Université Paris-Est 2011.
- [9] H. Nassima, « Synthèse chimique et caractérisation des couches nanométriques de ZnO pur et dopé ». Thèse de doctorat, Université d'Oran 2018.
- [10] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, « Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics. MRS Bulletin ».32, 242–247 <https://doi.org/10.1557/mrs> 2007.
- [11] G.Granqvist « Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review ». Volume 91, Issue 17, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.04.031>.
- [12] R. Waugh, « The Synthesis, Characterisation and Application of Transparent Conducting Thin Films ». Thèse de doctorat, University College London 2011.

- [13] A.MOUSTAGHFIR, « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate ». UNIVERSITÉ Blaise Pascal (U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique). Clermont-Ferrand II, 2004. tel-00012168.
- [14] A. Nessah et A. Marir, « Étude des propriétés physicochimique de films d'oxyde métallique ». Université Abbés Laghrou de Khenchela 2020.
- [15] S. Moualkia, « Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) », Thèse de Doctorat en Electronique, Université Mentouri-Constantine (2010).
- [16] M. Kumar, V. Natarajan and S V Godbole, « Synthesis, characterization, photoluminescence and thermally stimulated luminescence investigations of orange red-emitting Sm³⁺ doped ZnAl₂O₄phosphor», Bulletin Materials Science, (2014)
- [17] S. Mathur, M. Veith, M. Haas, H. Shen, N. Lecerf, V. Huch, S. Hüfner, R. Haberkorn, H. P. Beck, M. Jilavi, «Single-Source Sol-Gel Synthesis of Nanocrystalline ZnAl₂O₄: Structural and Optical Properties », Journal of the American Ceramic Society, (2001) DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb0R0938.x
- [18] R. Chandramohan, V. Dhanasekaran, R. Arumugam, K. Sundaram, J. Thirumalai, T. Mahalingam, «Properties Evaluation of Annealed ZnAl₂O₄Alloy Thin Films », Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, (2012).
- [19]. Q. Hou, F. Meng and J. Sun, «Electrical and optical properties of Al-doped ZnO and ZnAl₂O₄films prepared by atomic layer deposition», Nanoscale Research Letters, (2013)
- [20] C.-C. Yang, S.-Y. Chen, S.-Y. Cheng, « Synthesise and physical characteristics of ZnAL₂O₄ /Eu core-shell structure via hydrothermal route ». Powder tecchnology (2004).
- [21] S.-F. Wang, G.-Z. Sun, L.-M. Fang, L. Lei, X. Xiang, X.-T. Zu, « A comparative study of ZnAl₂O₄ nanoparticles synthesized from different aluminum salts for use as fluorescence materials », Scientific reports, 21 January 2015.
- [22] E. Angasa, I. N. Sari, P. K. Wardani, Ghufira, S. P. Yudha and I. Gustian, « Synthesis of Zinc Aluminate (ZnAl₂O₄) by using water extract of Impatiens balsamina ». Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2015,
- [23] J.-P.Mosnier, M. O. Heury, « Growth and characterisation of epitaxilly ordred zinc aluminate domains on c-sapphire ». Thin Solid Films, (2008).

- [24] G. Fan, J. Wang, F. Li, «Synthesis of high-surface-area micro/mesoporous ZnAl₂O₄ catalyst support», Catalysis Communications, (2011)
- [25] 66] C. Ragupathi, J. J. Vijaya, S. Narayanan, L. J. Kennedy, S. Ramakrishna, «Catalytic properties of nanosized zinc aluminates prepared by green process using *Opuntia dillenii* hawpland extract», Chinese Journal of Catalysis, (2013).
- [26] Y. Wu, J. Du, K.-L. Choy, L. L. Hench, J. Guo, « Formation of interconnected micro structural ZnAl₂O₄ films prepared by sol-gel method ». Thin solid films, (2005)
- [27] V. D. Kapse, « Preparation of nanocrystalline spinel-type oxide materials for gas sensing applications ». Research Journal of Chemical Sciences, Vol. 5(8), 7-12, August (2015), ISSN 2231-606X.
- [28] H. J. Fan, Y. Yang, M. Zacharias, « ZnO-based ternary compound nanotubes and nanowires ». Journal of Materials Chemistry, DOI :10.1039/b812619d.
- [29] A. Aloui, « Étude de la photocomposition de colorants industriels ». Mémoire de Magister en chimie Université Mentouri de Constantine 2010.
- [30] F. Donat, « Microréacteurs photocatalytiques utilisant des oxydes métalliques semi-conducteurs sensibilisés par des Quantum Dots CuInS₂/ZnS ». Thèse Doctorat de l'Université de Lorraine 2017.
- [31] R. Zouaghi, « Étude de la transformation photocatalytique de deux herbicides de la famille des phénylurées (linuron et monolinuron) en solution aqueuse-couplage du procédé avec les ultrasons ». Thèse Doctorat en Sciences Université Mentouri Constantine 2006.

Chapitre II

Elaboration et techniques de caractérisation

Introduction

Dans ce chapitre on donne un aperçu sur la préparation du dépôt des films minces du système ZnO/ZnAl₂O₄ par spray pyrolyse, puis on rappelle les différentes méthodes de caractérisation employées dans l'étude des caractéristiques des couches minces.

II.1 Méthodes de dépôt des couches minces

Le dépôt de couche mince désigne des techniques qui permettent de déposer une couche mince de matériau sur un substrat ou sur des couches déposées antérieurement, sous formes de nanocristaux, figure II.1.

- ✓ Méthodes physiques PVD (Physical Vapor Deposition)
- ✓ Méthodes chimiques CVD (Chemical Vapor Deposition)

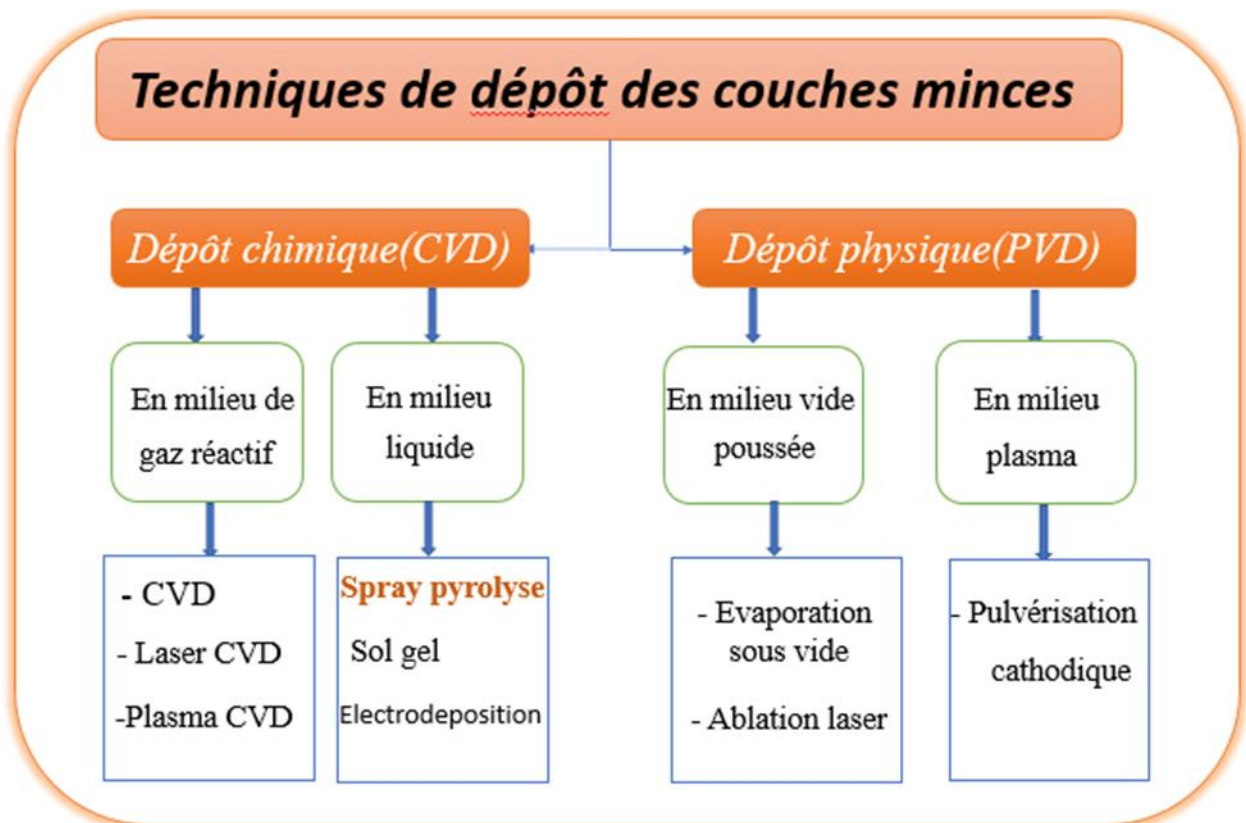


Figure II.1. Techniques de dépôt des couches minces.

II.1.1 Mécanisme de croissance d'une couche mince

Les couches minces sont déposées en trois étapes

- Production des particules moléculaires ioniques à déposer
- Le transport de ces espèces vers le substrat
- La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide,

les étapes sont souvent : la nucléation et la coalescence [1].

- a) **Nucléation** : la liaison des particules pour former un petit granule. Ce mécanisme réduit le nombre et la masse de particules dans le système tout en augmentant le nombre et la masse de granulés.
- b) **Coalescence** : deux granules entrent en collision pour former un granule. Après la collision, les deux granules forment un intermédiaire en forme d'haltère. La collision ne réussit que si les forces nettes sur l'intermédiaire suffisent à retenir le nouveau granule formé ensemble. La coalescence réduit le nombre total de granules mais aucun effet sur leur masse totale (Figure II.2) [2].

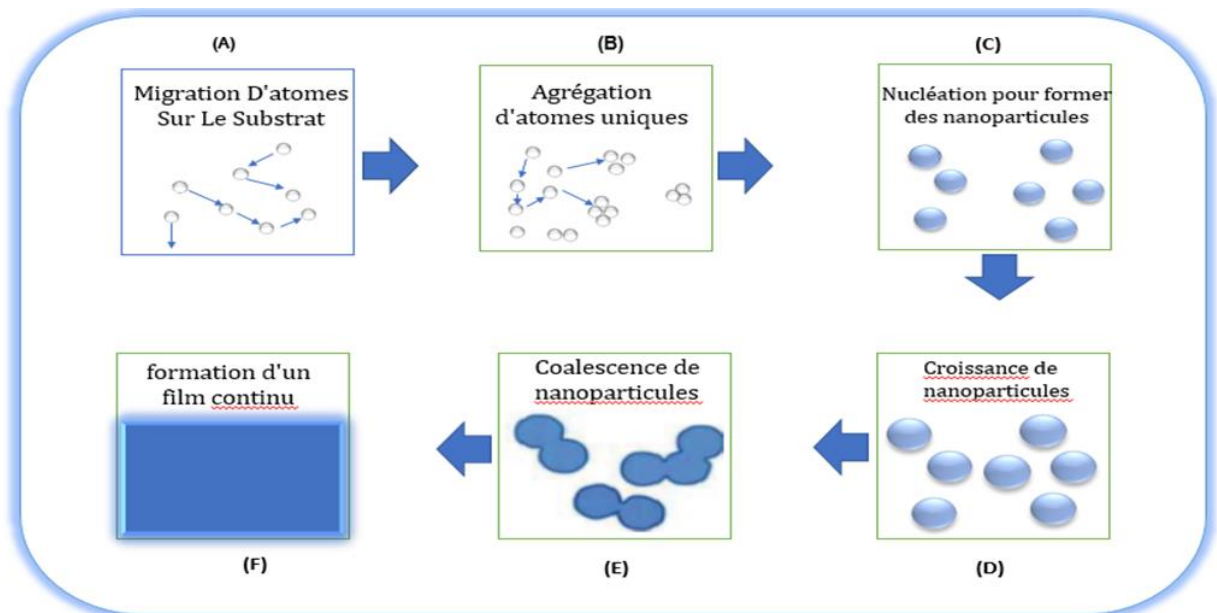


Figure II.2. Mécanismes de croissance d'une couche mince.

II.2 Méthode de dépôt utilisée dans ce travail

II.2.1 Technique de spray

La technique "spray" a été proposée pour la première fois par Chamberlin et Skarman en 1963. Elle fut utilisée avec succès pour le dépôt de films de CdS. Elle a, ensuite, été adaptée pour l'élaboration de plusieurs matériaux tels que (Cd, Zn) Sn, CuInS₂, FeS₂... ainsi que pour l'obtention de films minces d'oxydes transparents et conducteurs (SnO₂, ZnO, ...). "Spray pyrolyse" est le nom le plus courant donné à cette technique [3].

Spray : est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur. La pyrolyse a diverses définitions « 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 tous autres oxydants une dégradation des produits chimiques à des plus petites molécules volatiles » [4].

II.2.2 Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé, voir figure II.3. 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 (est une unité de mesure de la pression). Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs [5].

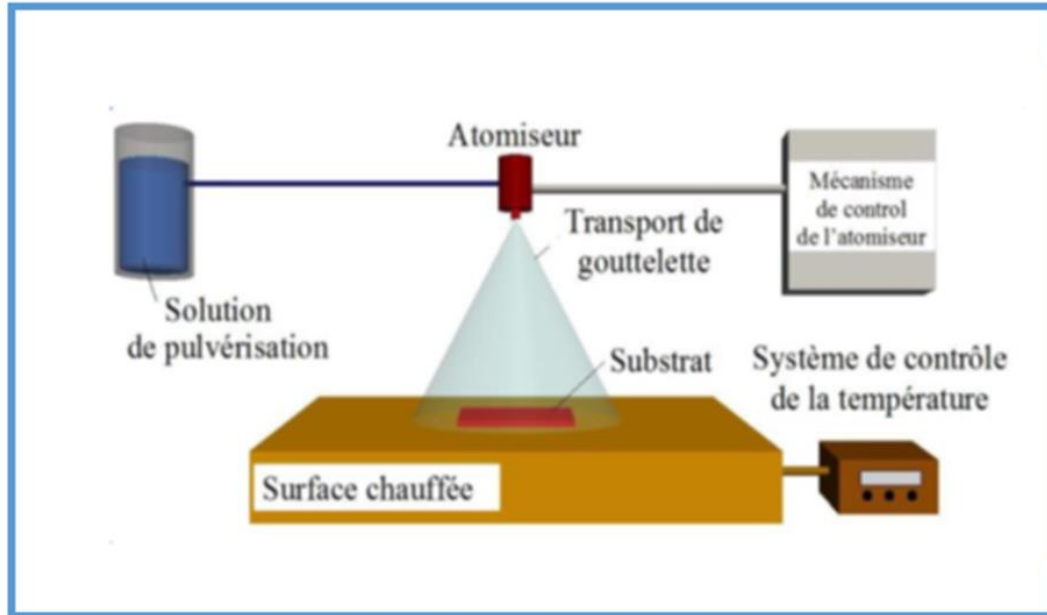


Figure II.3. Procédé de dépôt de spray pyrolyse.

II.3 Pulvérisation

Deux méthodes sont généralement utilisées pour pulvériser la solution contenant le matériau source : la pulvérisation pneumatique et la pulvérisation ultrasonore. Dans ce travail, on a utilisé la méthode de la pulvérisation ultrasonique.

- ✓ **pulvérisation ultrasonique** : La production du pyrolyse est réalisée par les ultrasons.
- ✓ **pulvérisation pneumatique** : La production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé qui aspire et fait éclater le liquide [6].

II.3.1 La pyrolyse

Lorsque les gouttelettes atteignent la surface du substrat chaud, processus ont lieu simultanément l'évaporation du solvant restant, la diffusion des gouttelettes et la décomposition du sel, la température du substrat est le facteur le plus influent dans le processus de développement, les auteurs, Figue et Spitz, ont suggéré les processus illustrés sur la figure (), qui se produisent avec l'augmentation de la température du substrat.

- **Dans le régime de basse température**

Les gouttelettes de l'aérosol sont directement projetées sur la surface du substrat et se décomposent. Dans cette gamme de la température l'aérosol atteint la surface de substrat à l'état liquide, ce qui engendre un étalement de la gouttelette le long de la surface. Ceci dut à une évaporation trop tard lors du procédé. Ce procédé promet des couches pouvant être épaisses et survenir par conséquent où hautes porosités, rugueux ou non adhérent et des craquelures peuvent apparaître.

- **températures plus élevées II**

Dans ce cas l'évaporation du solvant ou des précurseurs est situé au bon moment pendant le vol de la gouttelette et avant de frappée la surface du substrat. Il en résulte des précipités secs qui se décomposent et subissent à des réactions chimiques nécessaires pour former la couche du matériau désirée. Ce procédé promet des couches pouvant être denses et présentant une excellente adhérence aux substrats

- **températures encore plus élevées III**

L'évaporation de solvant se produire avant le contact avec la surface de substrat chaud, le précurseur passe en phase gazeuse sans décomposition. La vapeur ainsi produite au cours de ce processus s'adsorbe et diffuse à la surface, puis subit à des réactions chimiques pour former la couche. Ce processus aboutit à des films denses avec une excellente adhérence.

- **hautes températures IV** Dans ce cas l'évaporation du précurseur se produire avant d'atteindre le substrat, et par conséquent des fines particules solides de produits sont déroulés en phase vapeur. Le dépôt obtenu présente une forte porosité et possède une faible adhérence au substrat [7].

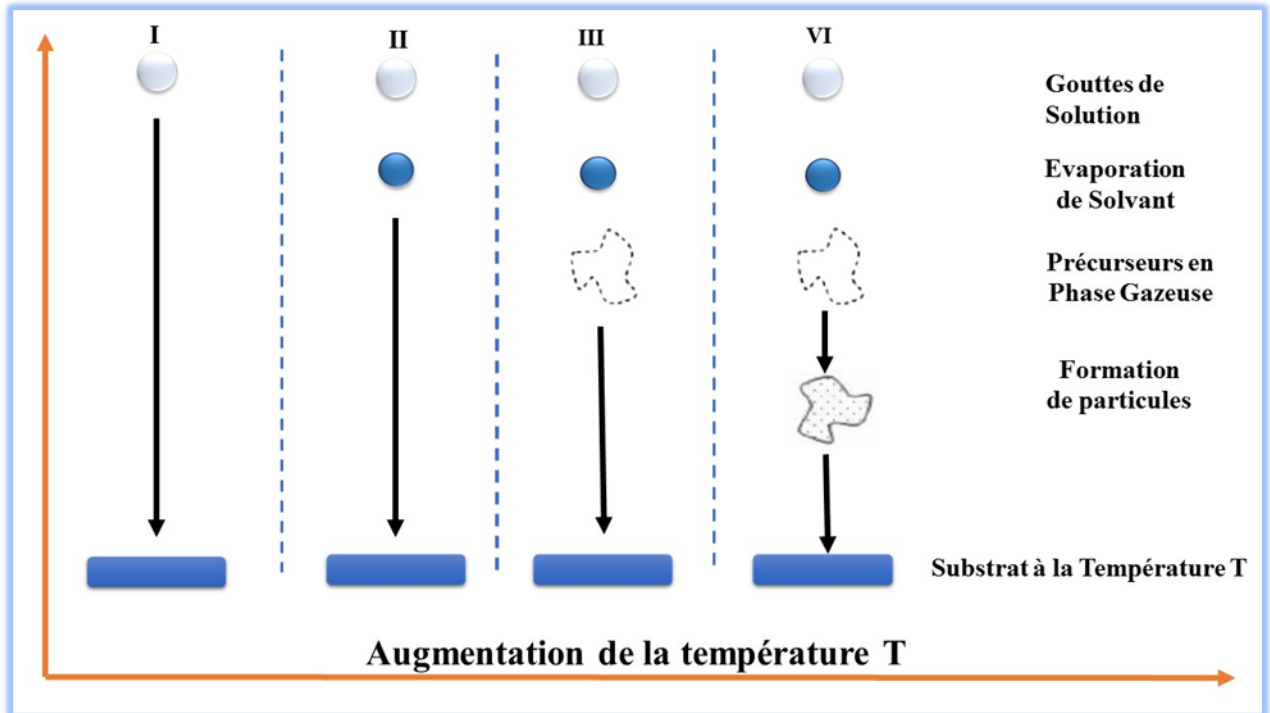
Processus

Figure II. 4. Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat.

II.3.2 Avantages de la technique de spray pyrolyse

Cette méthode présente de nombreux avantages :

- Faibles coûts du matériel utilisé
- La rapidité et la simplicité de mise en œuvre
- Elle permet de bien contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- Possibilité de dépôt de grande surface
- Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité
- C'est une technique très peu coûteuse et économique. Elle est industrialisable [8-9].

II.4 Procédures d'élaboration des couches minces

II.4.1. Choix du substrat de dépôt

La nature du substrat a une influence considérable sur les propriétés physiques de la couche mince déposée, Dans ce travail le substrat est le verre

Substrats en verre

Pour effectuer une bonne caractérisation optique des films, on utilise des substrats sous forme de lames de verre de surface environ 2cm x 5cm, Ils sont de faible coût et caractérisés par un indice de réfraction , leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 500 °C.



Figure II.5. Substrats en verre.

II.4.2. Nettoyage des substrats

Le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour permettre l'élaboration de couches minces de bonne qualité. Leurs nettoyage est donc une étape très importante car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées: il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. Il faut aussi vérifier l'état de la surface du substrat, qui ne doit comporter aucune rayure, ni défaut de planéité.

- ✓ Immersion dans un bain sous ultrasons pendant 10 minutes ;
- ✓ Rinçage à l'eau distillée ;
- ✓ Immersion dans l'acétone pendant 15 minutes;
- ✓ Rinçage à l'eau distillée;
- ✓ Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à ultrason pour éliminer les traces de graisse et d'impuretés collées à la surface du substrat ;
- ✓ Immersion dans un bain d'eau distillée à l'ultrason pendant 15 minutes [10].

II.4.3 Préparation des solutions

Dans le dépôt du mélange d'oxydes, on va préparer deux solutions à partir des sels de l'acétate de zinc $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ et d'acétate d'aluminium hydraté $(\text{C}_2\text{H}_2\text{AlO}_4)$. On a utilisé la balance analytique (Figure II. 6.) Pour peser les poudres, puis on a dissous $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ dans l'eau distillée et $(\text{C}_2\text{H}_2\text{AlO}_4)$ dans les solvants suivants : l'eau distillée, l'éthanol et le méthanol. La masse du sel utilisée est calculée par l'expression

suivante :

$$M_{\text{précurseur}} = \frac{[M] \cdot Mr \cdot V_0}{1000}$$

$M_{\text{précurseur}}$: Masse nécessaire pour V_0 de précurseur

$[M]$: Molarité de la solution

V_0 : Volume utilisé.

Mr : Masse molaire de précurseur.

Une agitation magnétique est nécessaire pendant quelques minutes à la température ambiante, pour bien dissoudre la masse et obtenir une solution homogène



Figure II. 6. Agitateur magnétique et la balance analytique.

II.4.4 Recuit des échantillons déposés

Les dépôts ont subi un traitement thermique pour améliorer leurs cristallinité et homogénéité.

Le recuit thermique peut être défini comme une combinaison d'opérations de chauffage et de refroidissement appliquées à un métal ou un alliage à l'état solide, afin d'obtenir les conditions ou propriétés souhaitées. Les traitements thermiques peuvent être utilisés pour

homogénéiser les alliages afin d'améliorer leur maniabilité à chaud, ramollir les métaux avant et pendant des opérations de traitement à chaud et à froid ou modifier leur microstructure de façon à obtenir les propriétés mécaniques voulues. Les traitements thermiques des alliages métalliques sont également utilisés pour modifier la composition chimique superficielle d'un matériau [11].

Les traitements thermiques dans la masse sont :

- ❖ Trempe (gaz ou huile),
- ❖ Revenu,
- ❖ Recuits [12].

Deux paramètres ont été étudiés pour caractériser le meilleur recuit : la température et le temps [13]. Le recuit passe par un cycle ; d'une montée en température de 5 °C/min à la température de recuit (on va la désignée par T_{rec} dans notre rédaction) pendant un temps t (paliers) est enfin un refroidissement à la température ambiante (le refroidissement peut être contrôlé et lent ou bien rapide par une trempe). Les recuits de nos films à T_{rec} pendant 02 heures ont été effectués dans un four classique de type Protherm. Le cycle de chauffage, pour tous les essais est comme suit :

- Montée en température à vitesse de 5 °C / min jusqu'à T_{rec} ,
- Maintient à la température de recuit pendant 02 heures,
- Refroidissement lent.

II.4.5. Dispositif expérimental

Le dépôt des couches minces par spray pyrolyse ultrasonique été réalisé au Laboratoire de Structures, Propriétés et Interaction Inter-Atomiques (LASPI²A) de l'Université Abbes Laghrou de Khenchela, figure II.7.



Figure II. 7. Dispositif de dépôt de 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. Seringue porte solution.
7. Contrôleur de débit.

II.5. Techniques de caractérisation

Après la réalisation des couche minces du composite d'oxydes, nous dévoilerons les différentes techniques de caractérisation structurale et optique. Par les appareils suivants :

- ✓ la diffraction des rayons X (DRX)
- ✓ la microscopie électronique en transmission (MET)
- ✓ la spectroscopie Raman
- ✓ la spectrophotométrie UV-Vis

Mais dans ce travail, les films seront analysés par : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman et la spectrophotométrie UV-Vis.

II.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation puissante utilisée dans l'analyse des solides cristallins qui présentent un ordre à longue portée, c'est-à-dire lorsque les positions atomiques sont répétées de façon régulière. Lorsqu'elle est affectée par la lumière ou le rayonnement, un éventail tridimensionnel d'atomes, de molécules ou d'ions provoque la diffraction de la lumière, comme l'ont décrit W. H. Bragg et W. L. Bragg en 1913. par la loi de Bragg [14].

II.5.1.2 La loi de Bragg

William Henry Bragg inventait le diffractomètre constitué d'un tube à rayons X et d'un goniomètre. Son fils William Lawrence Bragg démontra qu'un cristal est le produit de convolution de la fonction réseau, responsable de la position des pics de diffraction et de la fonction motif de laquelle dépend l'intensité des pics ; il montra aussi que la différence de marche des rayonnements issus de deux plans d'atomes, distants de d_{hkl} est égale à un nombre entier de longueur d'onde $n\lambda$ (Bragg, 1912,). Connaissant l'angle de diffraction θ , la loi de Bragg permet de connaître cette distance d_{hkl} [15].

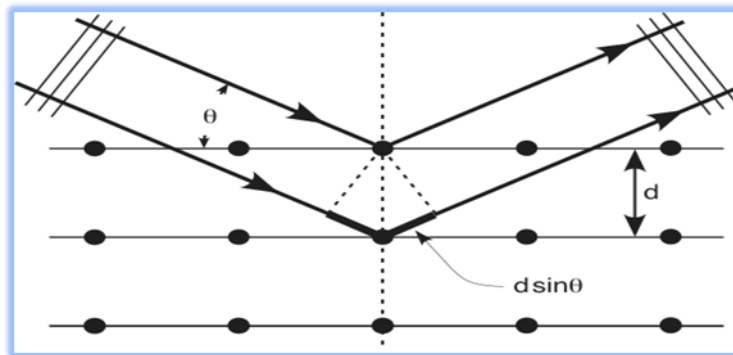


Figure II.8 le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaire d'indice.

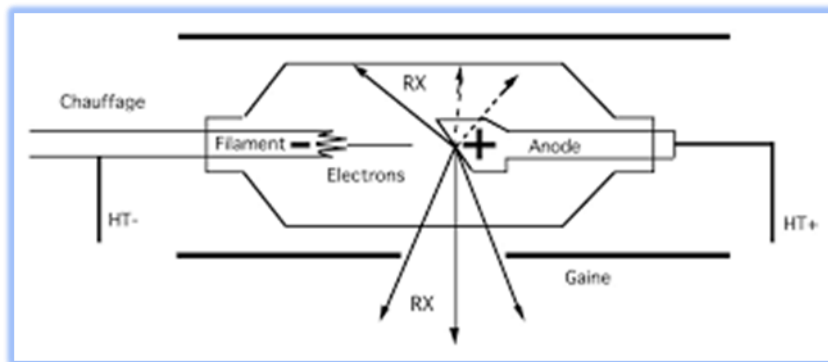
$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

- λ = longueur d'onde de la source
- d = espacement entre 2 plans parallèles du cristal
- θ = angle de Bragg entre le faisceau incident et le réseau de plan
- n = ordre de réflexion (nombre entier) [16]

II.5.1.3 Production des rayons X

On peut produire les rayons à l'aide de tube à rayons X (Figure II.9). Le principe de fonctionnement d'un tube à rayons X est le suivant :

- On applique une haute tension, entre deux électrodes (anode et cathode) le tout dans une enceinte sous vide.
- se produit un courant électrique entre les deux électrodes qui va de la cathode (filament) vers l'anode.
- Les électrons sont freinés par les atomes de l'anode, ce qui provoque un rayonnement continu de freinage. dont une partie du spectre est dans le domaine des rayons X
- Ces rayons X excitent les atomes de la cible, et ceux-ci ré-emettent un rayonnement X par le phénomène de fluorescence X
- Le spectre sortant est donc la superposition du rayonnement de freinage et de la fluorescence X de la cible (anode) [17].



**Figure II.9. Schéma d'un tube à rayons X : haute tension d'accélération :
rayons X émis par l'anode**

II.5.1.4 Diffractomètre Bragg-Brentano

le Montage le plus courant, l'échantillon se présente comme une plaquette, l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et détecteur de rayons X bougent symétriquement. $2\theta_{hkl}$ est la déviation du faisceau l'angle entre l'horizontale et le tube. θ_{hkl} l'angle entre l'horizontale et le détecteur(Figure II.10) .

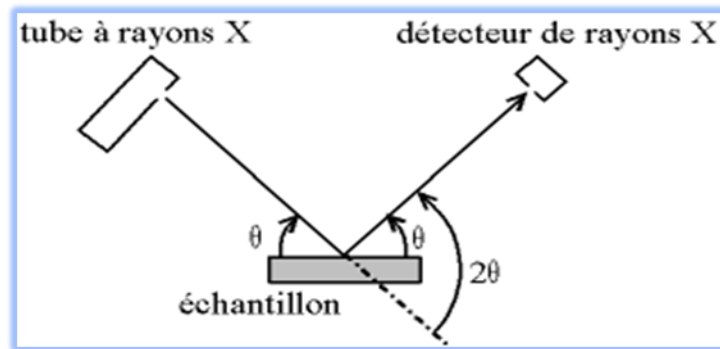


Figure II.10 Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano

Comme le tube à rayons X est la partie la plus lourde, on préfère souvent garder le tube fixe et faire bouger l'échantillon et le détecteur. On a alors le montage dit « θ - 2θ » ("thêta-deux-thêta"), puisque le plan de l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle 2θ avec le même faisceau [17].

II.5.1.5 Chambre Debye-Scherrer

Cette chambre, est la plus simple dans le principe. L'échantillon se présente sous forme d'un tube de verre, ou «capillaire», rempli de poudre. Il est éclairé par une source fixe de rayons X. Il est au centre d'un cercle qui est un support pour un film photographique. Les rayons X diffractés forment des cônes, donc en impressionnant le film, cela donne des cercles, ou «anneaux de Debye». On peut ensuite obtenir un tracé comme celui de la figure II.11 en traçant le niveau de noir en fonction de l'angle de déviation [17].

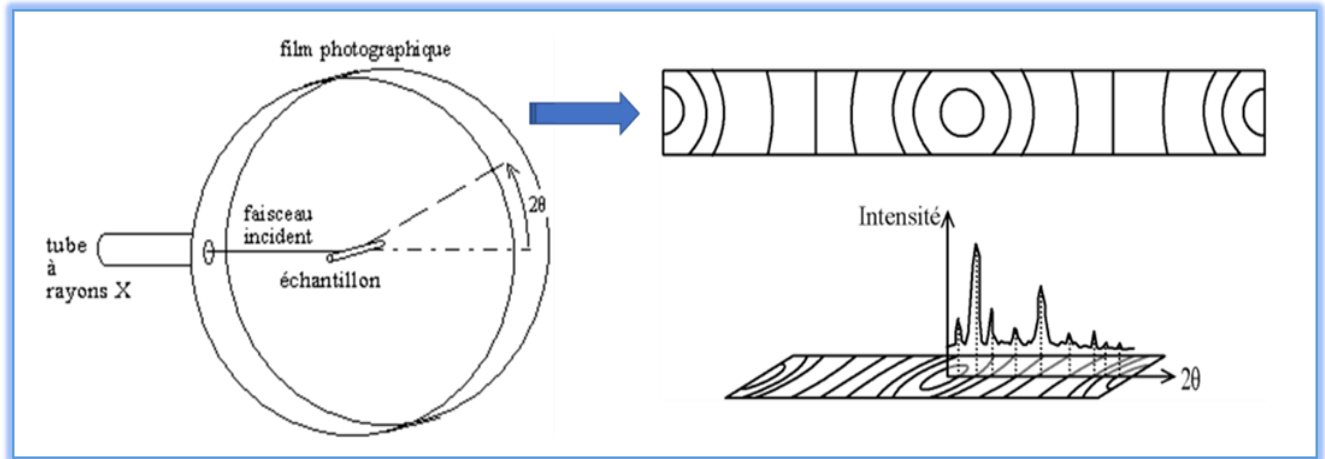


Figure II.11 Chambre de Debye-Scherrer - Cliché de Debye-Scherrer-rapport avec une courbe $I = f(2\theta)$.

II.5.1.6 Détermination de la taille des cristallites

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée, à partir de la relation de Scherrer [18] :

$$D = \frac{(0,9\lambda)}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{II.2})$$

Où:

D: la taille des grains dans l'échantillon (nm).

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X (Å).

θ : l'angle de diffraction.

β : la largeur à mi-hauteur de pic de diffraction exprimée en radian.

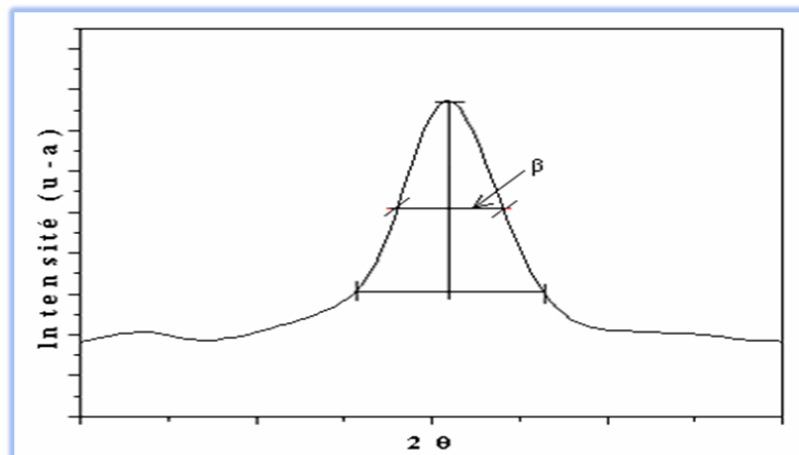


Figure II.12 Illustration montrant β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

II.6 Spectroscopie ultraviolet/visible

La spectrophotométrie UV visible est une méthode quantitative, qualitative, sensible et permet d'analyser les échantillons à faible concentration. Les spectres sont caractéristiques aux molécules, et procurent des informations sur le squelette moléculaire et les différentes substitutions [19]. Les spectres de transmission UV/visible des dépôts ont été réalisés au sein du **Laboratoire (LASPI²A) de l'université de Khenchela**.

II.6.1 Principe

Le principe Figure II.13 du spectrophotomètre UV-Visible consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continu d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission. [19].

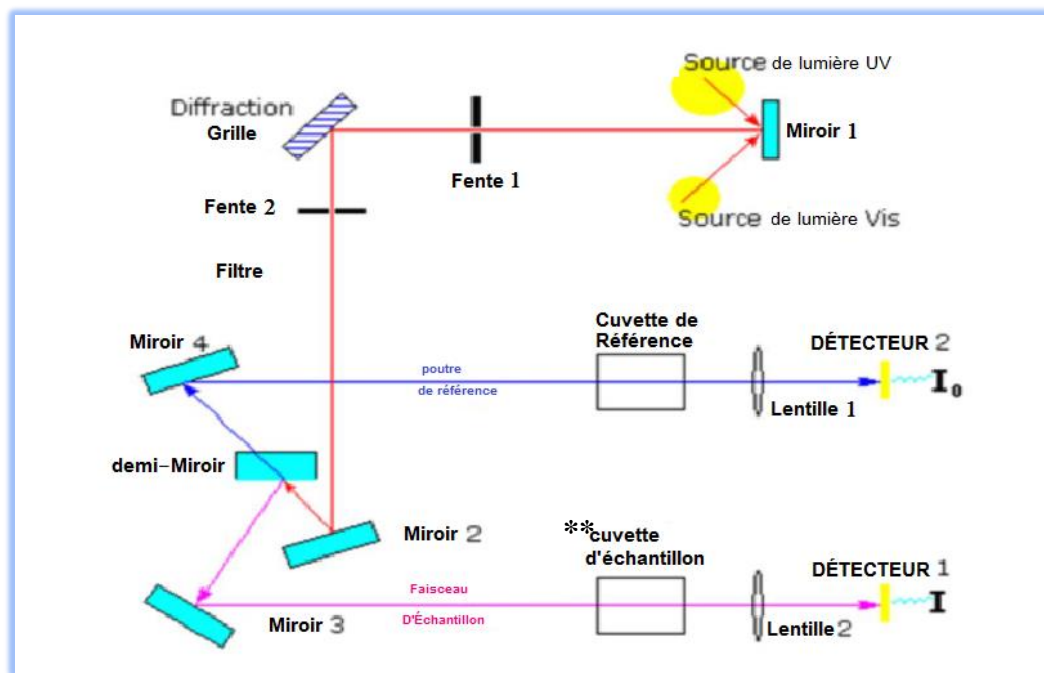


Figure II.13. Représentation schématique d'un spectrophotomètre.

II.6.2 Domaine spectral

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (400-10 nm environ) et du visible (800-400 nm).

- ✓ visible : 800 nm - 400 nm.
- ✓ proche-UV : 400 nm - 200 nm
- ✓ UV-lointain : 200 nm - 10 nm

Domaine UV utilisable en analyse: 190 –400 nm. Donc le lointain UV n'est pas accessibles aux mesures de ces conditions. Domaine visible utilisable en analyse : 400 – 800 nm

Le spectre d'absorption de la matière est caractérisé par le coefficient d'extinction moléculaire ϵ à chaque longueur d'onde. Cette loi stipule que l'absorbance est directement proportionnelle à la longueur ℓ (épaisseur de l'échantillon traversée par le faisceau) et la concentration C , et est décrite par l'équation suivante

$$A_{\lambda} = -\log(I/I_0) = \epsilon_{\lambda} \cdot \ell \cdot c \quad (\text{II.3})$$

- I/I_0 : la transmittance de la solution
- A : l'absorbance à une longueur d'onde λ en unité arbitraire.
- $\epsilon\lambda$: le coefficient d'extinction molaire. Exprimé en $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Il dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et la température.
- ℓ : la longueur du trajet optique en cm.

II.7 Spectroscopie RAMAN

La technique de caractérisation Spectroscopie RAMAN a été découverte par Chandra Shekhara Venkata Raman et Leonid Mandelstam en 1928. C'est une méthode d'analyse des matériaux non destructive, rapide et très sensible à courte distance. La diffusion Raman est utilisée pour déterminer les niveaux vibrationnels des cristaux qui sont directement liés à l'état de leurs structures cristallographiques [20]. Elle permet également de détecter les très faibles variations structurales en fonction de paramètres externes (température, pression, contrainte, et), ce qui fait d'elle un outil idéal pour étudier des transitions de phases structurales. De plus, elle offre la possibilité de détecter la présence d'impuretés en faible quantité (0.5%), ainsi que la caractérisation des matériaux cristallisés ou amorphes (verres,

catalyseurs, semi-conducteurs, matériaux carbonés, composés inorganiques et organométalliques, minéraux, polymères...). Les raies d'un spectre Raman sont aussi bien caractéristiques de la composition chimique du matériau et de sa structure cristalline que de ses propriétés électroniques.

II.7.1. Principe de la spectrométrie Raman

L'effet Raman est le phénomène physique par lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière incidente par diffusion inélastique des photons. Cette modification de la fréquence lumineuse correspond à un échange d'énergie entre les photons incidents et le matériau. Cet échange d'énergie peut avoir plusieurs origines : vibrations du cristal, excitation magnétique... L'étude de ces variations d'énergie permet alors de remonter à certaines propriétés structurales du matériau étudié [21].

Le rayonnement provoque l'éjection d'un électron faiblement lié, Il s'ensuit donc une « relaxation »: un électron d'une couche supérieure vient combler la case quantique laissée vacante par l'électron éjecté. Plusieurs phénomènes peuvent alors être observés au cours de cette relaxation (Figure II.14) :

- La diffusion Rayleigh : ce phénomène correspond à la diffusion élastique d'un photon, il n'y a pas d'échange d'énergie. Le photon garde la même énergie $h\nu$.

- La diffusion Stokes Raman : dans ce cas il y a diffusion inélastique d'un photon, il y a transfert d'énergie au matériau (création d'un phonon). Le photon diffusé est alors d'énergie $h(\nu - \nu_1)$.

- La diffusion anti-Stokes Raman : dans ce cas, il y a diffusion inélastique d'un photon, et transfert d'énergie du matériau au photon (absorption d'un phonon). Le photon diffusé est alors d'énergie $h(\nu + \nu_2)$.

La spectroscopie Raman permet donc de déterminer les différents niveaux d'énergie vibrationnels et de les relier aux structures des cristaux. En effet, la position des niveaux d'énergie est directement liée à la structure du matériau et à la nature des liaisons interatomiques dans le cristal. Il existe deux types de diffusion:

- La diffusion à angle droit à 90° , où l'onde incidente est perpendiculaire à l'onde diffusée.
- La diffusion en retour à 180° (retro-Raman), l'onde incidente est parallèle à l'onde diffusée.

De plus, il existe trois polarisations possibles pour une direction de propagation donnée : une polarisation parallèle au vecteur d'onde (modes longitudinaux) et deux polarisations perpendiculaires (modes transverses). Les phonons optiques de type longitudinaux et transverses sont souvent nommés de manière abrégée LO et TO respectivement [21].

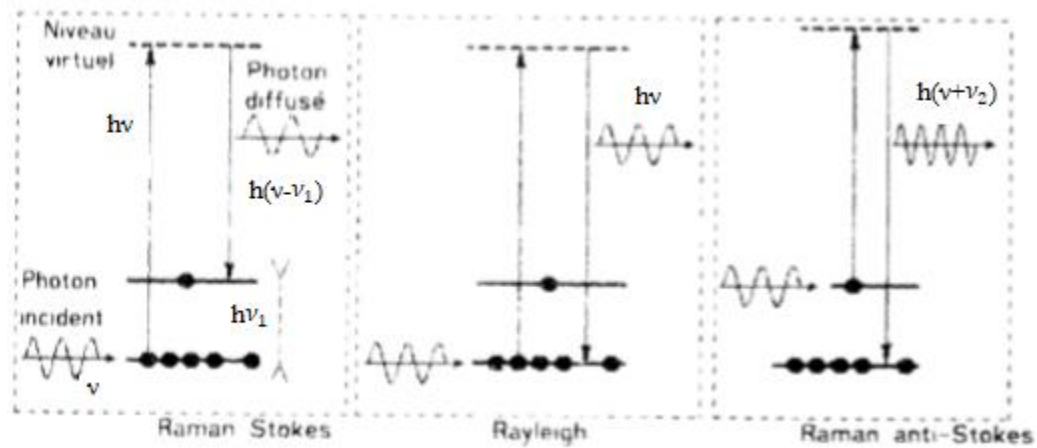


Figure II.14. Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman.

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé : si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, et nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'onde (voir Figures II.15 et II.16).

Le nombre d'onde ν est défini par la relation suivante :

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (\text{II.4})$$

Avec ν : nombre d'onde (cm^{-1}), λ : longueur d'onde de la radiation (cm),

ν : fréquence de la radiation (Hz) et c : vitesse de la lumière dans le vide ($3.10E10 \text{ cm.s}^{-1}$).

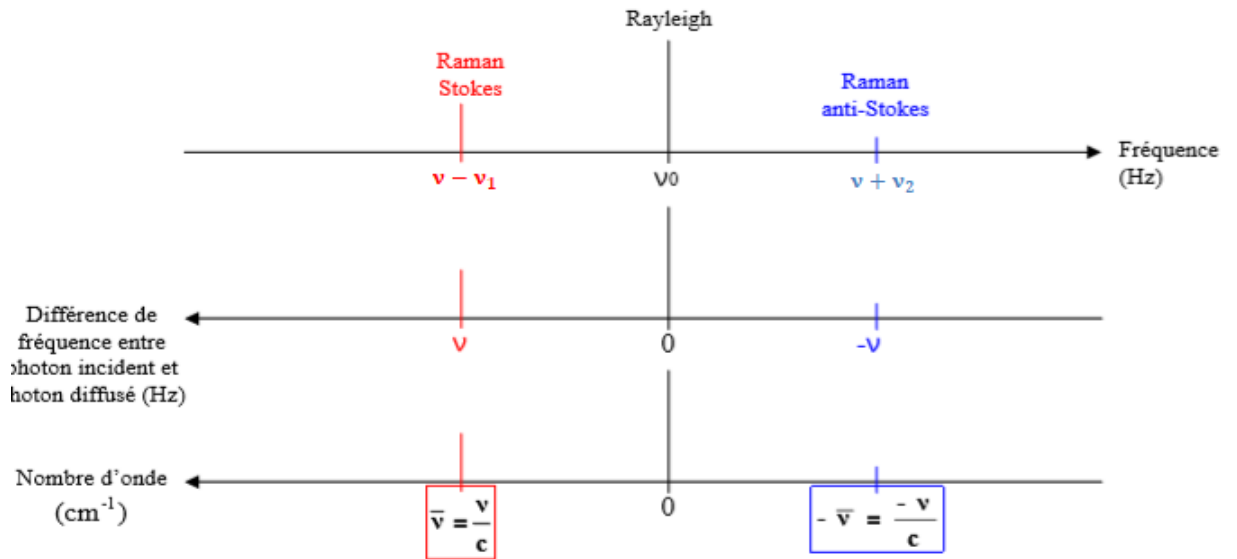


Figure II.15. Correspondance entre fréquence et nombre d'onde.

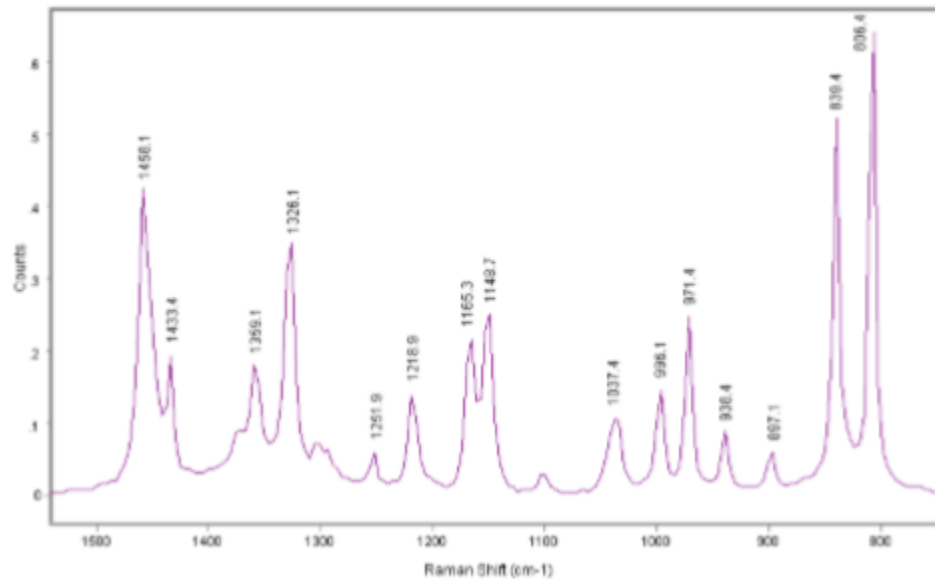


Figure II.16. Exemple d'un spectre Raman (polypropylène).

Dans le cadre de notre étude, les couches minces de $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ont été caractérisées par la spectroscopie micro Raman à l'aide d'un spectrophotomètre Bruker de type « SENTERIA », piloté par un logiciel « Opus », figure II.17. Afin d'observer l'influence des conditions de dépôt de nos films sur leur structure cristalline. Après plusieurs essais nous avons procédé à une série d'expériences de spectrométrie Raman, qui ont été effectuées avec une raie d'un faisceau laser à argon ionisé de longueur d'onde 532 nm dont la puissance est de 10mW durant 10s.

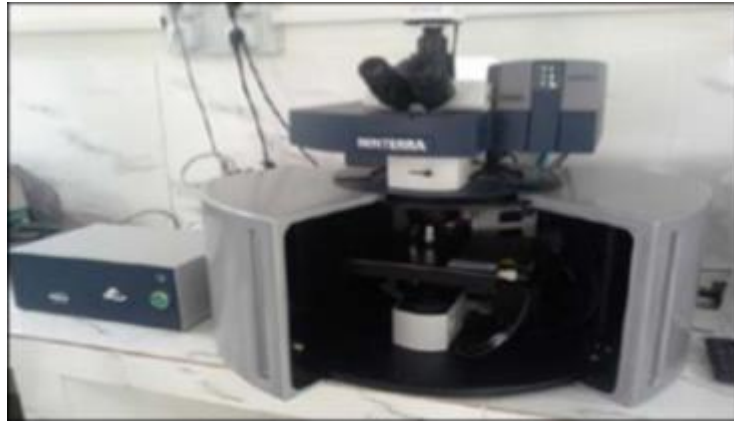


Figure II.17. Photographie du spectromètre « SANTERIA ».

*Index des références bibliographiques :**Deuxième Chapitre*

- [1] S.Sun and S.Liang, «Morphological zinc stannate: synthesis, fundamental properties and applications», Issue 39, 2017.
- [2] B,Uzma, A.Naeema, P.Kasia, M. Khan M,Sajid U.Khanc, J.Akhtard, M.Aamird, « Synthesis of zinc stannate nanoparticles by sol-gel method for photocatalysis of commercial dyes », 2211-7156/© 2020 Published by Elsevier.
- [3] K. Bhabu,. T.heerthagiri,. M.adhavan,.. R.Rajasekaran «Synthesis and characterization of zinc stannate nanomaterials by sol-gel method », SSN: 1662-9752, Vol. 832, pp 144-157, 2015.
- [4] N. Nikolic Z. Marinkovic, T. Sreckovic, « The influence of grinding conditions on the mechanochemical synthesis of zinc stannate » 0022–2461C©2004 Kluwer Academic Publisher.
- [5] M. Ben, A.Fatiha, B.Bouaifelc , H. Elhouicheta , B.Sieberd , A.Addadd , B.Mokhtar, F.Boukherroub « Hydrothermal synthesis, phase structure, optical and photocatalytic properties of Zn₂SnO₄ nanoparticles » 0021-9797/Ó2015 Elsevier Inc.
- [6] G. Shanmugavel, A.R. Balu1, S. Nagarethinam, S. Ravishankar, M. Suganya, S. Balamurugan, · K. Usharani, C. Kayathiri, M. Karthika, «CdO:Ag thin films with enhanced visible light photocatalytic activity against metanil yellow», Research Article. SN Applied Sciences (2019) 1:1203.
- [7] M.Abdullah, A.Suhail, « Fabrication and Testing of SnO₂ Thin Films as a Gas Sensor», Archives of Applied Science Research, 2012, 4 (3):1279-1288.
- [8] G. Alexander, F.Natalia , A. Lashkova, B. Matyushkin, « ZnO and aluminium doped ZnO thin films synthesis by ultrasonic spray pyrolysis technique», 978-1-5090-4865-6/17/\$31.00 ©2017 IEE[9] Ali Nickheslat, Mohammad Mehdi ,Amin Hassan,zanloo« Phenol Photocatalytic Degradation by Advanced Oxidation Process under Ultraviolet Radiation Using Titanium Dioxide», Volume 2013, Article ID 815310.
- [10] K.Chang , Z. Weiguang, Z.Zhang, E.Tok, B. Ling & J.Pan, « Thickness-Induced Metal-Insulator Transition in Sb-doped SnO₂ Ultrathin Films: The Role of Quantum Confinement», | 5:17424 | DOI: 10.1038/srep17424,2015.
- [11] [https : //www.eurotherm.tm.fr/metallic-alloys](https://www.eurotherm.tm.fr/metallic-alloys), 2018.

- [12] <https://www.aubertduval.com/fr/services-brochures-support-technique-commercialtraitement-thermique/traitements-thermiques-dans-la-masse>, 2018.
- [13] J. Garnier, « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques ». Docteur de l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers 2009.
- [14] S.Marouf, A.Beniaiche, H. Guessas, A.Azizi, « Morphological, Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by Dip Coating Method », *Mat. Res.* vol.20 no.1 São Carlos Jan./Feb. 2017 Epub Nov 28, 2016.
- [15] M.Hwangab B. yong J.Moonb S.KiChunc, « Inkjet-printing of indium tin oxide (ITO) films for transparent conducting electrodes», *Volume 176, Issue 14, 25 August 2011.*
- [16] F.Ynineb, «Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)», magister en physique, universite mentouri constantine, 2010.
- [17] F. Mahcène «Contribution à l'étude des effets de certains paramètres expérimentaux sur les propriétés physiques de films minces d'oxyde de Zinc ZnO», magister en physique, universite mentouri constantine, 2012
- [18] Z. AZZOUZ «Méthodes d'Analyses Spectroscopiques», Université Frère Mentouri - Constantine 1. 2019.
- [19] F. Mahcène, «Etude des propriétés optiques, morphologiques, et photocatalytiques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé au Fer», Doctorat LMD en Physique, Univ-OEB, 2018.
- [20] J. Wiley, and S. L. Chichester, «The Raman Effect: a unified treatment of the theory of scattering by molecules», *Journal of Raman Spectroscopy*, pp. 597, 2002.
- [21] S. Benkara, «Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nanostructures», Thèse de doctorat, Université Août 1955 Skikda, 2014.

Chapitre **III**

Résultats et discussion

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'interprétation des résultats de caractérisation des couches minces du mélange d'oxydes $ZnO/ZnAl_2O_4$ élaborées par la technique de Spray Pyrolyse. Nous également l'application de ces films en tant que photo-catalyseurs dans la dégradation du bleu de méthylène et du méthyl orange. Les couches des mélanges d'oxydes $ZnO/ZnAl_2O_4$ déposée par la technique de Spray Pyrolyse ont subies des séries de caractérisations structurale par la diffraction des rayons X (DRX), physicochimique par la spectroscopie Raman et optique par la spectrométrie UV-Visible.

III.1 L'effet de la température de recuit sur les phases cristallines - Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La discussion dans ce chapitre porte sur l'évolution du mélange d'oxydes de ($ZnO / ZnAl_2O_4$) avec le changement de température du recuit et son effet sur l'apparition des phases. Le spectre DRX du film recuit à $450^\circ C$ pendant deux heures est reporté sur la figure (III.1). On ne note aucune signature cristalline relative surtout à l'oxyde de zinc en phase unique, qui cristallise à basse température. De même pour l'aluminate de zinc. Cela indique que l'oxyde de zinc et l'aluminate de zinc ne cristallise pas à la température de $450^\circ C$, la matière obtenue est amorphe.

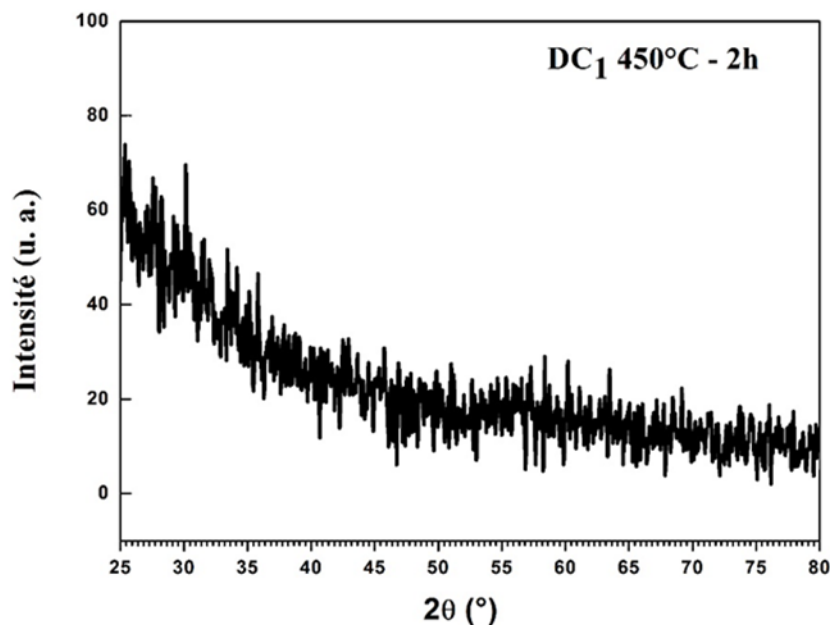


Figure III.1 Spectre DRX du recuit à $450^\circ C$ -2h. Film amorphe.

A la température de recuit de 500 °C, la cristallisation des composés ZnO et ZnAl₂O₄ est révélée par la présence de leurs pics respectifs sur le diffractogramme reporté sur la figure (III.2). L'angle 2θ de diffraction de ces pics est positionné à environ 31.342°, 36.931°, 44.915°, 55.790°, 59.502°, 65.398°, 74.313° pour la phase ZnAl₂O₄ conformément à la carte JCPDS 01-073-1961 et 31.770°, 34.422°, 36.253°, 47.539°, 56.603°, 62.864°, 67.963°, 69.100° pour le ZnO selon la carte JCPDS 00-036-1451.

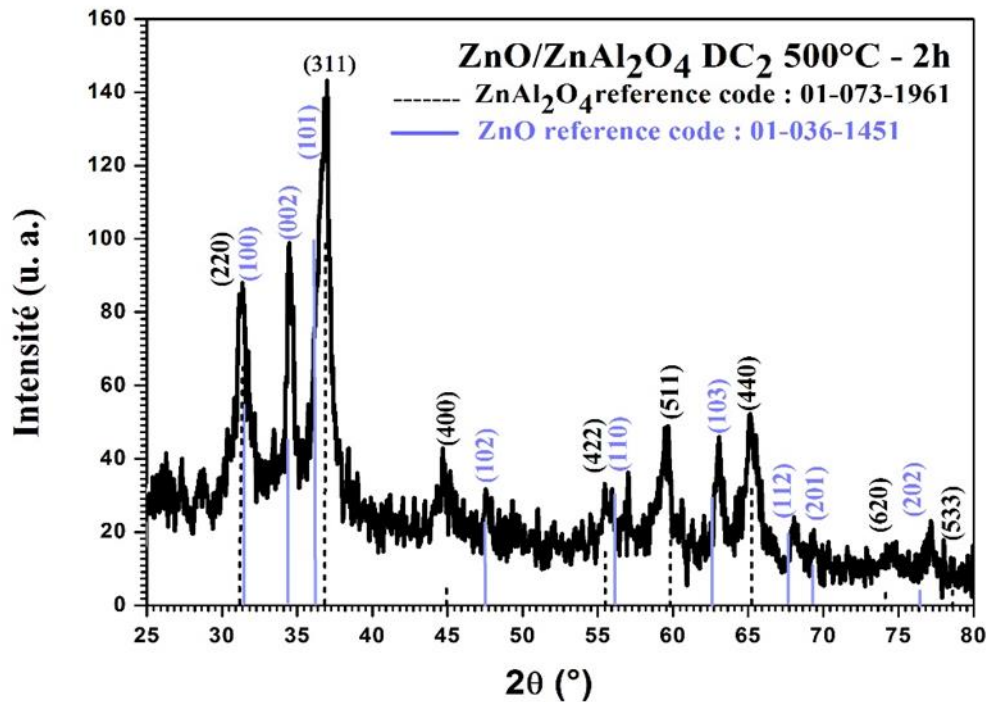


Figure.III.2 DRX du film recuit à 500°C-2h. Formation du composite ZnO/ZnAl₂O₄.

Quand on applique un traitement thermique à la température 550°C durant 2 heures au film mince, l'intensité des pics augmente, surtout celui du plan (002) de la phase ZnO et (311) pour ZnAl₂O₄ la figure (III.3.3), une séparation des pics positionnés à 31,734 et 36,298° des plans (100) et (101) du ZnO commence également à s'observer .

À 650°C-2h le spectre de diffraction de la couche mince à cette température est indiqué sur la figure (III.4). Le spectre DRX comporte des pics nettement plus distincts des phases ZnO et ZnAl₂O₄, ce qui peut être caractéristique du bon ordre cristallin de ces phases. Le recuit à 650°C permet la séparation des pics de la phase ZnO correspondant aux plans (100) et (101) de ceux de la phase ZnAl₂O₄ soient (220) et (311) qui leurs sont adjacents, respectivement. On note aussi l'augmentation de l'intensité des pics de diffraction, notamment du plan (002) pour le ZnO et (311) pour ZnAl₂O₄. L'accentuation de l'intensité

après le recuit à 650°C reflète la meilleure cristallinité des deux oxydes en question entre les différents recuits appliqués aux dépôts entre 500 et 650°C pendant 2h.

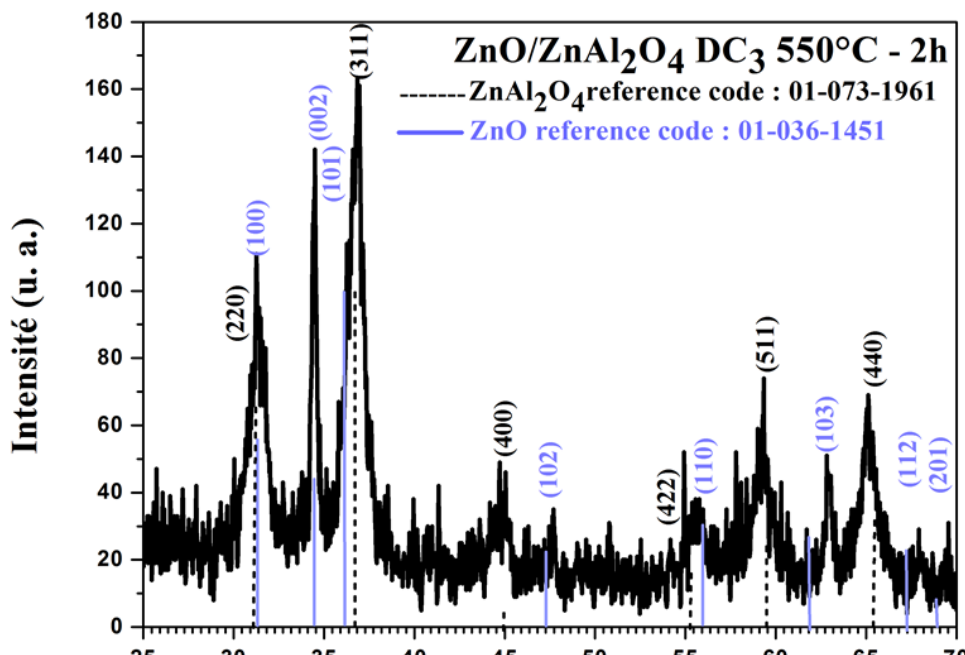


Figure.III.3 DRX du film ZnO/ZnAl₂O₄ - recuit à 550°C-2h.

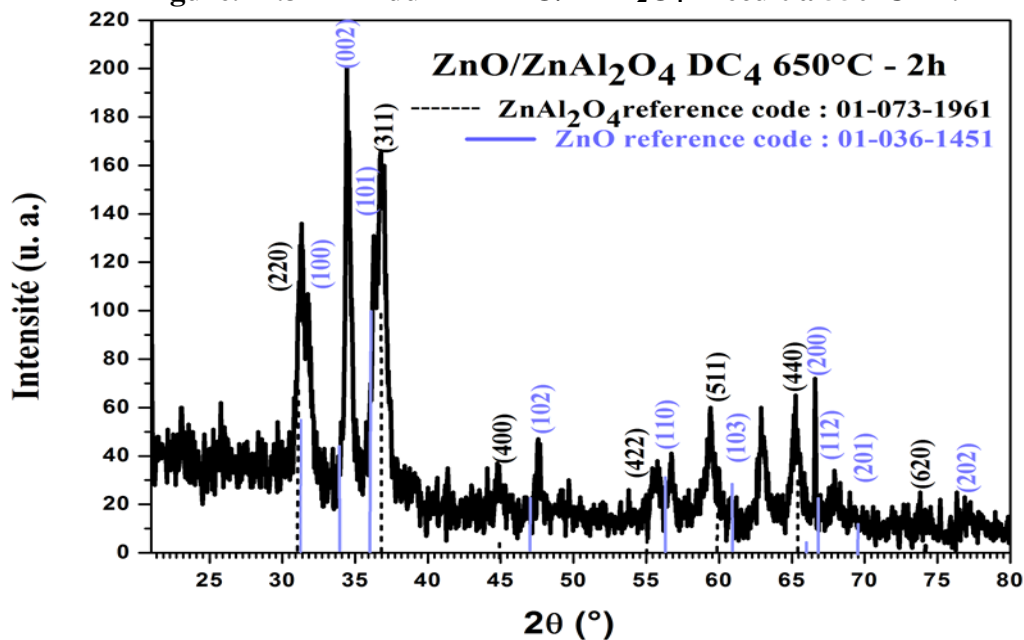


Figure.III.4 DRX du film ZnO/ ZnAl₂O₄- recuit à 650°C-2h.

La superposition des différents diffractogrammes correspondants aux couches minces recuites à 450, 500, 550 et 650°C est reportée sur la figure (III.3.5). Le système d'oxydes ZnO / ZnAl₂O₄ a été successivement et facilement obtenu à partir des pulvérisations, à très basse température de chauffage de substrat égale à T_{cs}= 450°C durant 3h1/2, de la solution à base des sels d'acétate de zinc et chlorure d'aluminium hydratés, précédemment cités, ce qui ne signifie pas la formation simultanée des deux oxydes et reste à vérifier. Aucune autre phase n'a été détectée témoignant de la pureté cristalline de notre système d'oxydes synthétisé.

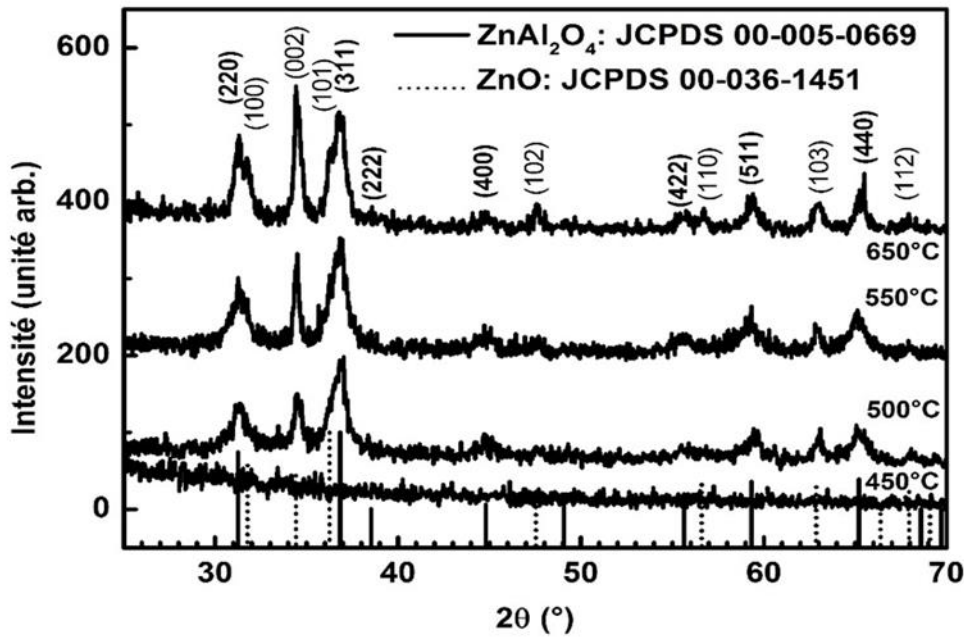


Figure III.5 Superpositions des spectres DRX des couches minces pulvérisées recuites à 450, 500, 550 et 650°C-2h.

Les tableaux (III-1) et (III-2) résument les paramètres structuraux de ZnO et ZnAl₂O₄, respectivement dans les films minces ZnO/ZnAl₂O₄ en fonction de la température du recuit. Les valeurs de la taille des cristallites D de ZnO et ZnAl₂O₄ sont calculées à partir des pics principaux (002) et (311) des spectres de diffraction, respectivement par la formule de Scherer (III.1) et les paramètres de maille de ZnO et ZnAl₂O₄ ont été déterminés par les formules (III.2), (III.3) et (III.4) suivantes [1, 2] :

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta_{(hkl)} \cos \theta_{(hkl)}} \quad \text{III.1}$$

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}} \quad \text{III.2}$$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4(h^2 + k^2 + hk)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad \text{III.3}$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{III.4}$$

$T_{rect}(^{\circ}\text{C})$	$2\theta(^{\circ})$	Int (u. a)	FHWM(β)	D (nm)	$c(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$
500	34,522	57,457	0,443	19	5,190	3.250
550	34,432	96,157	0,326	26	5,20	3.260
650	34,510	142,451	0,446	19	5.190	3.250

Tableau III.1. Paramètres structuraux des films minces ZnO.

$T_{rect}(^{\circ}\text{C})$	$2\theta(^{\circ})$	Int (u. a)	FHWM(β)	D (nm)	$a(\text{\AA})$
500	36,855	99,905	0,756	11	8,080
550	36,828	113,245	0,850	10	8,090
650	36,816	126,534	0,728	12	8,090

Tableau III.2. Paramètres structuraux des films minces ZnAl₂O₄.

Où :

- λ [\AA] : Longueur d'onde du la raie du cuivre ;
- θ [$^{\circ}$] : Angle de diffraction de la raie principale ;
- Int : Intensité du pic ;
- FWHM : Largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum) ;
- $d_{(002)}$: Distance interréticulaire du plan (002) ;
- D : Taille des grains ;
- a, c : Paramètres cristallins.

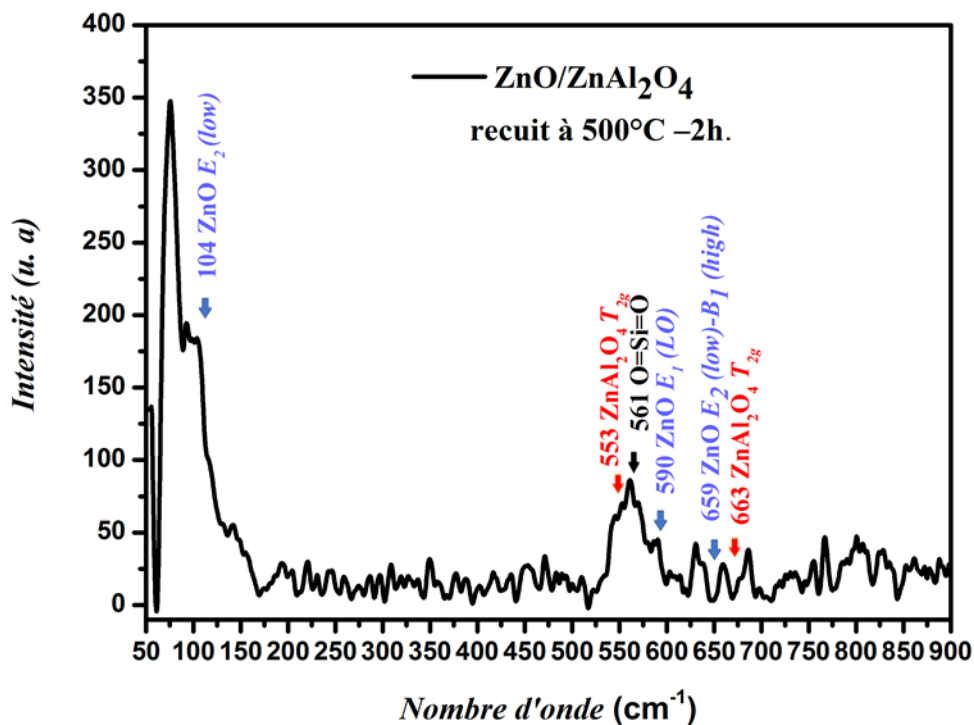
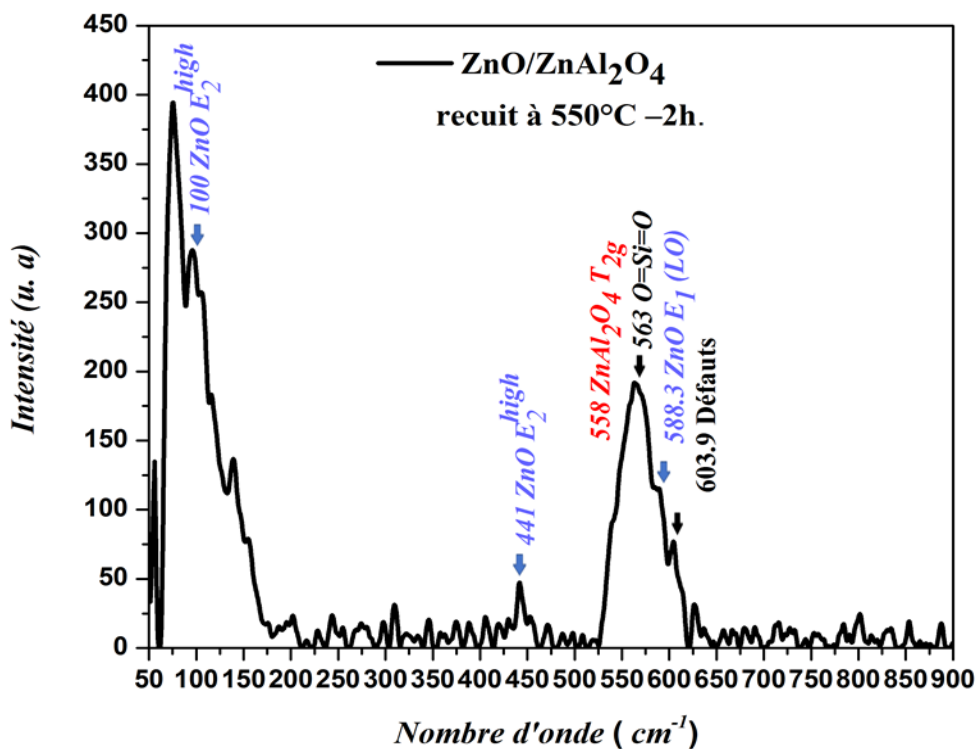
Les résultats obtenus ont été comparés avec les cartes (JCPDS 00-036-1451) et (JCPDS 01-073-1961) de l'oxyde de zinc et l'aluminate de zinc, respectivement. On constate en général, une très légère différence (à un centième près) entre les valeurs des paramètres cristallins portés dans ces fiches et les valeurs obtenues pour nos échantillons. Ceci peut être traduit, par la création des contraintes extensives dans les films d'oxydes (valeurs obtenues des

paramètres calculés sont supérieures aux valeurs théoriques) ou compressives (valeurs obtenues des paramètres calculés sont inférieures aux valeurs théoriques) [3].

III.2. Analyse par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman des solides est une méthode d'analyse des matériaux non destructive. Dans les figures (III.6), (III.7) et (III.8), les spectres Raman des couches minces ZnO/ ZnAl₂O₄ recuites à 500, 550 et 650°C sont reportés. On constate, l'apparition de deux modes de vibration du ZnO, dont le mode à 100 cm⁻¹ correspondant à ZnO E₂-low figures (III.6), l'intensité de ce pic augmente nettement avec la température de recuit surtout à 650°C, voir figure (III.8). Avec le recuit de 550°C, le mode de vibration E₂-high du ZnO à 442 cm⁻¹ apparaît, figure (III.7) et devient plus intense à 650°C. Le mode ZnO E_{high2}-E_{low} à 331 cm⁻¹ est également noté à haute température de recuit, figure (III.8). On a un décalage de ZnO E₁(LO) 590 cm⁻¹ à 588 cm⁻¹, figures (III.7) et à 685 cm⁻¹, figure (III.6). D'autre part, on note des pics de vibration de ZnAl₂O₄ T_{2g} dont les modes à 553 cm⁻¹ et 663 cm⁻¹ selon les figures (III.6) et (III.8).

Le décalage vers les grandes fréquences *blue-shifts* du mode Raman actif (E₂-high) à 550°C se fait noter (442 cm⁻¹) comparativement avec les résultats théoriques du ZnO massif. Khan a fait une étude sur la spectroscopie Raman en corrélation avec les nanostructures ZnO [4] et a observé des déplacements Raman vers des nombres d'ondes plus faibles pour certains des modes typiques Raman-actifs dans diverses morphologies. Le pic principal connu sous le nom E_{2(High)} qui est l'empreinte digitale des structures cristallines de wurtzite, montre des décalages remarquables vers les grandes fréquences *blue-shifts* pour la plupart des nanostructures par rapport aux résultats théoriques et expérimentaux, les modes Raman-actifs typiques sont généralement rapportés vers les nombres d'ondes les plus élevés, ce qui est considéré comme les caractéristiques des nanostructures. L'analyse Raman sur le substrat de verre sans dépôt de film mince est illustrée sur la figure III.9 pour comparaison. Le pic situé au nombre d'onde de 567 cm⁻¹ est caractéristique de la silice SiO₂. Ce même mode apparaît très facilement sur les spectres des films, cela est dû à la puissance du laser, l'épaisseur des films et sa pénétration jusqu'au substrat [4].

III.6. Spectre Raman du ZnO_ ZnAl₂O₄ - recuit à 500°C -2h.Figure III.7. Spectre Raman du ZnO_ ZnAl₂O₄ - recuit à 550°C -2h.

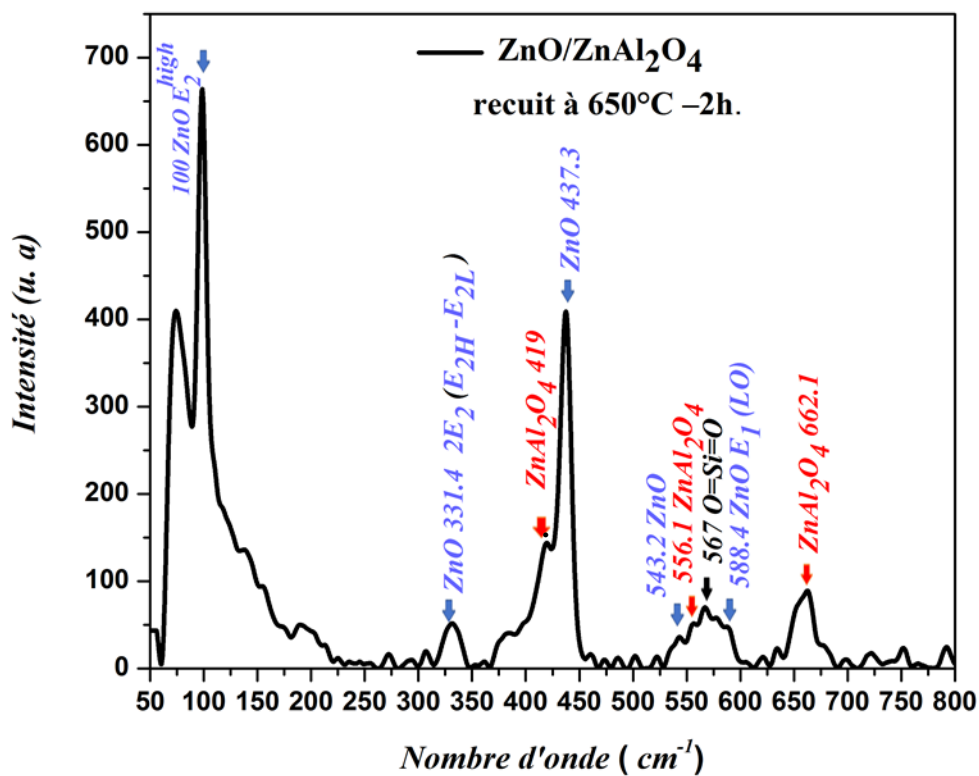
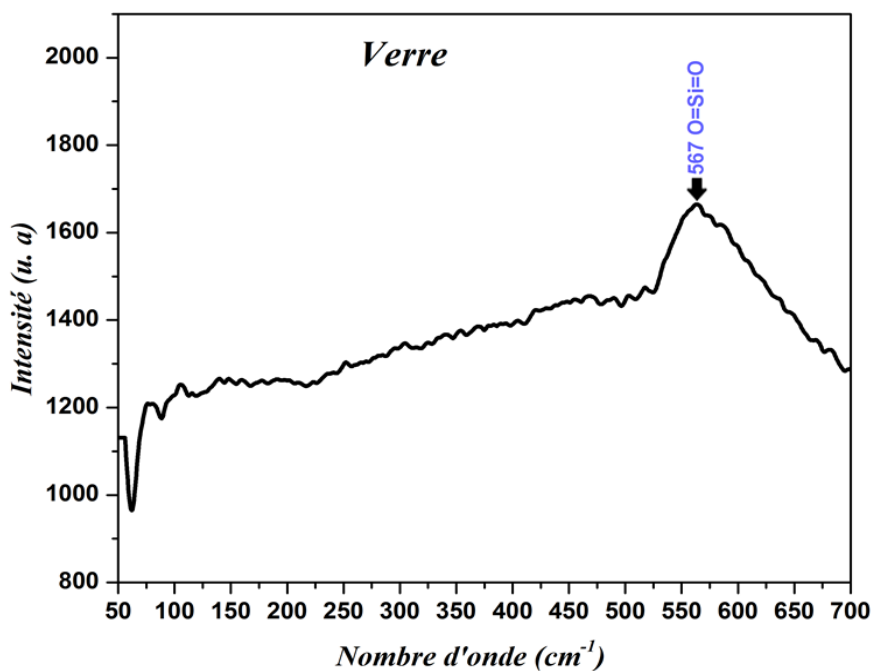
Figure III.8. Spectre Raman du ZnO_ ZnAl₂O₄ - recuit à 650°C -2h.

Figure III.9. Spectre Raman du substrat de verre.

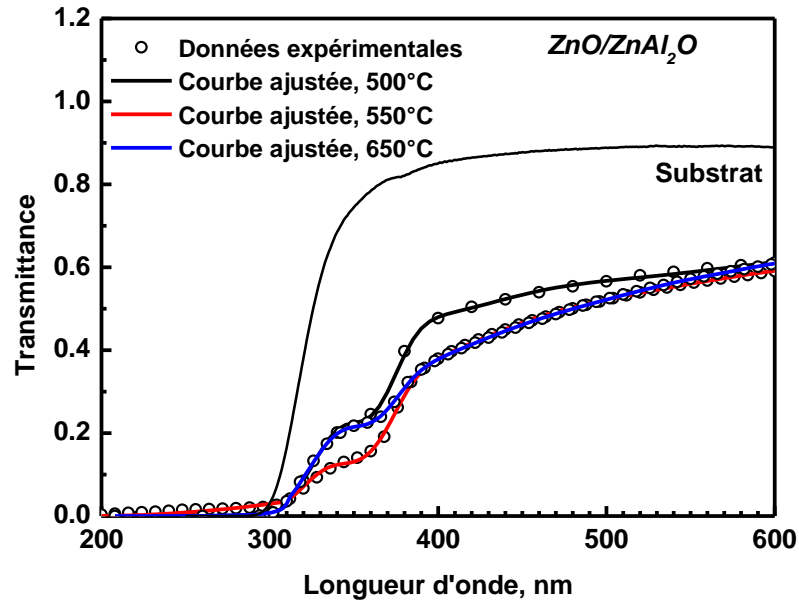


Figure III.10. Spectres de transmittance (expérimentale et théorique) des couches minces ZnO/ZnAl₂O₄ déposées sur des substrats de verre.

Les spectres de transmission optique des films minces de ZnO/ZnAl₂O₄ synthétisés sur des substrats de verre sont reportés sur la figure III.10. La courbe solide dans la figure III.12 correspond à la courbe ajustée en utilisant le logiciel HebalOptics et le cercle fermé représente les données expérimentales [5]. La simulation des spectres de transmittance des couches donne une estimation des épaisseurs de ces couches. En s'appuyant sur l'épaisseur, les valeurs de l'énergie des gaps optiques des deux oxydes présents dans les couches ZnO/ZnAl₂O₄ sont calculées en utilisant la méthode de Tauc [6] et reportées dans le tableau III.3, les courbes de variation d'Eg du ZnO et ZnAl₂O₄ en fonction de la température de recuit sont illustrées sur la figure III.11.

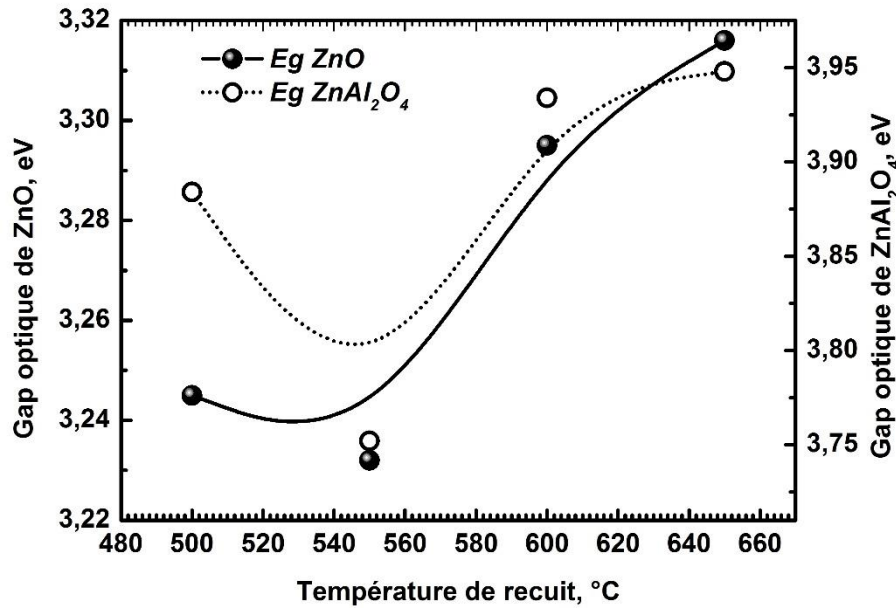


Figure III.11 Variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la température de recuit.

T_{rect} (°C)	ZnO/ZnAl ₂ O ₄	Épaisseur (nm)	E_g (eV)
500		377	ZnO : 3,25 ZnAl ₂ O ₄ : 3,88
550		371	ZnO : 3,23 ZnAl ₂ O ₄ : 3,75
650		330	ZnO : 3,32 ZnAl ₂ O ₄ : 3,95

Tableau III.3 Energie du gap optique et de l'épaisseur des oxydes ZnO et ZnAl₂O₄ dans les couches minces ZnO/ZnAl₂O₄ recuites à 500, 550 et 650°C.

Tous les films ZnO/ZnAl₂O₄ sont transparents dans les régions visibles (400-800 nm) et le proche infra-rouge (800-1500 nm) présentant une transmission moyenne qui augmente avec la température du recuit d'environ 60 à 75 % pour les couches traitées à 550 et 650°C, respectivement. L'allure générale des spectres de transmittance se ressemble et on distingue deux domaines de transmission, au faible intervalle des longueurs d'ondes entre 200 et 300 nm, la chute de la transmission pour les longueurs d'ondes autour de 380 nm, correspond à l'absorption intrinsèque dans ZnO due aux transitions d'électrons entre la bande de valence et la bande de conduction ($O_{2p} \rightarrow Zn_{3d}$). La limite d'absorption est observée avec un

épaulement de l'absorption à environ 320 nm, la position du gap dans le proche UV est associée au seuil d'absorption dans ZnAl_2O_4 . Les seuils d'absorption de ZnO et ZnAl_2O_4 connaissent des décalages vers les grandes et faibles longueurs d'ondes avec la variation de la température de recuit appliqué, corrélativement aux changements des énergies de la bande interdite. Cela peut être dû à des changements dans leurs morphologies, la taille (réduction qui engendre une diminution d' E_g) des particules et les microstructures de surface [7, 8, 9]. Les valeurs de l'énergie de la bande interdite de ZnO sont proches de celle de ZnO massif 3,3 eV. La largeur de la bande interdite optique de l'aluminate de zinc polycristallin est entre 3,8-3,9 eV, les valeurs du gap de ZnAl_2O_4 sont très proches de cette gamme d'énergie. En premier lieu le recuit jusqu'à 550°C, engendre une diminution d' E_g du ZnO et ZnAl_2O_4 . Cette diminution, pour ZnO, est peut être due à l'agglomération d'Al dans ZnO et la formation d'une 2^{ème} phase ZnAl_2O_4 qui est à son début de formation.

A la température de recuit la plus élevée, 650°C, on note une augmentation du gap optique pour les deux oxydes en question. Cette augmentation peut être provoquée par l'augmentation de la concentration des porteurs de charge et à l'ordre structural qui devient meilleur surtout pour ZnAl_2O_4 .

III.4. Dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène (BM) et du méthyl orange (MO)

Des solutions diluées en polluants organiques de bleu de méthylène (BM) de concentration initiale ($2 \cdot 10^{-5} \text{M}$), soit une concentration ($2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) et de méthyl orange (MO) de concentration initiale ($10 \mu\text{M}$) seront dégradées par les films de photo-catalyseurs ZnO/ ZnAl_2O_4 recuits aux températures à 500, 550 et 650°C sous irradiation UV. Un prélèvement de chaque solution sera analysé par spectroscopie UV-Visible en mode absorbance, pour la longueur d'onde $\lambda = 664 \text{ nm}$ pour le BM, après chaque heure pour le BM et chaque 30 minutes pour le MO à la longueur d'onde $\lambda = 464 \text{ nm}$ pour le MO.

III.4.1 Cinétique de la dégradation photocatalytique

La cinétique de dégradation du MB a été analysée en outre pour révéler la vitesse de réaction des échantillons sur la base des résultats ci-dessus. Les données ont été ajustées par

une équation cinétique du premier ordre (Équation III.5), un modèle couramment utilisé pour décrire la dégradation des polluants organiques [10, 11] :

$$\ln(C_0/C) = kt \quad \text{III.5}$$

La figure (III.12) montre la cinétique de la réaction de dégradation du colorant bleu de méthylène en fonction du temps d'exposition à l'ultra-violet avec le mélange d'oxydes ZnO/ZnAl₂O₄ recuits aux températures à 500, 550 et 650°C. Les variations de $\ln C_0/C$ en fonction du temps d'irradiation sont linéaires, la pente de cette régression linéaire donne la constante de vitesse premier ordre k . Les valeurs de la constante de dégradation k en présence des différents films photocatalyseurs sont regroupées dans le tableau III.4. La meilleure efficacité photo-catalytique après 4h est obtenue avec la substance ZnO/ZnAl₂O₄ traitée thermiquement à 550°C -2h avec une constante de vitesse $k = 0,00848 \text{ min}^{-1}$. On remarque que l'efficacité photo-catalytique dépend du recuit appliqué au mélange d'oxydes tel que : l'efficacité photo-catalytique du système ZnO/ZnAl₂O₄ recuit à 550°C est beaucoup plus importante pour le même système recuit à 650°C ($k = 0.00431 \text{ min}^{-1}$) et dans une moindre mesure -du mélange recuit à 500°C ($k = 0.00601 \text{ min}^{-1}$). Cette amélioration de la réponse photo-catalytique du photo-catalyseur (550°C) et la dé-colorisation du BM, peut-être dû à la faible différence (+ 0.520 eV) entre les énergies des gaps optiques de ZnAl₂O₄ (3.752 eV) et ZnO (3.232 eV), respectivement.

$k \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	$T_{rect} (\text{°C})$ ZnO/ZnAl ₂ O ₄
6.01 ± 0.18	500
8.48 ± 0.47	550
4.31 ± 0.3	650

Tableau III.4 Constantes de vitesse de dégradation du BM obtenues à partir du modèle de premier ordre.

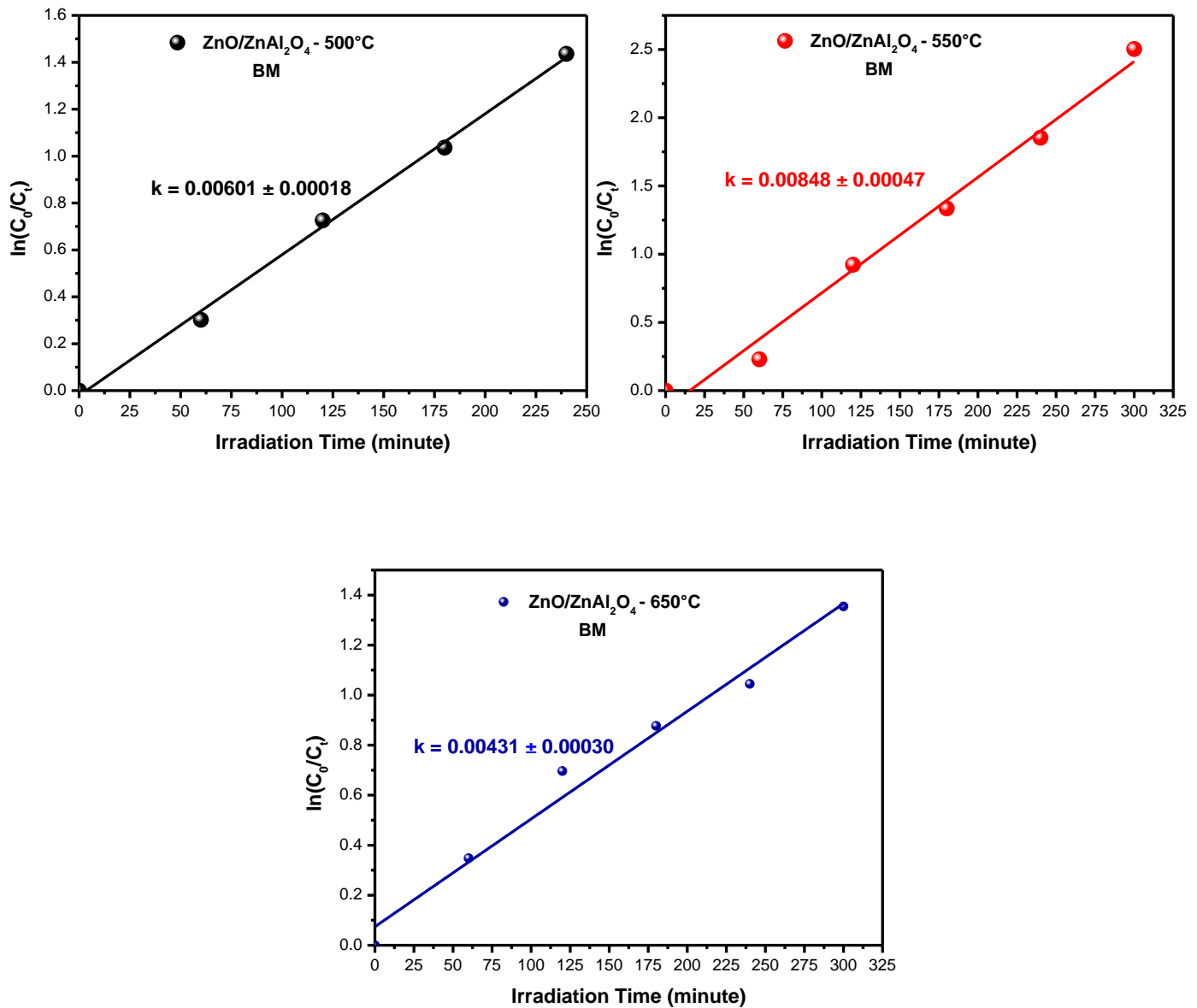


Figure III. 12 Tracés de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation en présence des couches ZnO/ZnAl₂O₄ recuites à (a) : 500°C, (b) : 550°C et (c) : 650°C. C_0 est la concentration initiale du BM et C est la concentration après irradiation en minute.

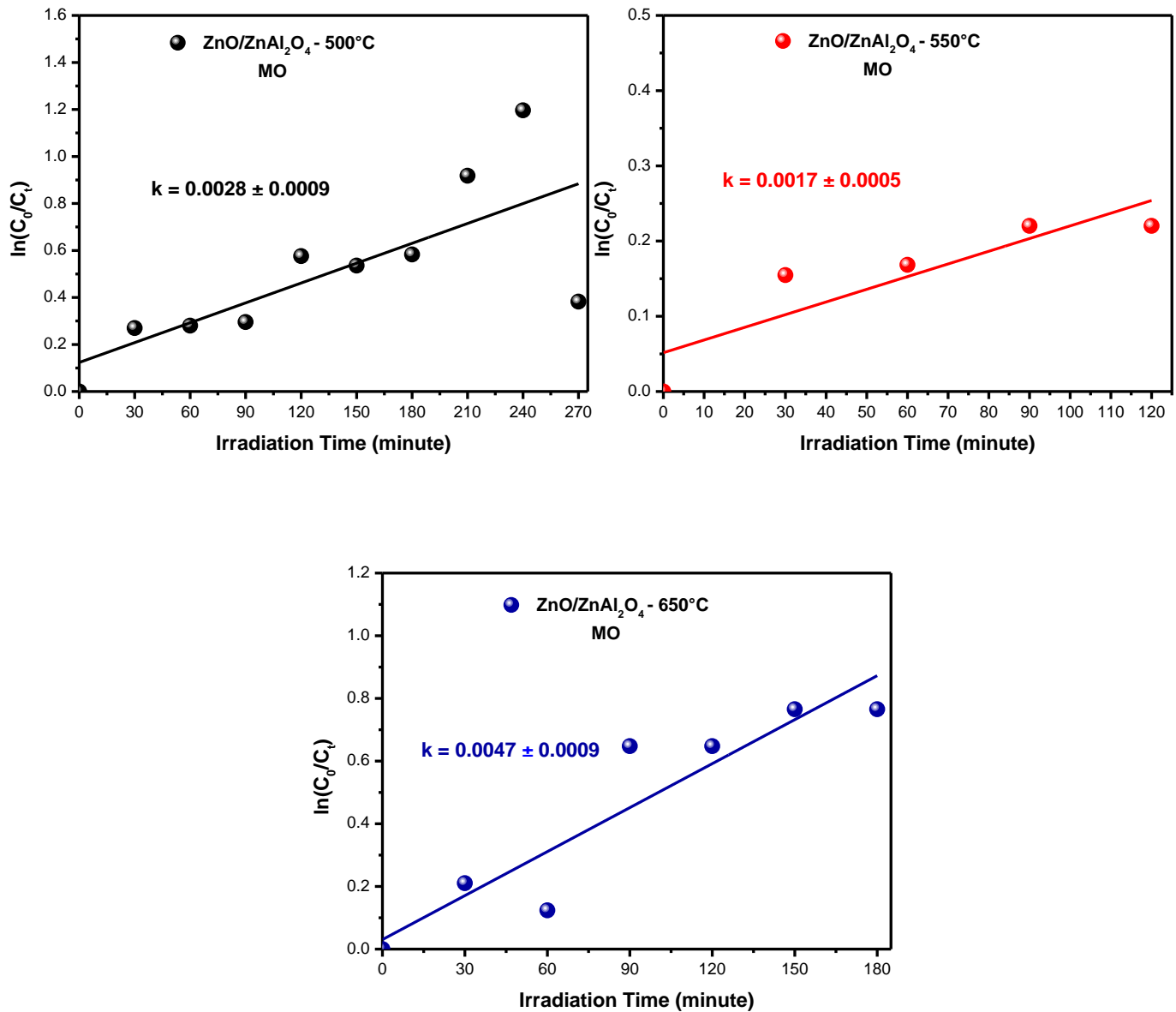


Figure III. 13 Tracés de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation en présence des couches ZnO/ZnAl₂O₄ recuites à (a) : 500°C, (b) : 550°C et (c) : 650°C. C_0 est la concentration initiale du MO et C est la concentration après irradiation en minute.

$k \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$T_{rect} \text{ (}^\circ\text{C)}$ ZnO/ZnAl ₂ O ₄
2.8 ± 0.9	500
1.7 ± 0.5	550
4.7 ± 0.9	650

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

III.4.2 Taux de dégradation et efficacité des photocatalyseurs

La variation du taux de dégradation en fonction de la concentration des différents oxydes pour les solutions de BM et MO est illustrée sur les figures (III.14) et (III.15), respectivement. Le taux de dégradation après un temps t , (tableau III.6) et (tableau III.7) est calculé d'après la formule (III.6) suivante [11] :

$$\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \quad \text{(III.6)}$$

Avec :

C_0 : absorption initiale du BM et C_t : absorption à l'instant t .

Heures	T (%) 500°C	T (%) 550°C	T (%) 650°C
1	26.05	20.45	29.39
2	51.60	60.23	50.16
3	64.51	73.70	58.40
4	76.21	84.32	64.82
5		91.82	74.20

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

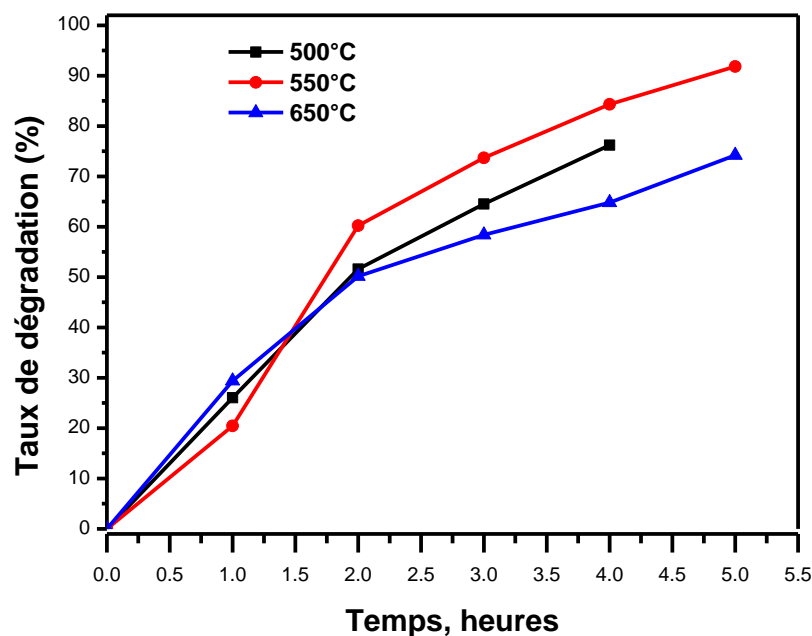


Figure III.14 Normalisation du taux de la dégradation du BM en fonction du temps d'irradiation par les différents oxydes.

Minutes	T (%) 500°C	T (%) 550°C	T (%) 650°C
30	23.6	14.3	18
60	24.4	15.5	11.6
90	25	19.7	47
120	43.7	19.7	47
150	41		53
180	44		53
210	60		
240	70		
270	31.7		

Tableaux III.7 Valeurs des taux de dégradation du MO sous UV.

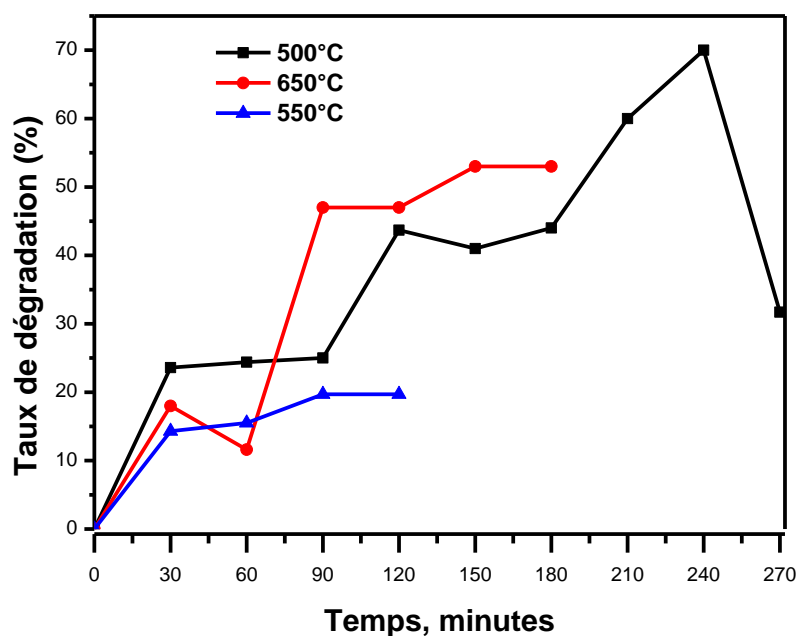


Figure III.14 Normalisation du taux de la dégradation du MO en fonction du temps d'irradiation par les différents oxydes.

Le relevé des concentrations du BM et MO à partir des données d'absorption UV-Visible après chaque temps qui nous a permis le calcul des taux de dégradation est également noté sur les tableaux III. 8 et tableau III. 9. Il est évident que la concentration diminue au fur et à mesure que le temps de décolonisation sous UV augmente.

Heures	C 500°C	C 550°C	C 650°C
R	1.589	1.589	1.589
1	1.175	1.264	1.122
2	0.769	0.632	0.792
3	0.564	0.418	0.661
4	0.378	0.249	0.559
5		0.13	0.41

Tableaux III.8 Concentrations du BM à ($\lambda = 664$ nm) après irradiation sous UV.

On remarque après les quatre premières heures, que la dégradation du BM est très avancée par ZnO/ZnAl₂O₄ recuit à (550°C) et ZnO/ZnAl₂O₄ recuit à (500°C) avec une moindre efficacité du système ZnO/ZnAl₂O₄ recuit à (650°C). Les valeurs du pourcentage de dégradation sont relativement convergentes pour les deux premiers catalyseurs, tandis que pour ZnO/ZnAl₂O₄ recuit à (650°C) comme la dégradation de MB baisse, cela engendre un écart considérable. La progression des oxydes donne des pourcentages assez variables jusqu'à la fin du temps de 4 heures. On note que le taux de dégradation (ZnO/ZnAl₂O₄ - 550°C) = 84%, après 4 h de dégradation du BM, c'est le plus grand pourcentage donc c'est le bon catalyseur, Il est suivi par (ZnO/ZnAl₂O₄ - 500°C) = 76% puis (ZnO/ZnAl₂O₄ - 650°C) avec 65%.

A partir de là, nous concluons que ZnO/ZnAl₂O₄ - 550°C et ZnO/ZnAl₂O₄ - 500°C sont des meilleurs photocatalyseurs par rapport aux composites ZnO/ZnAl₂O₄ - 650°C.

Minutes	C 500°C	C 550°C	C 650°C
R	0.258	0.258	0.258
30	0.197	0.221	0.209
60	0.195	0.218	0.228
90	0.192	0.207	0.135
120	0.145	0.207	0.135
150	0.151		0.120
180	0.144		0.120
210	0.103		
240	0.078		
270	0.176		

Tableaux III.9 Concentrations du MO à ($\lambda = 464$ nm) après irradiation sous UV.

La courbe présentée sur la figure (III.15) est relative à l'absorption de la solution du MO initiale.

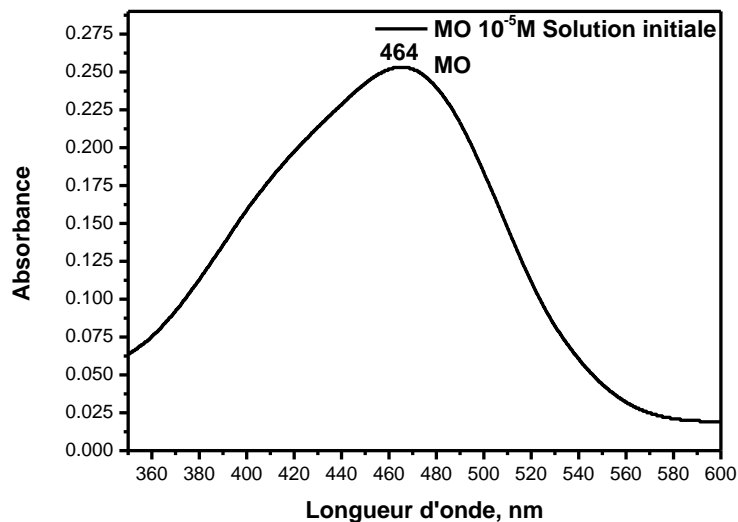


Figure III. 15 Courbe d'absorption UV-Visible de la solution du MO initiale.

La figure (III.13) montre la cinétique de la réaction de dégradation du colorant du méthyle orange en fonction du temps d'exposition à l'ultra-violet avec le mélange d'oxydes ZnO/ZnAl₂O₄ recuits aux températures à 500, 550 et 650°C. Les variations de $\ln C_0/C$ en fonction du temps d'irradiation sont linéaires, la pente de cette régression linéaire donne la constante de vitesse premier ordre k . Les valeurs de la constante de dégradation k en présence des différents films photocatalyseurs sont regroupées dans le tableau III.5. La meilleure efficacité photo-catalytique après 3h est obtenue avec la substance ZnO/ZnAl₂O₄ traitée thermiquement à 650°C -2h avec une constante de vitesse $k = 0.0047 \text{ min}^{-1}$. On remarque que l'efficacité photo-catalytique dépend du recuit appliqué au mélange d'oxydes tel que : l'efficacité photo-catalytique du système ZnO/ZnAl₂O₄ recuit à 650°C est beaucoup plus importante pour le même système recuit à 500°C ($k = 0.0028 \text{ min}^{-1}$) et dans une moindre mesure -du mélange recuit à 550°C ($k = 0.0017 \text{ min}^{-1}$).

On remarque après les trois premières heures, que la dégradation du MO est très avancée par ZnO/ZnAl₂O₄ recuit à (650°C) et ZnO/ZnAl₂O₄ recuit à (500°C) avec une moindre efficacité du système ZnO/ZnAl₂O₄ recuit à (550°C). Les valeurs du pourcentage de dégradation sont relativement convergentes pour les deux premiers catalyseurs (Figure III.14), tandis que pour ZnO/ZnAl₂O₄ recuit à (550°C) la dégradation de MO baisse, cela engendre un écart considérable. La progression des oxydes donne des pourcentages assez variables jusqu'à la

fin du temps de 2 heures. On note que le taux de dégradation ($\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ - 650°C) = 47 %, après 2 h de dégradation du MO, c'est le plus grand pourcentage donc c'est le bon catalyseur, Il est suivi par ($\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ - 500°C) = 43.7 % puis ($\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ - 550°C) avec 19.7 %.

III.4.3 Comparaison entre le bleu méthylène et le méthyle orange

Le système $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ est plus efficace dans la dégradation de la molécule du BM que pour le MO.

$\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ recuit à (550°C) dégrade le BM jusqu'à un taux très avancé de 92% en comparaison du MO ~ 20%. Le taux de dégradation de $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ recuit à (650°C) = 74% du BM est important en comparaison avec le MO $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ recuit à (650°C) = 53 % néanmoins, l'efficacité du photocatalyseur $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ recuit à (650°C) de la décolorisation du MO est aussi importante et meilleure entre les trois composites. Le film $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ recuit à (500°C) dégrade le MO jusqu'à un taux de 70% avancé (après 4h) que les autres films, mais reste toujours inférieur au taux de dégradation du BM ~ 76% pour le même taux d'exposition sous UVs.

Enfin le composite $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ recuits aux températures 650, 500 et 550°C est un assez bon catalyseur du méthyle orange. Le système $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ en couches minces possède un potentiel photocatalytique important pour la dégradation du bleu de méthylène.

Index des références bibliographiques :**Troisième Chapitre**

- [1] J. Zhao, J. Ni, X. Zhao and Y.Xiong, "Preparation and characterization of transparent conductive zinc doped tin oxide thin films prepared by radio-frequency magnetron sputtering" *Univ.Technol.Mater Sci*, vol. 26, pp. 388-392 (2011).
- [2] Z. Sofiani, B. Derkowska, P. Dalasinski, M. Wojdyła, S. Dabos-Seignon, M. A. Lamrani, L. Dghoughi, W. Bała, M. Addou, B. Sahraoui, "Optical properties of ZnO:Ce layer grown by spray pyrolysis" *Optics Communications* vol. 267, pp. 433- 439 (2006).
- [3] V. Gupta, and A. Mansingh, "Influence of post deposition annealing on the structural and optical properties of sputtered zinc oxide films " *J. Appl. Phys*, vol. 80, pp. 1063 1073, (1996)
- [4] A. Khan, "Raman Spectroscopic Study of the ZnO Nanostructures", *J Pak Mater Soc*. 2010; 4(1) 5-9.
- [5] 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*, 120 (2015) 745–755.
- [6] A. Abdalla, S. Bereznev, N. Spalatu, O. Volobujeva, N. Sleptsuk & M. Danilson, "Pulsed laser deposition of Zn(O,Se) layers in nitrogen background Pressure", 9:17443 (2019).
- [7] S. Iaiche and A. Djelloul, "ZnO/ZnAl₂O₄ Nanocomposite Films Studied by X-Ray Diffraction, FTIR, and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", *J. Spectr.* (2015).
- [8] V. D. Mote, J. S. Dargad, B. N. Dole, "Effect of Mn Doping Concentration on Structural, Morphological and Optical Studies of ZnO Nano-particles", *Nanoscience and Nanoengineering*, 1 : 2 (2013)116-122.
- [9] 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 Materials Letter*, 5(10) (2014) 587-592, DOI: 10.5185/amlett.2014.6586.
- [10] S. Dong, L. Cui, W. Zhang, L. Xia, S. Zhou, C. K. Russell, M. Fand, J. Feng, J. Sun, "Double-shelled ZnSnO₃ hollow cubes for efficient photocatalytic degradation of antibiotic wastewater", *Chemical Engineering Journal*, (2019) <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123279>.

[11] Talinungsang, D. Upadhaya, P. Kumar, D. Dhar Purkayastha, ‘‘Superhydrophilicity of photocatalytic ZnO/SnO₂ heterostructure for self-cleaning applications’’, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, (2019) <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05127-8>.

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'étude des nanostructures d'oxydes métalliques pour leur application dans l'environnement, disponible au «Laboratoire de Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques» (LASPI²A) de l'Université de Khenchela par la méthode de spray pyrolyse

Ce mémoire est basé sur l'élaboration et la caractérisation des films minces ZnO/ZnAl₂O₄ et d'étudier l'effet du recuit sur les propriétés structurales, optiques et catalytiques. Au cours de ces travaux.

Des couches minces du composite ZnO/ZnAl₂O₄ ont été synthétisées par la technique de spray ultrasonique (température de chauffage du substrat de 450°C) déposées sur substrat de verre avec variation du recuit entre; 450, 500, 550 et 650°C pendant 2 heures à l'atmosphère ambiante. Les films ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), par spectroscopie Raman et par spectrophotométrie UV-Visible. Ces films ont été appliqués pour la dégradation du bleu de méthylène (BM) et le méthyle orange (MO) en solution diluée en polluants. Les principaux résultats obtenus sont tel que :

- ✓ L'analyse optique des couches de ZnO/ZnAl₂O₄ a révélé que ces dernières ont une transmittance élevées dans le visible qui varie entre 65% et 75%. Les énergies du gap optique de ZnO et ZnAl₂O₄ sont comprises entre 3.232 –3.316 eV et 3.752 –3.948 eV, respectivement
- ✓ L'analyse par spectroscopie Raman des couches minces ZnO/ZnAl₂O₄ converge avec la DRX. Les modes Raman-actifs typiques de ZnO et ZnAl₂O₄ après le recuit de 650°C sont plus importants en nombre et en intensité. L'augmentation de la température de recuit entre 550 et 650°C engendrer une amélioration de la cristallinité des deux phases.

L'analyse structurale des couches de ZnO/ZnAl₂O₄ a révélé que ces dernières sont polycristallin ayant des tailles de cristallites nanométriques entre 19 - 26 nm et de ZnAl₂O₄ entre 10 - 12 nm, respectivement.

- ✓ Le système ZnO/ZnAl₂O₄ est plus efficace dans la dégradation de la molécule du BM que pour le MO.

Conclusion générale

- ✓ Le taux de dégradation de ZnO/ZnAl₂O₄ recuit à (650°C) = 74% du BM est important en comparaison avec le MO ZnO/ZnAl₂O₄ recuit à (650°C) = 53 %, c'est le meilleur photocatalyseur du MO parmi les autres films suivis du système ZnO/ZnAl₂O₄ recuit à 500°C ensuite 550°C.
- ✓ Le système ZnO/ZnAl₂O₄ en couches minces possède un potentiel photo-catalytique important pour la dégradation du bleu de méthylène en comparaison avec le méthyl orange.

Résumé

Étude des nanostructures d'oxydes métalliques pour leur application dans l'environnement

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié les nanostructures d'oxydes métalliques pour leur application dans l'environnement du composite ZnO/ZnAl₂O₄ en couches minces synthétisés par simple technique de spray ultrasonique déposés sur des substrats de verre. L'effet du recuit avec la variation de température du traitement entre; 450 - 650°C pendant 2 heures à l'atmosphère ambiante sur les propriétés structurales, optiques et catalytiques a été investigué. . La DRX a révélé que ZnO a une structure hexagonale Wurtzite avec une orientation préférentielle (002) suivant l'axe c et ZnAl₂O₄ est polycristallin. La taille des cristallites du ZnO varie entre 19 - 26 nm et de ZnAl₂O₄ entre 10 - 12 nm.

L'analyse par spectroscopie Raman des couches minces ZnO/ZnAl₂O₄ converge avec la DRX. Les modes Raman-actifs typiques de ZnO et ZnAl₂O₄ après le recuit de 650°C sont plus importants en nombre et en intensité. L'augmentation de la température de recuit entre 550 et 650° engendrer une amélioration de la cristallinité des deux phases. La spectroscopie UV-visible permet le calcul des énergies de gap optique de ZnO et ZnAl₂O₄ qui sont comprises entre 3.232 – 3.316 eV et 3.752 – 3.948 eV, respectivement. L'application des couches minces ZTO a la dégradation du bleu méthylène (BM) et du méthyle orange (MO) a été réalisé. La meilleure efficacité photo-catalytique du BM (84%) est obtenue après 4 heures avec une constante de dégradation $k = 0,00848 \text{ min}^{-1}$ pour le composite ZnO/ZnAl₂O₄ - 550°C et ZnO/ZnAl₂O₄ - 500°C (76%) suivie de ZnO/ZnAl₂O₄ - 500°C (65%). La meilleure efficacité photo-catalytique du MO (47%) est obtenue après 2 heures pour le composite ZnO/ZnAl₂O₄ - 650°C avec une constante de dégradation $k = 0,0047 \text{ min}^{-1}$ et ZnO/ZnAl₂O₄ - 500°C (44%) suivie de ZnO/ZnAl₂O₄ - 550°C (20%). Le film ZnO/ZnAl₂O₄ recuit à (500°C) dégrade le MO jusqu'à un taux de 70% après 4h.

Le système ZnO/ZnAl₂O₄ présente un excellent potentiel photo-catalytique à la dé-colorisation du BM comparativement au MO.

Mot clés : Couches minces ZnO/ZnAl₂O₄, Photocatalyse, Spray ultrasonique, Recuit, Spectroscopie Raman, DRX. Bleu de méthylène et méthyle orange.

Study of metal oxide nanostructures for their application in the environment

Abstract:

In this work, we have studied the nanostructures of metal oxides for their application in the ZnO/ZnAl₂O₄ composite environment synthesized by simple ultrasonic spray technique deposited on glass substrates. The annealing effect with the temperature variation of the treatment between; 450 - 650 ° C for 2 hours at the ambient atmosphere on structural, optical and catalytic properties was investigated. . The DRX revealed that ZnO has a Wurtzite hexagonal structure with a preferential orientation (002) along the axis C and ZnAl₂O₄ is polycrystalline. The size of the crystallites of the ZnO varies between 19 - 26 nm and ZnAl₂O₄ between 10 - 12 nm.

Raman spectroscopy analysis of thin layers ZnO / ZnAl₂O₄ converges with DRX. The typical Raman-active modes of ZnO and ZnAl₂O₄ after the annealing of 650 ° C are more important in number and intensity. The increase in the annealing temperature between 550 and 650 ° generate an improvement in the crystallinity of the two phases. UV-visible spectroscopy allows the calculation of ZnO and ZnAl₂O₄ optical gap energies between 3.232 - 3.316 eV and 3.752 - 3.948 eV, respectively. The application of ZTO thin layers has the degradation of methylene blue (BM) and orange methyl (MB) has been achieved. The best photo-catalytic efficiency of the BM (84%) is obtained after 4 hours with a degradation constant $K = 0.00848 \text{ min}^{-1}$ for the ZnO / ZnO₂O₄ - 550 ° C and ZnO / ZnAl₂O₄ composite - 500 ° C (76 %) followed by ZnO / ZnAl₂O₄ -500 ° C (65%). The best photo-catalytic efficiency of the MO (47%) is obtained after 2 hours for the ZnO / ZnAl₂O₄ - 650 ° C composite with a degradation constant $K = 0.0047 \text{ min}^{-1}$ and ZnO / ZnAl₂O₄ - 500 ° C (44 %) followed by ZnO / ZnAl₂O₄ - 550 ° C (20%). The ZnO / ZnAl₂O₄ film annealing at (500 ° C) degrades the MB up to a rate of 70% after 4 hours.

The ZnO / ZnAl₂O₄ system has excellent photo-catalyst potential to the BM de-coloring compared to the MO

Key words: Thin films ZnO/ZnAl₂O₄ Photocatalysis , Ultrasonic spray, Annealing, Raman spectroscopy, DRX. Methylene blue and orange methyl.

دراسة أكاسيد المعادن النانوية وتطبيقها البيئية

ملخص:

في هذا العمل، درسنا نانويات أكاسيد المعادن لتطبيقها في بيئة ZnO/ZnAl₂O₄ المركبة توليفها تقنية رذاذ بالموجات فوق الصوتية البسيطة المودعة على ركائز الزجاج. تأثير التلدين مع تباين درجة الحرارة للعلاج بين؛ 450 - 650 درجة مئوية لمدة ساعتين في الغلاف الجوي المحيط على الممتلكات الهيكلية والبصرية والمحفزة. وبعد كشفت DRX أن ZnO لديه هيكل سداسي Wurtzite مع اتجاه تفضيلي (002) على طول المحور C و ZnAl₂O₄ هو متعدد الرحلات. يتراوح حجم بلورات ZnO بين 19 - 26 نانومتر و ZnAl₂O₄ بين 10 - 12 نانومتر.

تحليل الطيفي Raman من طبقات رقيقة ZnO / ZnAl₂O₄ يتقارب مع DRX. إن أوضاع رامان النشطة من ZnO و ZnAl₂O₄ بعد الصلب من 650 درجة مئوية هي أكثر أهمية في العدد والكثافة. تولد الزيادة في درجة حرارة التلدين بين 550 و 650 درجة تحسن في بلورة المرحلتين. يتيح التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية لحساب طاقات الفجوة البصرية ZnO و ZnAl₂O₄ بين 3.232 - 3.316 eV و 3.752 - 3.948 eV على التوالي. يحتوي تطبيق طبقات ZTO رقيقة على تدهور ميثيلين أزرق (BM) والمثيل البرتقالي (MO) قد تحقق. يتم الحصول على أفضل كفاءة من BM (84%) بعد 4 ساعات مع Deturation Detant K = 0.00848 MIN⁻¹ ل ZnO / ZnAl₂O₄- 550 درجة مئوية و ZnO / ZnAl₂O₄ المركب - 500 درجة مئوية (76%) تليها ZnO / ZnAl₂O₄ - 500 درجة مئوية (65%). يتم الحصول على أفضل كفاءة (47%) بعد ساعتين لمركبة ZnO / ZnAl₂O₄- 650 درجة مئوية مع Dreatation Constant K = 0.0047 MIN⁻¹ و ZnO / ZnAl₂O₄- 500 درجة مئوية (44%) تليها ZnO / ZnAl₂O₄- 550 درجة مئوية (20%). يلمح الفيلم ZnO / ZnAl₂O₄ في (500 درجة مئوية) ميغابايت بمعدل 70% بعد 4 ساعات. يحتوي نظام ZnO / ZnAl₂O₄ على إمكانات ممتازة لتحفيز BM مقارنة MO.

الكلمات المفتاحية: الاغشية الرقيقة ZnO / ZnAl₂O₄ التحليل الضوئي، رذاذ بالموجات فوق الصوتية، التلدين، رامان الطيفي، DRX، أزرق الميثيلين، المثيل البرتقالي