MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE « Abbés LAGHROUR » DE KHENCHELA
FACULTE DE SCIENCE ET TECHENOLOGIE

.

Département de science de matière

N° de série: …….

Mémoire de fin d'études

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

Filière : physique

Elaboration et caractérisation des films minces de ZnO non dopé et dopé par la technique spray

Spécialité : physique de matériaux

Réalisé par

- Boussaha Sihem
- Saâdi Khawla

Dirigé par :

- *Prof. Djelloul Abdelkader*

Membres de jury :
BENSOUICI Fayçal. M.C.A. Univ. Khenchela.
IAICHE Sabrina M.C.B. Univ. Khenchela.

***Promotion** : 2019/2020*

الإهداء

الحمد لله السميع العليم والصلاة على خير المرسلين أشكر الله العلي القدير الذي أنار لي درب العلم والمعرفة. للزهر رحيق ينشر شذاه للزرع موسم حصاد وللشموع ضياء إلى من أنجبتني ورعتني بيدي الحنان وسهرت الليالي من أجلي ولم تبخل عني بدعاء إلى التي عندما أراها يرتاح بالي أمي الحبيبة.

إلى من كان سندي في الدنيا وكان نور طريقي ولم يبخل عني بأي شيء ماديا ومعنويا من أجل راحتي أبي الغالي.

إلى من هم كنفسي وعقلي فهم توأم روحي والمصابيح التي تنير بيتنا إخوتي الأحباء.

إلى أجمل معاني الإخلاص والدعم والوفاء والتقدير إلى زوجي الغالي.

إلى حبيبتي وأختي التي لم تلدها أمي إلى التي كانت سندي في كل الظروف صديقتي خولة.

إلى أعز ما أملك في الوجود ونور قلبي أتمنى لها الشفاء العاجل سجوده حبيبتي.

إلى كافة العائلة كبيرهم وصغيرهم إلى كافة الأساتذة والأصدقاء والأحباب إلى كل من قاسمني مشواري الدراسي من بعيد أو قريب أهدي لهم هذا العمل.

سهام

الإهداء

نحمد الله عز وجل الذي وفقنا في إتمام هذا البحث العلمي والذي ألهمنا الصحة والعافية والعزيمة. فالحمد لله حمدا كثيرا.

إلى من ساندتني في صلاتها ودعائها إلى بسمة الوجود إلى من علمتني الحياة إلى نور دربي إلى أروع امرأة في الوجود كل الكلمات لك جزاها الله خيرا الجزاء: أمي الغالية.

إلى سندي وملجئي بعد الله إلى من علمني ان الدنيا كفاح إلى من لم يبخل على بشيء إلى أعظم وأعز رجل في الكون أبي الغالي.

إلى أمي الثانية لأغلى إنسانة كانت سندي في كل الأوقات إلى التي لم تبخل عليا بدعاء إلى قرة عيني خالتي العزيزة.

إلى من تقاسمت معهم الأفراح والأحزان إلى من كانوا هدية من الله إخوتي اللهم وفقهم في دراستهم. إلى أغلى إنسانة صديقتي وحبيبتي تذوقت معها أحلي لحظات حبيبتي سهام.

إلى كافة العائلة والأحباب والأصدقاء وكل الأساتذة الذين ساندوني في مشواري الدراسي ولو بكلمة اهدي لهم هذا العمل المتواضع.

خولة

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie le bon الله *tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.*

Le travail que j'ai l'honneur de vous présenter, a été réalisé dans le laboratoire de physique de l'Université de Khenchela

Le travail présenté dans cette mémoire a été réalisé sous la direction du Professeur Mr. Abdelkader Djelloul, donc ma plus grande gratitude va mon encadreur, pour sa disponibilité et confiance qu'il m'a accordée. J'aimerais aussi le remercier pour conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Nous remercions les enseignants d'avoir accepté la présidence de ce jury.

Nous remercions tous les enseignants du primaire au niveau universitaire, Nous n'oublions pas tout le soutien que nous avons reçu de la famille de Boussaha et Saadi, nous remercions Mlle H – Saida et G – Meriem, et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette mémoire.

Sommaire

Introduction générale 2

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.1. Introduction 5
I.2. Les couches minces 5
I.2. 1. Définition d'une couche mince 5
I.2.2.Formation d'une couche mince 5
I.2. 3.Caractérisation des couches minces 6
I.2.4.Applications des couches minces 7
I.3. L'Oxyde de Zinc 8
I.3. 1.Le Choix du ZnO 8
I.3.2.Définition de ZnO 9
I.4 .Les propriétés de ZnO 9
I.4.1. Généralités 9
I.4. 2. Propriétés structurales 10
I.4. 3. Propriétés optoélectroniques du ZnO 14
I.4.4.Propriétés électriques 15
I.4.5. Propriétés optiques 16
I.4. 6. Propriétés catalytiques 16
I.4.7. Propriétés mécaniques 16
I.4.8.Luminescence de l'oxyde de Zinc 17
I.5.Applications des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) 17
I.5.1.Oxyde transparent conducteur ; cellules solaires 18
I.5.2.Diodes électroluminescentes 18
I.5.3.Photodétection UV ; protection UV 18
I.5.4.Capteur de gaz 18
I.5.5.Photocatalyseurs 19
I.6.Dopage de ZnO. 20
I.6.1.Dopage de ZnO par l'aluminium (Al) 20
I.6.2.Dopage de ZnO par le cobalt (Co) 20
I.6.3.Dopage de ZnO par le Gadolinum (Gd) 21
I.6.4.Dopage de ZnO par le Dysprosium (Dy) 21
I.7.Conclusion 21

Chapitre II : élaborations et caractérisations de couche mince

II.1.Introduction 23
II.2.La technique de spray 23
II.2.1.Définition 23
II.2.2.Le principe de la technique 23
II.2.3.Montage expérimental utilisé 24
II.3.La photocatalyse 24
II.3.1.Définition 24

II.3.2.Le principe de photocatalyse 24
II.4.Propriétés des produits 26
II.5.Procédure expérimentale 29
II.5.1.Préparation des **substrats** 29
II.5.1.1.Choix du substrat de dépôt 30
II.5.1.2.Nettoyage des substrats 31
II.5.2.Préparation des solutions 31
II.5.2.1.Préparation de la solutions pure 31
II.5.2.2.Préparation de la solutions dopée (Al, Co, Gd ,Dy) 31
II.5.2.3.Préparation de la solutions dopée (Gd) 32
II.5.3.Dépôt et application photocatalytique 34
II.5.3.1.Dépôt 34
II.5.3.2.Procédure expérimentale la photocatalyse 34
II.6.Méthodes de caractérisation 35
II.6.1.Caractérisation structurales 35
II.6.1.1.Diffraction des rayons X (DRX) 36
II.6.1.2.Principe de la diffraction des rayons X 36
II.6.1.3.Détermination des propriétés structurales 38
II.6.1.3.1.Détermination de la taille des grains 38
II.6.1.3.2.Détermination des contraintes 39
II.6.2.Caractérisation morphologique 40
II.6.2.1.Microscopie électronique à balayage 40
II.6.3.Caractérisation optique 41
II.6.3.1.La spectroscopie UV-Visible 41
II.6.3.2.Coefficient d'absorption 43
II.6.3.3.Détermination du gap optique 43
II.7.Conclusion 44

Chapitre III. Résultats et discussion

III.1.Introduction 46
III.2.Partie 01 : Propriétés des couches minces de ZnO 46
III.2.1.Propriétés structurales 46
III.2.1.1.Analyse par diffraction des rayons 46
III.2.1.2.Paramètres de maille 47
III.2.2.Propriétés morphologie ZnO 47
III.2.3.Propriétés optique 48
III.2.3.1.Transmittance 48
III.2.3.2.Transmittance de ZnO dopé Gd 50
III.2.3.3.Gap optique 51
III.3.Partie 02 :Dégradation photocatalytique 52
III.4.Conclusion 54

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau №	Titre	
Tableau I.1 :	Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygènedans ZnO .	11
Tableau I.2 :	Paramètres de la maille, 2θ et la distance d, référence standard ZnO .	12
Tableau I .3 :	Les différentes propriétés de ZnO.	14
Tableau I. 4 :	Quelques propriétés électriques du ZnO.	15
Tableau I .5 :	Quelques propriétés optiques de ZnO.	16

Chapitre III

Tableau III.1 :	L'ion et rayons ioniques.	49

Liste des figures

Figure **№Titre**

Chapitre I

Figure I.1 : Représentation schématique des couches minces ,(a) couches minces théoriques et (b) couches minces approximativement réelles . 5

Figure I.2 :les trois étapes du processus de revêtement . 6

Figure I.3 : Schéma qui montre les applications des couches minces . 7

Figure I.4 : Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a,b) et provenant de synthèse hydrothermale (c) . 9

Figure I.5 : Structure Hexagonale (Wurtzite) du ZnO. 12

Figure. I.6 :les structures cristallines du ZnO observées expérimentalement (a) cubique rocksalt (B1), (b) cubique zinc blende (B3) et (c) hexagonal wurtzite (B4). 13

Figure.I.7: Structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc. 14

Figure I.8 : Implantation dans la bande interdite des défauts profonds et peu profonds . 17

Chapitre II

Figure II.1 : Dispositif complet de la technique de spray pneumatique utilisé pour obtenir nos couches minces de ZnO . 24

Figure II.2 : Principe de base de la photocatalyse. 26

Figure II.3 : Photo comment couper du substrat. 30

Figure II.4 : Images qui montre le bain à ultrason de nettoyage et de séchage. 31

Figure II.5 : Schéma du montage expérimental de Préparation de solutions. 32

Figure II.6 : Photo qui montre la position de substrat . 34

Figure II.7 : Photo qui montré la position de bleu méthylène. 35

Figure II.8: Famille de plans cristallins en condition de Bragg . 36

Figure II.9 : Spectre de diffraction de rayons-X (DRX) d'une couche mince de ZnO. 37

Figure II.10 : Fiche JCPDS de ZnO N° 36-1451. 38

Figure II.11 : Illustration montrant la définition de B à partir de la courbe de diffraction des rayons X . 39

Figure II.12 : Représentation schématique du spectrophotomètre . 42

Figure II.13 : Les photos relatives au spectrophotomètre UV-Visible . 42

Chapitre III

Figure III.1 : Diffractogramme d'une couche mince de ZnO non dopée. 46

Figure III.2 : Micrographie MEB d'un film de ZnO non dopé. 47

Figure III.3 : Variation de la transmittance des films en fonction de la longueur d'onde pour différentes des oxydes de ZnO pur et dopés. 48

Figure III.4 : Spectres de transmission des couches minces de ZnO dopées par Gd à 1%, 2%, 3%, 4% recuites à 450 °C. 50

Figure III.5 : Variation du gap optique en fonction du Taux de dopage en Gd (masse) de ZnO dopé par Gd . 51

Figure III.6 : Evolution des spectres d'absorption U V-Visible du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en présence de ZnO : Gd (2%). 52

Figure III.7 : Evolution de spectres d'absorption UV-visible en fonction du temps 180 min représente ZnO :Gd (2%). 53

Figure III.8 : La solution du bleu de méthylène avant et après dégradation par photocatalyse visible de ZnO : Gd (2%). 54

Liste des symboles

Nomenclature

ZnO	Oxyde de zinc
R_a	Rayon de l'anion
R_c	Rayon de cation
CFC	Cubique à face centrée
λ	La longueur d'onde
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
Eg	Gap optique
AL	Aluminium
Co	Cobalt
Gd	Gadolinum
Dy	Dysprosium
DRX	Diffraction des rayons X
θ	L'ongle de diffraction
d_{hkl}	Distance interréticulaire
h k l	Plans réticulaire
MEB	Microscopie électronique à balayage
UV -VIS	Ultraviolet – visible
α	Coefficient d'absorption
T	Transmittance
I	L'intensité de la lumière transmise
I_0	L'intensité de la lumière incidente
D	La taille des grains
d	l'épaisseur

hv	l’énergie d’un photon
MB	Bleu de méthylène

Liste des symboles et des unités

eV	Electronvolt
°	Degré
°C	DegréCelsius
cm	Centimètre
g	Grammes
ml	Millilitres
L	Litres
mol	moles
%	Pourcents
min	Minutes
h	Heures
GPa	Giga pascal
Atm	Atmosphère
nm	nanomètres

Introduction générale

« Servez la lumière et la lumière vous servira »

Introduction générale

Les films minces ont connu un essor industriel important en raison de leurs applications, notamment dans ce siècle, ou la lumière du soleil était directement convertie en électricité et ce grâce à un matériau semi-conducteur, c'est-à-dire un support tel que l'oxyde de zinc, nous en présentons donc un bref historique. L'oxyde de zinc (ZnO) est utilisé dans les principales applications et domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement, de nouvelles méthodes de recherche sur les photoélectrons suscitent un grand intérêt pour ce matériau en raison de ses multiples propriétés : conductivité thermique élevée, constante diélectrique modérément élevée, haute résistance, faible humidité, il se propage et absorbe la puissance du rayonnement Ultra-violet. Alors l'oxyde de zinc est un semi –conducteur non toxique (II - VI), avec une structure cristalline hexagonale wurtzite avec un gap optique de valeurs 3.37 eV. Afin d'améliorer la qualité des couches minces de (ZnO) et de développer ses couches déposées au moyen d'une technique de Spray pneumatique à pression 1.5 atm sur des substrats en verre.

L'objectif de ce travail de mémoire est l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) pur et dopé aluminium (Al) et cobalt (Co) et Gadolinum (Gd), et dopé Dysprosium (Dy) par voie spray pneumatique, sur des substrats en verre et la caractérisation morphologique, structurale et optique des échantillons obtenus, ainsi que la mesure de leurs propriétés de photo courant et photocatalyse.

Le mémoire présentée dans le cadre de cette étude comporte en plus des trois chapitres, une introduction et une conclusion générale.

- Nous présentons dans le premier chapitre : Etude bibliographique quelques notions et applications sur les couches minces, es donner un aperçu des propriétés de l'oxyde de zinc (structurales, optoélectronique, électrique, optiques, catalytiques, mécaniques…). Ce chapitre se termine par une idée de dopage (ZnO).
- Dans le deuxième chapitre II : élaborations et caractérisations de couche mince.

On a énuméré quelques méthodes d'élaboration de poudre (ZnO). De plus, une présentation de la technique de dépôt par spray pneumatique et la mise au point

du banc expérimental de dépôt, ainsi que les méthodes de caractérisation structurales (DRX), morphologiques (MEB), optiques (la spectroscopie UV-Visible) avec un petit rappel sur la photocatalyse utilisée comme application aux films dans ce travail.

- ❖ Le troisième chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus expérimentalement concernant les propriétés structurales des films de l'oxyde de zinc (ZnO). Par conséquent, deux techniques sont utilisées :

- Dopage (ZnO) : (Al, Co, Gd, Dy) .
- Dégradation du Bleu de méthylène par la photocatalyse.

C'est pour convertir les rayons ultraviolets.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale ou nous allons résumés les principaux résultats de ce travail.

Chapitre I

Etude bibliographie

« Quand on veut on peut, qui veut Qui vent la fin veut les moyens »

I .1. Introduction

Ce chapitre rappel le contexte général ainsi que les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension de l'étude. Il propose de réaliser un bilan bibliographique sur les oxydes et les méthodes d'élaboration de ces oxydes sous forme de couches minces.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur du groupe II-VI de largeur de bande 3.30 eV, il n'absorbe donc pas la lumière visible ce qui explique sa transparence. Grace à ces propriétés physico-chimiques, de nombreux autres aspects présentés dans ce qui suit, il est considéré comme l'un des plus importants oxyde conducteur transparent.

I.2. Les couches minces

I.2.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite. C'est cette quasi-bi-dimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Par conséquent, l'effet des interfaces jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau [1]

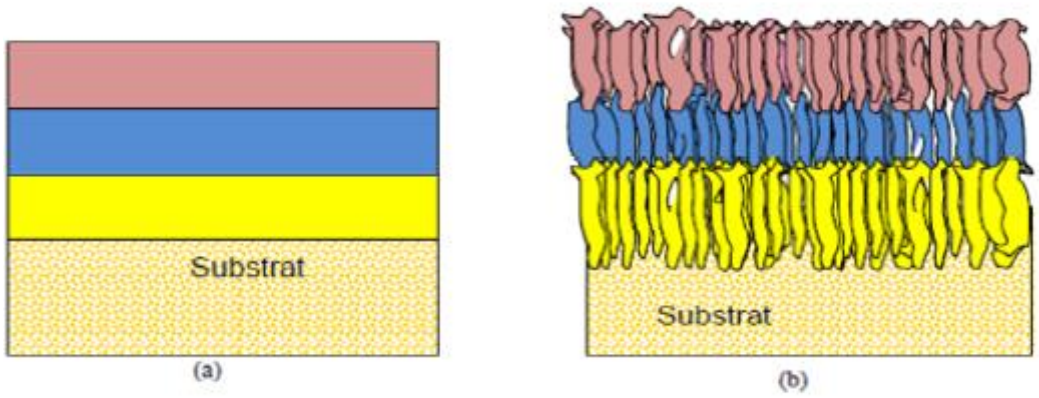


Figure I.1 : Représentation schématique des couches minces, (a) couches minces théoriques et (b) couches minces approximativement réelles [2].

I.2.2 : Formation d'une couche mince

Il y a trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince :

- **Etape № 1** : Création de l'espace à déposer, il y a trois façons de mettre un matériau en phase vapeur: l'évaporation, la pulvérisation et les gaz de vapeurs chimiques.

- **Etape № 2** : Transfert de l'espace à déposer, le transport de l'espèce en phase vapeur de la source vers le substrat peut se dérouler sous collisions entre atomes et molécules.
- **Etape № 3** : Croissance de la couche sur le substrat, cette étape prend en compte le dépôt de la couche avec les processus de nucléation et de croissance .

Ces trois étapes sont résumées dans la figure I.2 :

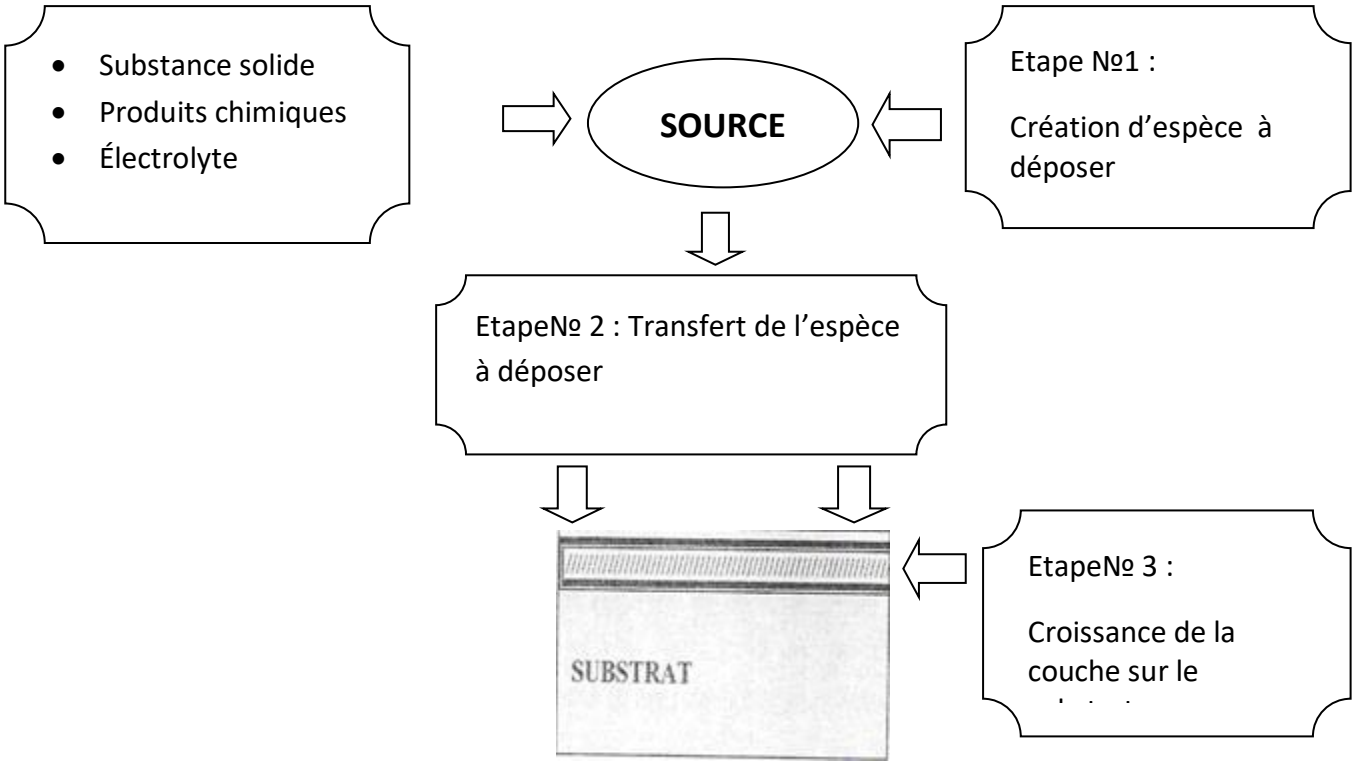


Figure I.2 : Les trois étapes du processus de revêtement [3].

I.2.3. Caractérisation des couches minces

Un des problèmes est d'estimer l'épaisseur de la couche mince. Si elle laisse passer la lumière, on peut utiliser des méthodes interférométriques (franges d'interférence entre les rayons réfléchis sur la surface de la couche et ceux réfléchis à l'interface couche mince-substrat).

Lorsque cela se prête, on peut utiliser les rayons X :

- **Par diffractométrie de rayons X :**

Méthode dite de « réflectométrie », similaire aux interférences des ondes lumineuses ; on voit des oscillations du signal lorsque l'on déplace le détecteur ; méthode par incidence rasante : on fait balayer le détecteur autour d'un pic caractéristique du substrat (si celui-ci est cristallisé), pour une incidence des rayons X donnée ; on augmente l'incidence, et lorsque l'on voit apparaître le pic, la loi de Béer-Lambert permet d'estimer l'épaisseur de la couche ;

- **Par spectrométrie de fluorescence X** :

Soit on mesure l'absorption d'une raie émise par le substrat, soit on mesure l'intensité d'une raie émise par la couche mince ; cette méthode peut aussi permettre de déterminer la composition chimique de la couche Pour avoir des informations sur la texture de la couche mince en surface, on peut utiliser la microscopie électronique à balayage. Cette technique permet d'avoir des images de la surface et de profil. On obtient ainsi l'épaisseur mais aussi des renseignements sur la microstructure. Les autres propriétés physiques de la couche peuvent être utilisées : résistance, masse, la différence de masse entre le substrat nu et la pièce après dépôt) [4].

I.2.4. Applications des couches minces

Les couches minces sont utilisées depuis des centaines d'années. Elles sont utilisées dans des domaines d'applications aussi variés comme l'optique avec les couches réflectrices (miroirs) et antireflet, l'électricité avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure et la chimie avec les couches protectrices. La mise en œuvre de technologies de fabrication de couche mince a conduit à de nombreuses application dans des domaines très divers **(figure I.3.)**.

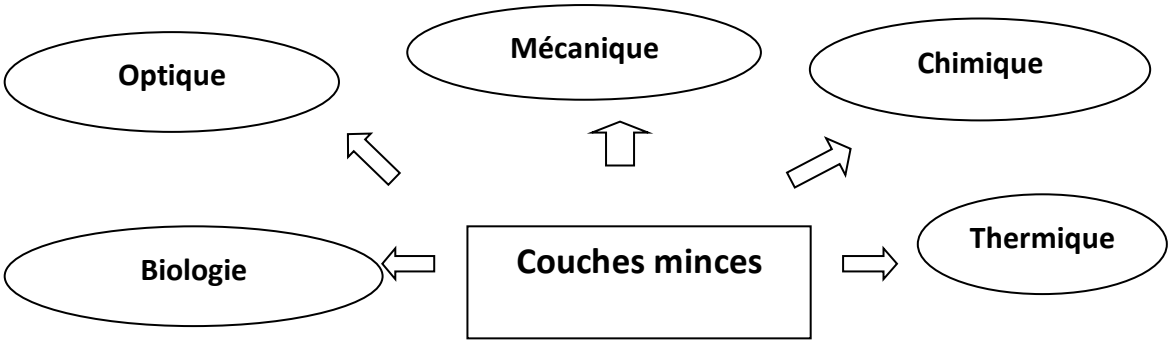


Figure I.3 : Schéma qui montre les applications des couches minces.

Au cours du XXème siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants :

- **Optique :** tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches anti-reflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil-photo, photo-détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques (contrôles d'énergie – architecture, véhicules, conversion d'énergie…).
- **Mécanique :** revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion; barrières de diffusion).
- **Chimique :** les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion) capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.
- **Thermique :** l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).
- **Biologie :** micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles...[5].

I.3. L'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO, il est un matériau ayant des propriétés très différentes longtemps été utilisés à des multiples fins, de la peinture à la toiture, les capteurs piézoélecriques à des cosmétiques. Le ZnO est un semi-conducteur de large gap (3,37 eV à la température ambiante) par conséquent, il est transparent [6] et ce qui émet de la lumière dans l'ultraviolet (UV) autour de 374 nm à température ambiante, il a une importante énergie de liaison des excitons (60 meV) avec une conductivité naturelle de type n [7].

I.3.1. Choix du ZnO

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur la terre. C'est un atout indéniable car il vous permet de réduire les coûts de production. En outre, le

ZnO lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, il est beaucoup plus stable que le SnO_2 et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [8].

I.3.2. Définition de ZnO

L'oxyde de zinc est classé comme un semi-conducteur en science des matériaux. Les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées ans l'industrie chimique et pharmaceutique, il y'a plusieurs années. De nouvelles voies de recherche en optoélectronique suscitent actuellement un vif intérêt pour ce matériau de par ses multiples propriétés à savoir : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, et faible absorption de l'eau [9].

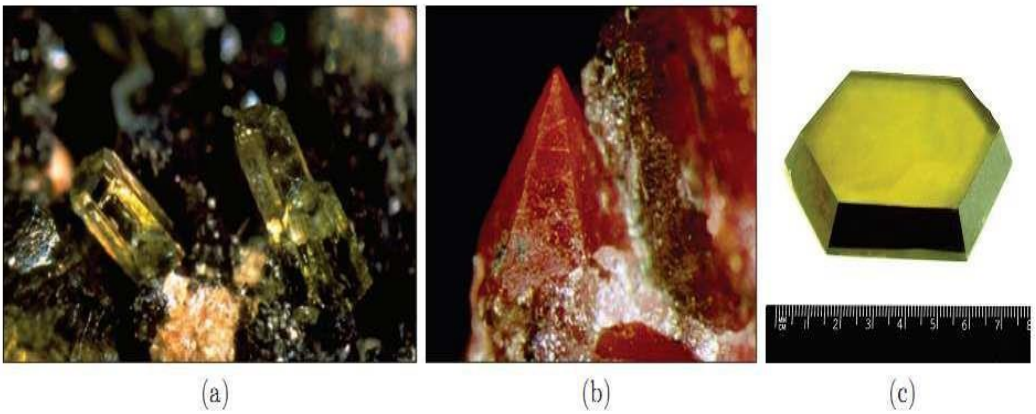


Figure I.4 : Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a,b) et provenant de synthèse hydrothermale (c)[10].

Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient : sa couleur rouge par exemple, est due à la présence de manganèse au sein du matériau. A l'état pur, il est transparent [11], figure I.4.

I.4. Propriétés de ZnO

Plusieurs auteurs ont publié un état de l'art exhaustif des propriétés du ZnO dans des articles de revue et des ouvrages, dont nous rappelons ici quelques-unes des plus importantes.

I.4.1. Généralités

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO, il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools. Sa température de fusion est supérieure à 2250 K, sa densité est de 5675 $Kg.m^{-3}$, son enthalpie de formation est de $6.5\times10^{5}J.mol^{-1}$ et son module de cisaillement est égal à 44 GPa [12].

I.4.2. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur binaire II-VI qui se cristallise selon le système hexagonal structure wurtzite (a = b = 0,32497 nm et c = 0,52042 nm) [13] avec un rapport de *c/a* égal à 1,602 qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale (*c/a* = 1,633) [14]. II appartient à la classe cristalline 6 mm (groupe d'espace P63mc) [15].

Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon l'axe [0001] appelé également axe c [16]. La distance Zn-O est de 0,1992 nm et elle est de 0,1973 nm dans les autres directions des tétraèdres [17]. Les atomes d'oxygène sont disposés suivant un réseau hexagonal (La maille élémentaire comprend deux côtés a = b séparés par un angle de 120° et les atomes du zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant les mêmes arrangements que les atomes d'oxygène. La structure wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont : O :(0, 0,0) ; (2/3,1/3,1/2) et Zn :(0, 0,3/8) ; (2/3,1/3,7/8). Chaque atome de zinc est entouré de 4 atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre et vis versa **(**Figure I.5) [18]. Les coordonnées des actions et des anions dans la structure hexagonale wurtzite sont :

Zn^{+2}	$(0,0,\frac{3}{8})$	$(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{7}{8})$
O^{-2}	$(0,0,0)$	$(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2})$

Les cristaux d'oxyde de zinc présentent plusieurs types de plans d'orientations. Les plus importants sont les plans de base (0001) et (000$\bar{1}$), les plans prismatiques (10$\bar{1}$0) et (1120) et enfin le plan pyramidal (1121). En plus de la structure hexagonale wurtzite, une autre phase cubique métastable est également connue. La coordonnée *u* est définie par la relation suivant :

$$U=\left(\frac{1}{4}\right)+\frac{c^{2}}{3a^{2}}.....(I.1)$$

La distance séparant les plans réticulaires d'indices (*h*, *k*, *l*) est donnée par la relation [19] :

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

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation suivante :

$$0.225 \leq \frac{Ra}{R_C} \leq 0.414 \quad .....(I.3)$$

Où Ra et Rc désignent, respectivement, le rayon de l'anion et celui du cation.

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

- pour une structure hexagonale compacte,

$$R_a + R_C = \frac{3}{8}C \quad .....(I.4)$$

Avec

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad .....(I.5)$$

Et

$$2R_a \langle a \quad .....(I.6)$$

Comme la structure hexagonale compacte dérive de la structure cubique à face centrée (CFC) du zinc blende, on a aussi :

Liaison covalente	*Zn* **neutre : 1,31 Å**	*O* **neutre : 0,66 Å**
Liaison ionique	Zn^{+2} : 0.70 Å Zn^{+2} :0.78 Å Zn^{+2} : 0.60 Å	O^{-2} : 1,32 Å (Pauling)[20] O^{-2} : 1,24 Å (Goldsmith)[21] O^{-2} : 1,38 Å (Shannon)[22]

$$\frac{Ra}{R_C} \leq 0.414 \quad .....(I.7)$$

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

où *h*, *k* et *l* sont les indices de Miller, et *a*, *b* = *a* et *c* sont les paramètres de la maille le long des directions x, y, et z. Puisque on est concerné par les directions (0 0 2) et (1 0 0) de ZnO, alors *h* = 0, *k* = 0 et *l* = 2 et *h* = 1, *k* = 0 et *l* = 0. De l'équation précédente on trouve : $c = 2\ d_{(002)}$ et $a = 1.1547\ d_{(100)}$.

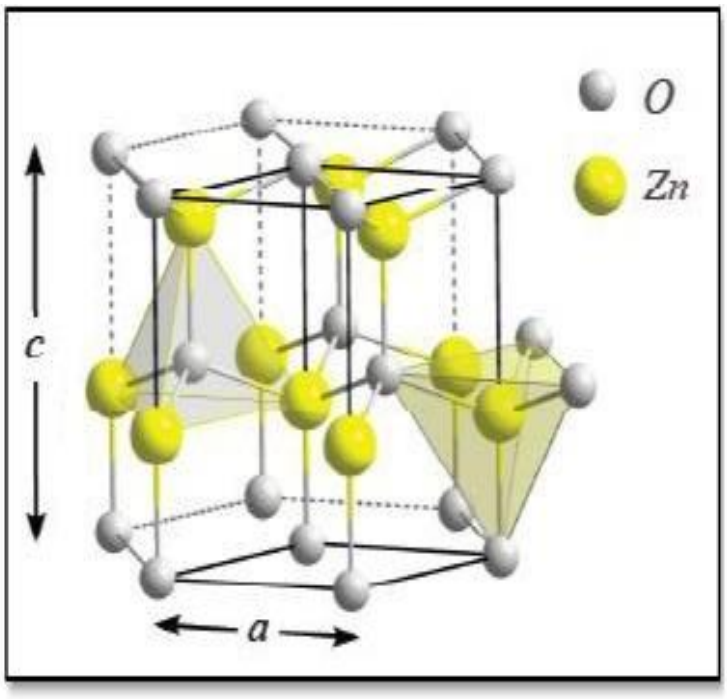


Figure I.5 : Structure Hexagonale (Wurtzite) du ZnO [23].

Paramètres	**Référence standard ZnO**
a = b	3.24982 Å
c	5.20661 Å
$2\theta_{(002)}$	34.421°
$d_{(002)}$	2.6033 Å
$2\theta_{(100)}$	31.769°
$d_{(100)}$	2.8143 Å

Tableau I. 2: Paramètres de la maille, 2θ et la distance d, référence standard ZnO [24].

L'expérience montre que l'oxyde de zinc cristallise selon les phases suivantes :

- La phase B4 « Würtzite » (structure hexagonale), cette phase est observée lors des dépôts dans les conditions normales de pressions et de température c'est la structure thermodynamiquement stable à température ambiante.
- la phase B3 « Zinc Blende » (cubique) est observée lors des dépôts dans les conditions normales de pression et de température mais sur des substrats présentant une symétrie cubique.
- la phase B1 « Rocksalt » (cubique NaCl) cette structure métastable est obtenu sous l'effet de la pression (de l'ordre de 10 à 15 GPa) sur la phase hexagonal wurtzite, elle peut persister à pression atmosphérique.

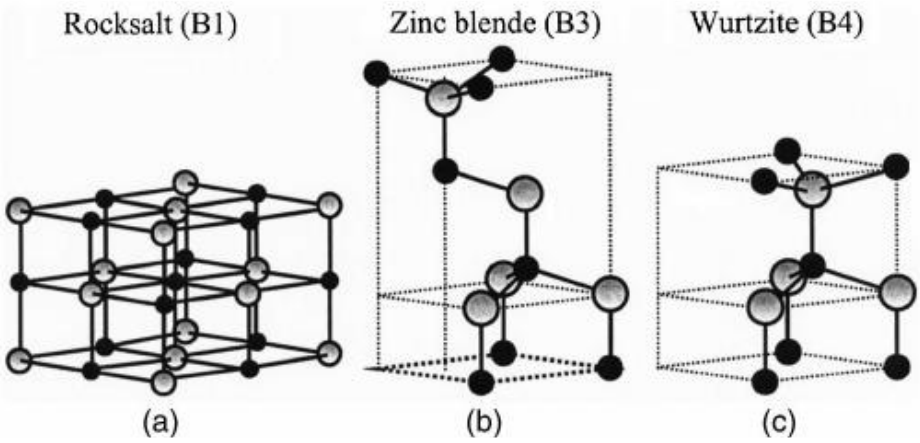


Figure. I.6 : Les structures cristallines du ZnO observées expérimentalement (a) cubique rocksalt (*B*1), (b) cubique zinc blende (*B*3) et (c) hexagonale wurtzite (*B*4) [25].

Propriétés	**Paramètres**
Structure cristalline	Wurtzite
Groupe d'espace	$P6_3mc$
Paramètre de maille à 300 k	a=0.32495 nm / =0,52069 nm
Gap optique à 30k	3,35 eV
Densité volumique à 300 k	5,675 $g.cm^{-3}$
Energie de liaison d'exciton	60 meV
Enthalpie de formation	$6,5x10^5$ $J.mol^{-1}$
Module de cisaillement	44 GPa
Constante diélectrique	8,47 [26].
Indice de réfraction	2,008 [27].
Point de fusion (°C)	1975
Mobilité des électrons à 300 k	205 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$[28].

Tableau I.3 : Les différentes propriétés de ZnO.

I.4.3. Propriétés optoélectroniques du ZnO

O :$1s^2 2s^2 2p$

Zn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

Figure I.7 : Structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc.

L'oxyde de zinc non dopé et considéré d'une manière générale comme semi-conducteur de type n, les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence du ZnO et les états 4s du Zn constituent la zone de conduction du semi-conducteur ZnO sous la réaction suivante [29]:

$$Zn^{+2} + 2e^{-} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnO$$

I.4.4. Propriétés électriques :

Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct. La largeur de la bande interdite varie suivant le mode de préparation et le taux de dopage. Elle est située entre 3,3 eV et 3,4 eV. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces derniers. Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels. Dans l'oxyde de zinc, il existe deux types d'imperfection dans le réseau cristallin de ZnO, responsables de la conduction de type n observée dans le matériau. La première imperfection est intrinsèque (atome de Zn en position interstitielle Zni et lacune d'oxygène), la deuxième est intentionnelle (dopage) [30].

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 300°k	3.4 ± 0.02
Type de conductivité	N ou P
Masse effective des électrons	$0.28m_0$
Masse effective des trous	$0.6m_0$
Densité d'états dans BC	$3.17\times10^{18}cm^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16\times10^{19}cm^{-3}$
Résistivité maximale	$10^{6}\Omega$.cm
Résistivité minimale	$10^{-1}\Omega$.cm

Tableau I.4 : Quelques propriétés électriques du ZnO [31].

I.4.5. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent ayant un indice de réfraction de l'ordre [32]. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparent et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra-violets. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie (E $>$ 3,4 eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à delà luminescence. En fonction des

conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées. elles vont du proche UV (λ = 350 nm), au visible (rayonnement de couleur Verte de longueur d'onde proche de (λ =550 nm).

Coefficient d'absorption	$10^4\ cm^{-1}$
Indice de réfraction à 560 nm	1.8 – 1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013 – 2.029
Largeur de bande excitonique	60 meV
Transmittance	$> 90\%$

Tableau I.5 : Quelques propriétés optiques de ZnO [23].

I.4.6. Propriétés catalytiques

L'oxyde de zinc possède aussi des propriétés catalytiques, notamment avec des réactions d'oxydation et de déshydrogénation. En particulier, ses poudres en suspension dans l'eau sont un catalyseur pour les réactions : de l'oxydation de l'oxygène en ozone, de l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, de la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, et aussi de l'oxydation des phénols. Ces propriétés catalytiques dépendent essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin qui agit sur son énergie de surface, et du dopage du semi-conducteurs [33].

I.4.7. Propriétés mécaniques

ZnO est un matériau relativement doux avec une dureté approximative de 4,5 sur l'échelle de Mohs. Ses constants élastiques sont plus petits que celles des semi-conducteurs III-V tel que GaN. La capacité calorifique, la conductivité thermique élevée, la faible dilatation thermique et la température de fusion élevée de ZnO sont bénéfiques pour la céramique.

Parmi les semi-conducteurs à liaisons tétraédriques, il a été indiqué que le ZnO a le plus haut tenseur piézoélectrique comparable à celui de GaN et AIN. Cette propriété en fait un Important matériel pour de nombreuses applications piézoélectriques, qui requièrent un Grand couplage électromécanique [34].

I.4.8. Luminescence de l'oxyde de zinc

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie (E > 3.4 eV) ou d'un bombardement d'électrons, le ZnO émet des photons, ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées: émissions UV et visibles.

Dans les couches minces stœchiométrique de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de Zn et les lacunes d'oxygène.

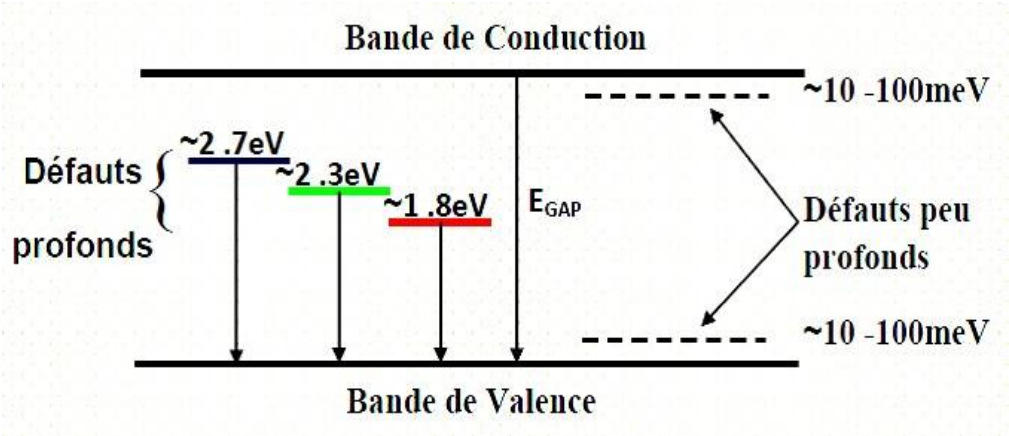


Figure I.8 : Implantation dans la bande interdite des défauts profonds et peu profonds [35].

I.5. Applications des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO)

Suivant ses propriétés électriques, optiques et magnétiques, l'oxyde de zinc est un bon semi-conducteur ce qui lui vaut un intérêt pour des applications potentielles dans les domaines :

- Oxyde transparent conducteur ; Cellules solaires.
- Diodes électroluminescentes.
- Photo détection UV ; Protection UV.
- Capteurs de gaz.
- Photo catalyseurs.

I.5.1. Oxyde transparent conducteur ; Cellules solaires

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau de la famille des oxydes qui, en plus d'être transparents (n'absorbent pas les photons ayant une énergie inférieure à celle du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible), peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO) (transparent conductive oxide). Des films minces de ZnO de bonnes conductivités et possédant une forte transparence dans le visible ont été utilisés comme électrode transparente pour des cellules solaires [36].

I.5.2. Diodes électroluminescentes

Depuis l'obtention expérimentale de l'émission laser du ZnO dans le domaine UV à La température ambiante [37]. D'importants travaux de recherche sont menés actuellement Pour résoudre le problème du dopage p du ZnO, indispensable pour la réalisation des jonctions PN à partir desquelles seront développés des lasers et des diodes électroluminescentes émettant dans l'UV.

I.5.3. Photo détection UV ; Protection UV

Les détecteurs de rayonnement sont des convertisseurs d'information. Une photo détectrice absorbe un signal optique et le transforme en signal électrique. Une cellule photoconductrice est constituée d'un semi-conducteur photosensible (ZnO) placé entre deux électrodes sur lesquelles une différence de potentiel est appliquée. Quand la surface du photoconducteur est éclairée par des photons d'énergie suffisante (UV), la densité des charges libres augmente par effet photoélectrique qui traduit par un courant mesuré [38].

I.5.4. Capteur de gaz

L'oxyde de zinc et un semi-conducteur à grand gap dont la conductivité dépend fortement De la nature du gaz environnement. Ainsi, la présence d'un gaz réducteur va entrainer une augmentation de la conductivité électrique des couches minces de ZnO, tandis que la présence d'un gaz oxydant se traduire par un comportement inverse. En effet les performances d'un capteur à gaz (Sensibilité, Sélectivité, Stabilité, Réversibilité, Recouvrement et la répétabilité) sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il

s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface [39].

I.5.5. Photo catalyseurs

La photocatalyse est utilisée en général pour la purification de l'air et le traitement de l'eau. Elle est aussi utilisée dans la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), l'élimination des odeurs et le revêtement auto-nettoyant de surfaces (verre , métaux , bétons, ciments) [40,41].

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. Son principe inclut trois étapes [42] :

a. Production de paires-électron / lacune positive. Lorsque le photocatalyseur est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a alors la création d'un trou dans la bande de valence et la libération d'un électron dans la bande de conduction.

b. Séparation des électrons et des lacunes. La durée de vie des paires électrons-lacunes est courte et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que la recombinaison soit évitée. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires.

c. Réactions d'oxydation et de réduction. Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ces sont les réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution.

   Le photocatalyseur est au cœur du processus. Plusieurs semi-conducteurs ont une Largeur de la bande interdite suffisante pour permettre la photocatalyse comme par exemple (TiO_2, ZnO, Zn_S et SnO_2).

I.6. Dopage de ZnO

Pour plusieurs applications dans les domaines optoélectroniques et magnétiques, l'amélioration de propriétés des films minces de ZnO, s'effectue couramment à travers un dopage, néanmoins ; le type de dopant, son état de valence, en substitution ou en interstitiel. Le meilleur candidat de dopage doit posséder une solubilité importante, doit être relativement stable au sein du réseau cristallin et avoir une énergie d'ionisation suffisamment faible. A cet effet, ils existent plusieurs études et résultats dans la littérature montrant qu'il est possible de doper la matrice de ZnO avec les éléments généralement métalliques selon les propriétés physiques souhaitées ; par exemple pour les propriétés optoélectroniques Nous pouvons citer l'Aluminium (Al), et pour les propriétés magnétiques le Cobalt (Co), En plus de ces éléments (Gadolinum (Gd) et Dysprosium (Dy)).

I.6.1. Dopage de ZnO par l'aluminium (Al)

L'aluminium est un élément chimique, de symbole **Al** et de numéro atomique 13. C'est un métal pauvre, malléable, de couleur argent, qui est remarquable pour sa résistance à l'oxydation et sa faible densité. C'est le métal le plus abondant de la croûte terrestre et le troisième élément le plus abondant après l'oxygène et le silicium. En solution, l'aluminium se trouve le plus généralement sous la forme d'ions Al^{3+}. Le ZnO dopé **Al** appartient à une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs de type n (On appelle ces oxydes les oxydes transparents conducteurs TCO), dont le dopage de la matrice de ZnO par l'atome d'aluminium à travers la substitution des ions Zn^{2+}par des ions Al^{3+}contribuerait à apporter respectivement des électrons libres supplémentaires dans la bande de conduction de ZnO. Ce qui permettra d'améliorer les propriétés optoélectroniques de ZnO de façon significative sans compromettre sa transparence.

Ceci a conduit divers groupes de recherche à mener des investigations dans le cadre du dopage de ce matériau par l'atome d'aluminium [16].

I.6.2. Dopage de ZnO par le Cobalt (Co)

Le cobalt est un élément chimique, métal de transition, de symbole Co, de numéro atomique 27 et de masse atomique 59. Le cobalt a deux oxydes courants : CoO et Co_3O_4. En solution aqueuse, la forme stable du cobalt est l'ion Co^{2+}Le dopage de ZnO avec des

ions de métaux de transition tels que Co (substitution des ions Zn^{2+}par des ionsCo^{2+}) induit des propriétés magnétiques en raison de ses applications possibles dans le domaine de la spintronique. De plus, les propriétés optiques excellentes de ZnO et de la possibilité d'ingénierie la largeur de bande interdite par dopage de la matrice par des ions de métaux de transition (TM = Mn, Ni, Co, ...) incite fortement l'exploration des propriétés magnéto-optiques du système de ZnO dopé TM [16].

I.6.3. Dopage de ZnO par le Gadolinum (Gd)

Le Gadolinum est élément chimique de numéro atomique 64 et de masse atomique 157,25, rayon atomique 188pm. Il fait partie du groupe des lanthanides. Le dopage ZnO par Gd qui présente une phase antiferromagnétique à l'état fondamental, le ferromagnétisme peut être généré pour une concentration élevée des électrons.

I.6.3. Dopage de ZnO par le dysprosium (Dy)

ZnO dopé par Dy par la méthode sono- chimique (par ultrason), pour dégrader l'acide rouge 17 (C.I), la meilleure décoloration a été obtenue pour (3%) en Dy sous lumière visible. Ils ont attribué la bonne activité de ZnO dopé par Dy à la corrélation entre les deux états d'oxydation de ce dernier ; Dy^{3+}, Dy^{4+}. Les ions Dy^{3+} transfèrent les électrons vers O_2 adsorbé pour produire les radicaux $O_2^{\circ-}$ et les ions Dy^{4+} Cependant, les ions Dy^{4+} se transforment en Dy^{3+} en captant un e^- photo-généré de la BC de ZnO. Ces cycles répétés empêchent le processus de la recombinaison des charges (e^-, h^+) ce qui mène à une meilleure activité photocatalytique [43].

I.7.Conclusion

Dans ce chapitre nous avons fait une étude bibliographique on commencera dans un premier temps par quelques donnés générales sur les couches minces.

Ensuite, nous nous sommes intéressées aux propriétés de ZnO tel que les propriétés structurales, optoélectroniques, optiques. Nous avons aussi explicité les applications de ZnO. Enfin, on a donné une idée sur le dopage de ZnO avec différents éléments.

Chapitre II

Elaboration et caractérisation

« Chercher à jamais commettre une erreur, c'est ça la grande erreur, Car il n'y a point de progrès sans erreur »

II.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons le procédé spray utilisé dans l'élaboration des films minces d'oxyde de zinc dopés et non dopé. Nous nous sommes également intéressées à l'étude des propriétés structurelles et optique des couches minces ZnO $Zn_{1-x}y_xO\ avec\ y\ (Al, Co, Gd, Dy)\ et$ ($0 \leq x \leq 0.5$), élaborées par procède pyrosol. Et photocatalyse de ZnO dopé. Ainsi la détermination des différents paramètres de déposition a été entrepris ainsi que l'usage de différentes techniques de caractérisation employées comme la diffractométrie de rayons X la microscopie électronique à balayage et la spectrophotométrie UV-visible.

II.2. La technique de spray

II.2.1. Définition

Le procédé « spray pneumatique » est une méthode bien adaptée à la réparation des couches minces.

Spray : est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide …etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation [44].

Pneumatique : C'est machine pneumatique ou machine servant à faire le vide dans un récipient et fonctionnant comme une pompe à piston (la première fut inventée par Otto Von Guericke, vers 1605). Cette technologie se caractérise par la pulvérisation d'une gouttelette de liquide avec un effet très fin sur la pression du gaz.

II .2.2. Principe de la technique

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [45] l'expérience peut être réalisée a l'air libre ou dans une enceinte sous vide. La description de la formation des films par la méthode spray pneumatique :

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

Spray pneumatique

Dans ce mode d'atomisation, la pulvérisation du précurseur de la solution en fines gouttelettes est provoquée par l'effet d'un gaz porteur (l'air comprimé). Ce principe est souvent utilisé en spray pyrolyse avec une configuration verticale car il peut donner une vitesse très élevée aux gouttes grâce à un débit de gaz important. La distribution et la taille des gouttelettes, sont un peu plus important comparé à celle obtenue avec une génération ultrasonique. Par contre, les tailles des gouttes dans ce mode ne sont pas homogènes contrairement obtenues par le processus ultrasonique [46].

II.2.3. Montage expérimental utilisé

1 : Plaque chauffante
2 : Substrat
3 : Réservoir du précurseur
4 : Compresseur
5 : Générateur pneumatique
6 : Solution

Figure II.1 : Dispositif complet de la technique de spray pneumatique utilisé pour obtenir nos couches minces de ZnO.

II.3. Photocatalyse

II.3.1. Définition

La photocatalyse est définie comme un phénomène naturel, à savoir thermodynamiquement favoriser, dans lequel une substance accélère la vitesse d'une photo-réaction chimique, induite par l'absorption de la lumière par un catalyseur on une molécule existante. Cette définition peut être la plus connue de la photocatalyse, car elle englobe tous les aspects du champ, compris la photosensibilisation [47].

II.3.2. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique basé sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux assurant la photo-dégradation. Alors le processus photocatalytique peut être résumé des étapes indépendantes :

- Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
- Adsorption du réactif.
- Désorption des produits.
- Transfert de ces produits de la surface du catalyseur vers la phase fluide. L'absorption d'un photon par un semi –conducteur (par exemple ZnO), après irradiation avec une source lumineuse dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction du semi-conducteur, induit le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, laissant un trou dans la bande de valence [48].

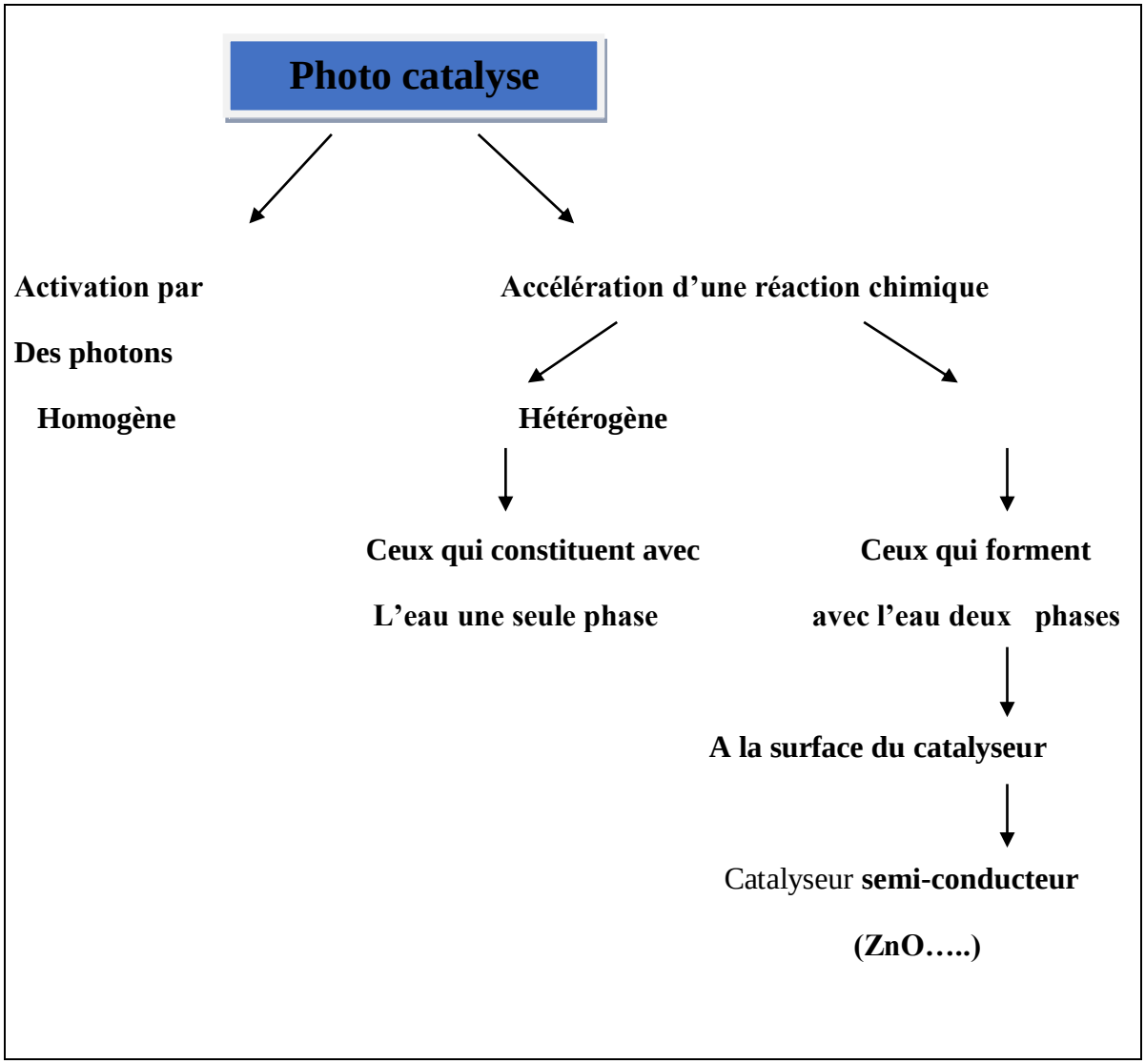


Figure II.2 : Principe de base de la photocatalyse [49].

II.4. Propriétés des produits

Propriétés physique et chimique des produits chimiques utilisés :

Dans cette section nous présentons les propriétés physiques et chimiques des produits chimiques que nous avons utilisés.

- **L'acétate de zinc** $Zn(C_2H_3O_2)_2.2H_2O$

Apparence : solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique.

La formule moléculaire : $Zn\left(C_2H_3O_2\right)_2.2H_2O$

Masse molaire : 219.50 g/mol

Etat physique : solide

Masse moléculaire : 209,38 (g/mol)

Densité : 1,735 g/cm^3 à 20° C

Point de fusion : 237° C

- **L'acétate d'aluminium** $Al(C_2H_3O_2)_2.2H_2O$

Apparence : Solide cristallin

La formule moléculaire : $Al\left(C_2H_3O_2\right)_2.2H_2O$

Masse molaire : .181.1 g/mol

Densité : 1.002 g/cm^3

Masse atomique : 27 g/ mol

Température de fusion : 660 ° C

Masse volumique à 20 ° C : 2,7 g /cm^3

Conductibilité thermique à 20° C : 240 W/m ° C

- **Nitrate de cobalt hexahydrate** $\left(Co(NO_3)_2.6H_2O\right)$

Nom systématique : Nitrate de cobalt hexahydrate

Couleur : rouge –brunâtre

Etat physique : solide (cristalline)

La formule moléculaire : $Co\left(NO_3\right)_2.6H_2O\right)$

Masse molaire : 291.04 g/mol

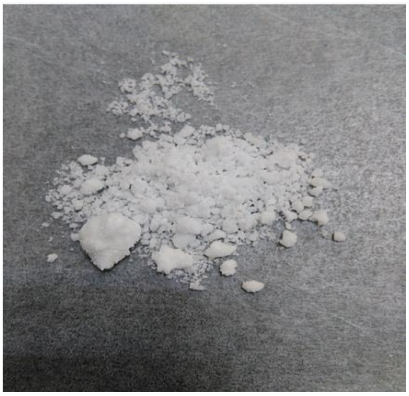
Densité : 1,87 g/cm^3 à 20 °C

Point de fusion : 55 ° C

Le point d'ébullition : se décompose à 1049 ° C

- **chlorure de gadolinium hexahydrate** $(GdCl_3.6H_2O)$

Apparence : Solide



Masse volumique : 7,901 g.cm^{-3}

Masse molaire : 371.69 g/ mol

Couleur : blanc argenté

Système cristallin : Hexagonal compact

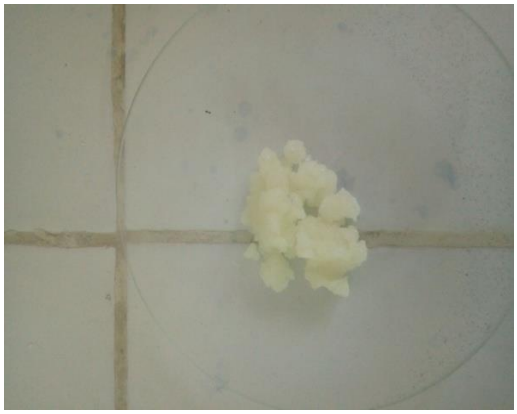
Point de fusion : 1313 ° C

Point d'ébullition : 3273 ° C

Énergie de fusion : 10,05 KJ.mol^{-1}

- **Chlorure de Dysprosium hexahydrate**

La formule moléculaire : $DyCl_3.6H_2O$



Masse molaire : 376.946 g/ mol

État physique : solide

Point de fusion : 1412 ° C

Masse volumique : 8,551 g.cm^{-3}

Couleur : blanc argenté

Masse atomique : 162.500±0.001 u

Point d'ébullition : 2567 ° C

- **Colorant Bleu de méthylène**

Nom : bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine.

Formule : $C_{16}H_{18}N_3SCl$

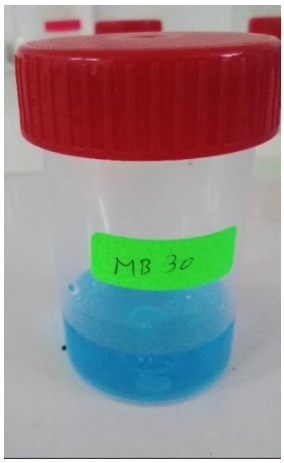
Masse molaire : 319.85 g/ mol

La langueur d'onde : 664 nm

Famille : Colorant cationique

Ph : 5.9

Point de fusion : 180 °C



II.5. Procédure expérimentale

II.5.1. Préparation des substrats

Les propriétés structurales de la couche à déposer sont fortement liées à la nature du substrat. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, un substrat monocristallin de silicium.

II.5.1.1. Choix du substrat de dépôt

Les substrats utilisés sont des substrats de verre de microscope coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant (dimensions : longueur× largeur × épaisseur : 30 mm × 12mm × 1.2 mm).

Les choix des substrats est dicté par : [50,51].

- L'adhésion : la solution doit adhérer au substrat.
- Les propriétés physiques : les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener, par exemple :

- Pour l'étude des propriétés optiques de guidage d'onde il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui du matériau à déposer.
- Le coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ($\alpha_{verre} = 8.5\times 10^{-6}K^{-1}$, $\alpha_{ZnO}=7.2\times 10^{-6}K^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche – substrat, et pour des raisons économiques.

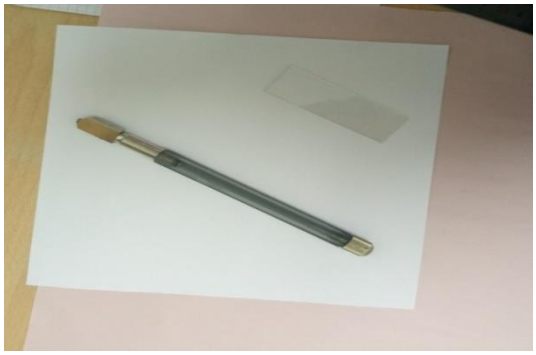


Figure II.3 : Photo comment couper du substrat.

II.5.1.2. Nettoyage des substrats

Auparavant l'opération du dépôt il est nécessaire, comme dans tout traitement de surface, de procéder à la préparation du substrat pour assurer une adhésion adéquate et une bonne uniformité (épaisseur constant) de la couche déposée sur le substrat. Il est nécessaire, de rendre la surface du substrat très propre et exempte d'impuretés car les caractérisations électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface. Les substrats subissent un nettoyage de décontamination des surfaces (graisses, poussières …) Selon les étapes suivantes :

- ❖ Rinçage à l'eau distillée ⟶ (3 min)
- ❖ Rinçage à l'acétone ⟶ (3 min)
- ❖ Rinçage à l'eau distillée ⟶ (3 min)
- ❖ Nettoyage avec l'éthanol ⟶ (3 min)
- ❖ Rinçage à l'eau distillée ⟶ (3 min)
- ❖ Enfin, séchage avec un papier optique.

Figure II.4 : Images qui montre le bain à ultrason de nettoyage et de séchage.

II.5.2. Préparation des solutions

Les différentes étapes de préparation des solutions sont les suivants :

II.5.2.1. Préparation de la solution pure (non dopée)

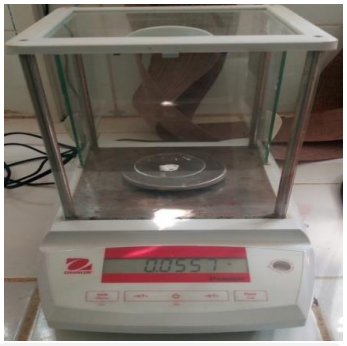
Dans ce travaille ,la solutions a été préparée par l'utilisation .En balance analytique nous prenons la masse de chaque composant avec l'utilisation de la pro pipette pour prendre les valeurs des solutions liquides pour mélange d'acétate de zinc nous avons testé trois alcools (l'éthanol ; méthanol ; bidistillée) et ajouté de barreau magnétique dans un bécher fermé , une agitation magnétique est nécessaire pendant 30 minutes à la température ambiante, pour obtenir une solution homogène Transparente .

II.5.2.2. Préparation des solutions dopées (Al, Co, Gd, Dy)

Pour la préparation des solutions de dopage, nous avons suivi le même procédé que pour la préparation de la solution pure. Dans ces cas l'acétate de zinc et l'acétate d'Aluminium $\left[Al(C_2H_3O_2)_2.2H_2O\right]$ comme un précurseur du dopant d'aluminium ou nitrate de Cobalt hexahydrate $\left(Co(NO_3)_2.6H_2O\right)$ pour le dopage par le cobalt ou chlorure de gadolinium hexahydrate $\left[Gd(Cl_3.6H_2O)\right]$ et chlorure de Dysprosium hexahydrate $\left[Dy(Cl_3.6H_2O)\right]$ Comme ces éléments dopées de ZnO avec le même pourcentage (5%).

II .5.2.3. Préparation de la solution dopée (Gd)

Pour la préparation de la solution dopée par (Gd), nous avons suivi le même procédé que pour la préparation de la solution pure ajouter trois gouttes d'acide nitrique (HNO_3) avec une continuation de l'agitation magnétique qui est nécessaire, de 10 minutes avec différentes concentrations et pourcentages de solution.



Balance

Les solutions

Solution sous l'agitation magnétique

Figure II.5 : Schéma du montage expérimental de préparation de solutions.

- **Pour le ZnO non dopé :**

- 0.55 g d'acétate de zinc $\left[Zn(C_2H_3O_2)_2.2H_2O\right](M = 219.50 g/mol)$

-5 ml de méthanol (CH_3OH) (pureté 99.5 %),

-7.5 ml d'éthanol (C_2H_3OH) (pureté 99.5 %),

-12.5 ml d'eau distillée (résistivité= 18.2 M Ω cm).

Série de couches minces de ZnO dopés par différents éléments ;

$\left[(ZnO_{1-X}Al_XO),(ZnO_{1-X}CO_XO),(ZnO_{1-X}Gd_XO),(ZnO_{1-X}Dy_XO)\right]$ avec : x = 5 %

5 ml de méthanol (CH_3OH) (pureté 99.5 %), 7.5 ml d'éthanol (C_2H_5OH) (pureté 99.5%).

10.5 ml d'eau distillée (résistivité =18.2 MΩcm), avec différents oxydes.

- **Pour la couche** $Zn_{0.95}Al_{0.05}O$ **:**

- 0.52 g d'acétate de zinc $\left[Zn(C_2H_3O_2)_2.2H_2O\right]$(M=219.50 g/ mol),

- 0.027 g d'acétate d'aluminium $\left[Al(C_2H_3O_2)_2.2H_2O\right]$ (M = 181.1 g/mol).

- **Pour la couche** $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ **:**

-0.52 g d'acétate de zinc $\left[Zn(C_2H_3O_2)_2.2H_2O\right]$ (pureté 99.9%),
-0.027 g de nitrate de cobalt hexahydrate $\left[CO(NO_3)_2.6H_2O\right]$ (M= 291.04 g /mol).

- **Pour la couche** $Zn_{0.95}Gd_{0.05}O$ **:**

-0.52 g d'acétate de zinc $\left[Zn(C_2H_3O_2)_2.2H_2O\right]$ (pureté 99.9 %),
-0.027 g de chlorure de gadolinium (III) hexahydrate $\left[GdCl_2.6H_2O\right]$ (M= 371.69 g/mol).

- **Pour la couche** $Zn_{0.95}Dy_{0.05}O$ **:**

-0.52 g d'acétate de zinc $\left[Zn(C_2H_3O_2)_2.2H_2O\right]$ (pureté 99.9%),

-0.027 g de dysprosium hexahydrate $\left[Dy(Cl_2).6H_2O\right]$ M= 376.946 g/mol).

Série de couche mince de ZnO dopés gadolinium $\left\{Zn_{1-X}GdO(X=1\%,2\%,3\%,4\%)\right\}$ **:**

5 ml de méthanol $\left(CH_3OH\right)$ (pureté 99.5 %), 10 ml d'éthanol $\left(C_2H_5OH\right)$ (pureté 99.5 %). 10 ml d'eau distillée (résistivité =18.2 MΩcm), avec les différentes concentrations de gadolinium.

- **Pour la couche** $Zn_{0.99}Gd_{0.01}O$ **:**

-0.5445 g d'acétate de zinc $\left[Zn(CH_3COO)_2.2H_2O\right]$ (M = 219.50 g/ mol),
-0.0055 g de chlorure de gadolinium (III) hexahydrate $\left[GdCl_3.6H_2O\right]$ (M= 371.69 g/mol).

- **Pour la couche** $Zn_{0.98}Gd_{0.02}O$ **:**

-0.539 g d'acétate de zinc $\left[Zn(CH_3COO)_2.2H_2O\right]$ (pureté 99.9 %),

-0.011 g de chlorure de gadolinium (III) hexahydrate $\left[GdCl_3.6H_2O\right]$ (pureté 99.9%).

- **Pour la couche** $Zn_{0.97}Gd_{0.03}O$ **:**

-0.5335 g d'acétate de zinc $\left[Zn(CH_3COO)_2.2H_2O\right]$ (pureté 99.9%),

-0.0165 g de chlorure de gadolinium (III) hexahydrate $\left[GdCl_3.6H_2O\right]$ (pureté 99.9%).

- **Pour la couche** $Zn_{0.96}Gd_{0.04}O$ **:**

  -0.528 g d'acétate de zinc $\left[Zn(CH_3COO)_2.2H_2O\right]$ (pureté 99.9%),

  -0.022 g de chlorure de gadolinium (III) hexahydrate $\left[GdCl_3.6H_2O\right]$ (pureté 99.9%).

II.5.3. Dépôt et application photo catalytique des couches

II.5.3.1. Dépôt

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes :

On place les substrats au-dessus d'un porte substrat et pour éviter le choc thermique des substrats le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisie pour les dépôts (350 °C - 450 °C). Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chouffé qui provoque, par pneumatique, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince. Enfin du processus de dépôt on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au-dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser les verres, ensuite on récupère nos échantillons

Figure II.6 : Photo qui montre la position de substrat.

II.5.3.2. Procédure expérimentale la photocatalyse

Le processus de photocatalyse vient immédiatement après le refroidissement de nos échantillons qui sont dopées par gadolinium avec une concentration différente et divisés en quatre morceaux et mis dans un bécher avec l'ajout de bleu de méthylène et barreau, et laisser à chaque fois une demi –heure, à l'aide de la pro pipette, nous mettons du bleu de méthylène dans le tube de quartz transparent aux rayons ultraviolets il sert comme une enveloppe à la lampe UV. Et le laissons dans spectrophotomètre pendant la Dégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse.

Figure II.7 : Photo qui montré la position de bleu méthylène.

II.6. Méthodes de caractérisation

Comme il est connu, que les techniques de caractérisation des couches minces sont très nombreuses, le but de ce travail est l'étude des propriétés structurales et optiques des couches ZnO déposés sur des substrats en verre, par spray pneumatique. C'est dans ces buts que ces couches, les diverses techniques d'analyse que nous avons utilisées sont :

- La diffraction de rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale.
- La spectrophotométrie UV-Visible pour la caractérisation optique.

II.6.1. Caractérisation structurales

Cette étude faite par la diffraction des rayons X a pour but de préciser la structure et les directions de croissance cristallographiques des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état des contraintes dans les dépôts.

II.6.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est l'outil le plus utilise pour l'analyse structurale des couches minces. Elle peut être utilisée pour caractériser le degré d'organisation et les phases présentes dans le matériau en couches minces, en massifs ou en poudre. Elle permet d'identifier facilement les phases cristallisées présentes par comparaison avec des bases de données. Aussi elle permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau. L'appareil utilise est de conception Bragg – Brentano de marque Philips [52].

II.6.1.2. Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui produit lorsqu'il interagit avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépende donc de la structure cristallographique. Lorsqu'un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser, il interagi avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon présente une structure cristalline il y a peut -être un phénomène de diffraction comme il est illustré à la figure II.8.

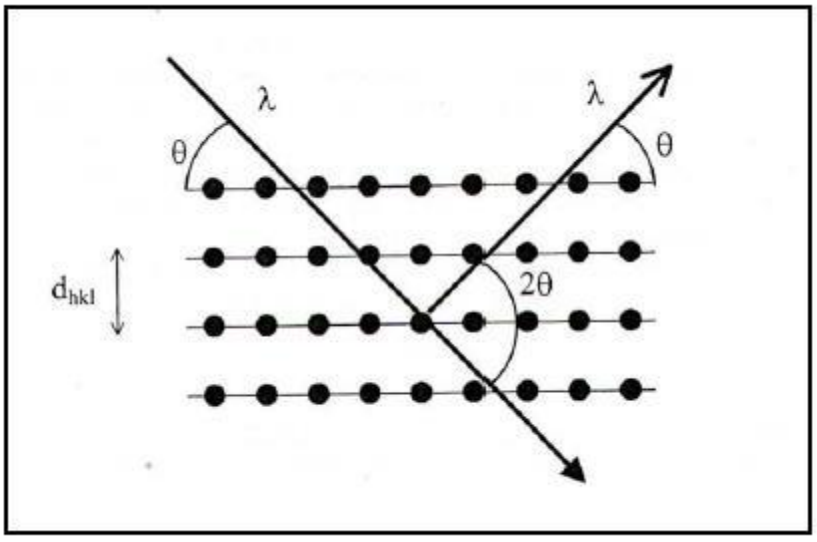


Figure II.8 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

La surface de l'échantillon est irradiée avec un faisceau de rayons X a un angle de 2θ avec le faisceau incident , un détecteur de RX reçoit une partie du faisceau diffracté et mesure son intensité qui doit être envoyée à un ordinateur qui va traiter les données et nous donne un diffractogramme seuls les plans réticulaires parallèles a la surface de l'échantillon diffractent en certaines directions suivant la loi de Bragg [53].

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (I.1)$$

d_{hkl} : Distance interréticulaire séparant les plans de même famille (h k l).

λ : longueur d'onde de rayonnement X incident (λ =1.541 A°)

n : l'ordre de réflexion dans la famille des plans parallèles (h k l) .

θ : L'ongle de diffraction.

C'est sur ce spectre de diffraction, propre au ZnO, que nous nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons de ZnO.

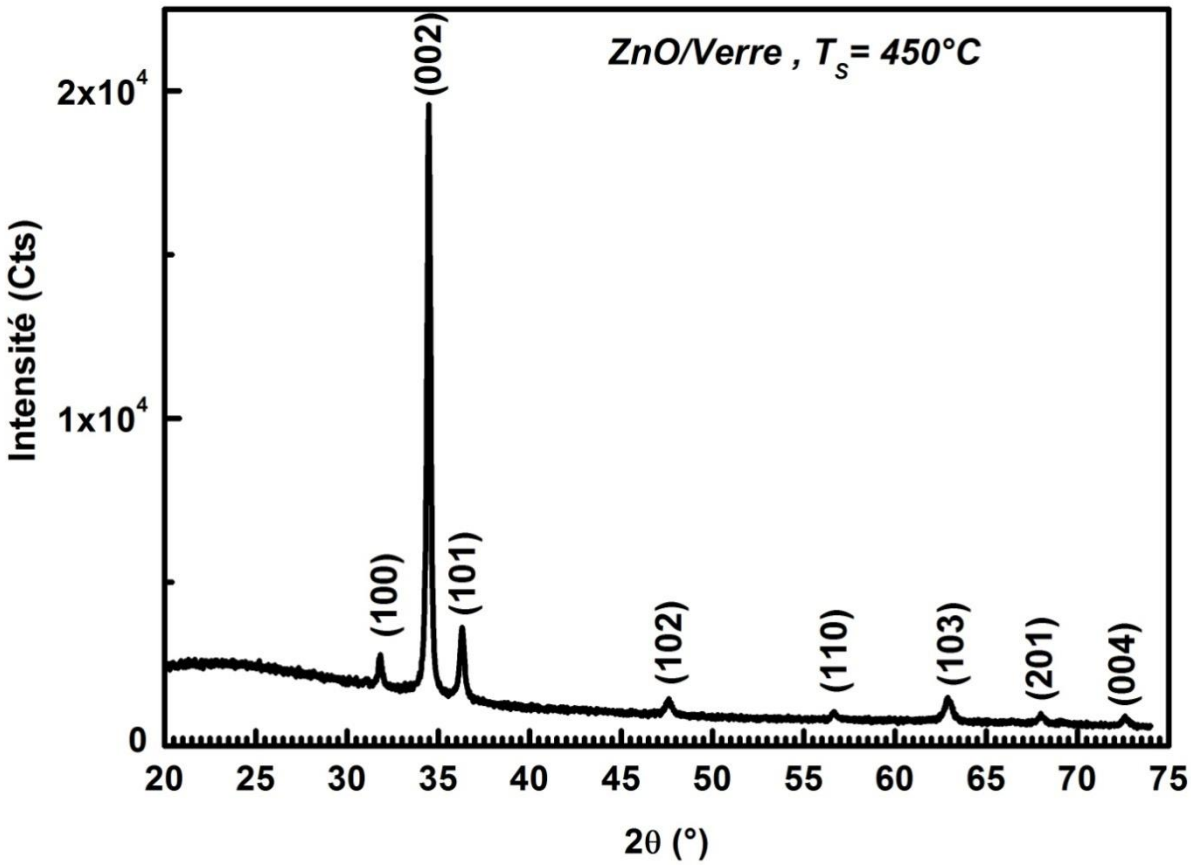


Figure II.9 : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) d'une couche mince de ZnO.

36-1451 Wavelength= 1.5418

ZnO

Zinc Oxide

Zincite, syn

Rad.: CuKa1 λ: 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.

Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/Icor.:

Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)

Sys.: Hexagonal S.G.: $P6_3mc$ (186)

a: 3.24982(9) b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021

α: β: γ: Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 5.675 Dm: SS/FOM: F_{27} = 131(.0071 , 29)

ωα: ηαβ: 2.013 εγ: 2.029 Sign: + 2V:

Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 504

Color: Colorless

Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $\sigma(I_{obs})$= ±0.01. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white.PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.

2θ	Int	h	k	l
31.796	57	1	0	0
34.451	44	0	0	2
36.283	100	1	0	1
47.560	23	1	0	2
56.653	32	1	1	0
62.921	29	1	0	3
66.441	4	2	0	0
68.025	23	1	1	2
69.164	11	2	0	1
72.630	2	0	0	4
77.028	4	2	0	2
81.450	1	1	0	4
89.699	7	2	0	3
92.881	3	2	1	0
95.405	6	2	1	1
98.720	4	1	1	4
103.062	2	2	1	2
104.253	5	1	0	5
107.556	1	2	0	4
110.525	3	3	0	0
116.428	8	2	1	3
121.737	4	3	0	2
125.367	1	0	0	6
134.150	3	2	0	5
136.752	1	1	0	6
138.758	2	2	1	4
143.195	3	2	2	0

Figure II.10 : Fiche JCPDS de ZnO N° 36-1451.

II.6.1.3. Détermination des propriétés structurales

Il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites. Plusieurs paramètres peuvent affecter de manière considérable la largeur des pics de diffraction. La contrainte est l'un de ces paramètres.

II.6.1.3.1. Détermination de la taille des grains

Dans un premier temps, il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer

Donnée par la relation [54] :

$$D = \frac{(0.9.\lambda)}{\beta.\cos\theta} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (II.2)$$

D : est la taille moyenne des grains ([D] = nm).

$\beta 6$: est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ

θ : est l'angle de diffraction en degrés.

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

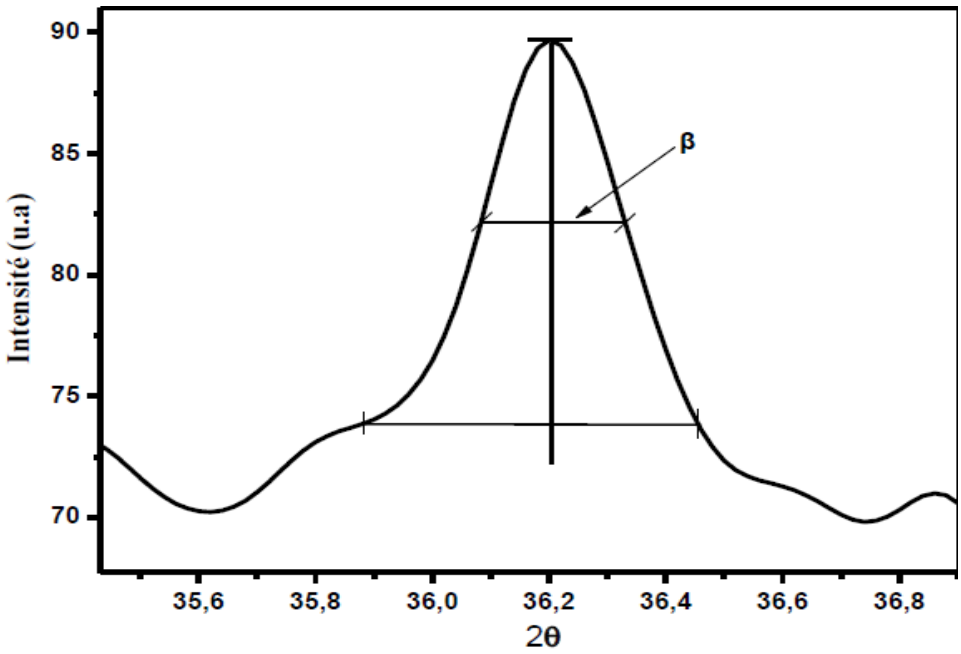


Figure II.11: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

II.6.1.3.2. Détermination des contraintes

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interréticulaire d, et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections [55].

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogramme par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S. l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h,k,l) et une distance d par la formule de Bragg . Or nous savons que une maille, il existe une relation reliant les plans (h,k,l) et la distance inter réticulaire d'intervenir les paramètres de maille de l'échantillon.

Dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression est donnée sous la forme suivante [4] :

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

a et cétant les paramètres de maille.

De cette formule, on peut déterminer le paramètre c en prenant dans la mesure du possible les plans pour lesquels h=k=0, l=2.

La mesure des paramètres de maille donnera une indication sur l'état de contraintes des couches déposées si les comparaisons aux valeurs théorique C_0 =5.205 à paramètre de maille de ZnO.

Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [4] :

$$\sigma = (2c_{33} - \frac{(c_{11} + c_{12})c_{33}^{\ couche}}{c_{33}})e_{zz} \text{.....} (II.4)$$

Avec : $c_{33}^{\ couche} = \frac{0.99 c_{33}^{\ cristal}}{(1-e_{zz})^4}$ e $e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0}$

Ou C_{ij} les constantes élastiques de ZnO données par les valeurs suivantes :

C_{11}=209.7 GPa, C_{12}=121.1 GPa, C_{13}=105.1 GPa, C_{33}=210.9 GPa

II.6.2. Caractérisation morphologique

II.6.2.1. Microscopie électronique à balayage

C'est une technique de microscope électronique à balayage capable de produire d'images en haute résolution de la surface d'un échantillon. La morphologie des couches minces a été observée avec un microscopique électronique à balayage (MEB). L'échantillon est soumis à un bombardement d'électrons émis par un canon dans une colonne maintenue sous vide. Ces électrons dits « primaires » sont focalisés sur la surface de l'échantillon. L'interaction électron –matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X.

II.6.3. Caractérisation optique

❖ **Mesure de la transmittance**

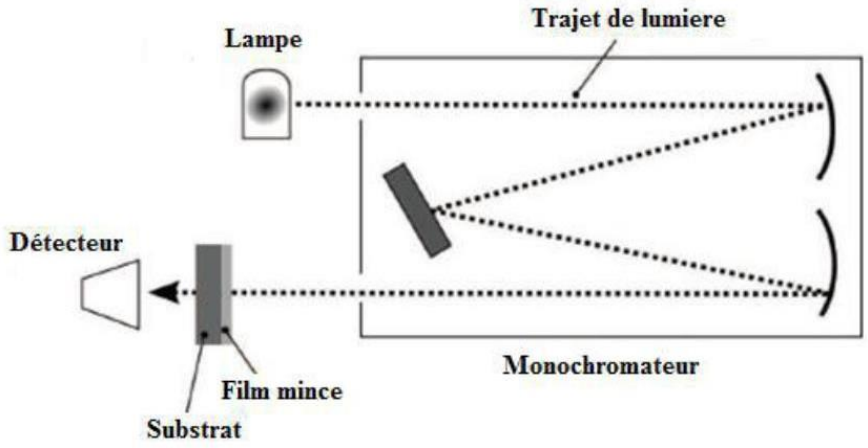
Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètre. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques.

On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

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

II.6.3.1. La spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux dont le principe de fonctionnement est représenté sur la (figureII-12), par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance $T = \frac{I}{I_0}$ en (%), en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible (200 -1100 nm) (voir la figure II-13).



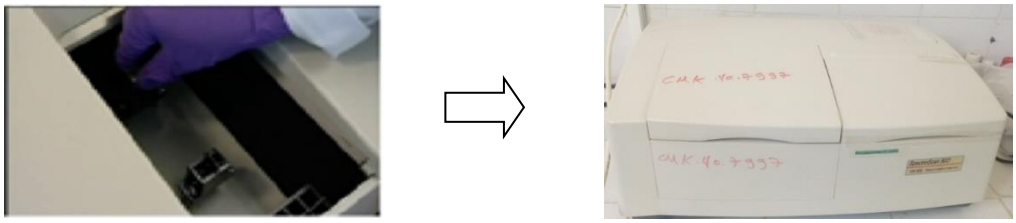


Figure II.12 : Représentation schématique du spectrophotomètre [56].

Figure II.13 : Les photos relatives au spectrophotomètre UV-Visible.

II.6.3.2. Coefficient d'absorption

Les spectres obtenus donnent la de variation de la transmittance en pourcentage % en fonction de la longueur d'onde (nm).

Dans le domaine spectral ou la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche (d) , on peut déterminer le coefficient d'absorption (α) on fonction de la longueur d'onde par la loi de Beer-Lambert [57] **:**

$$T = e^{-\alpha d} \text{.....} (II.5)$$

Si on exprime la transmittance T, en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T}$$

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission mesurée.

II.6.3.3. Détermination du gap optique

La dépendance entre l'énergie du photon et le coefficient d'absorption optique (**α**) pour les transitions directes est exprimée par la relation de Tauc suivante :

$$\alpha(h\upsilon) = A\left(h\upsilon - E_g\right)^{\frac{1}{2}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (II.7)$$

L'énergie d'un photon :

$$E = h\upsilon \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (II.8)$$

Avec : $\upsilon = \frac{c}{\lambda}$

Alors : $E = \frac{hc}{\lambda} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (II.9)$

A est une constante

E_g est le gap optique en (J. $photon^{-1}$).

C la vitesse de la lumière ($2{,}998.10^{8}$ m. s^{-1}).

h la constante de Planck ($6{,}626.10^{-34}$ J. s. $photon^{-1}$).

λ la longueur d'onde (m).

$h\upsilon$ est l'énergie d'un photon.

υ la fréquence de la radiation (s^{-1}).

II.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la procédure expérimentale lors de la préparation des couches minces avec notre intérêt pour la caractérisation structurale de ZnO dopé et non dopé, en plus d'expliquer le principe de fonctionnement de chaque méthode et les conditions de travail que nous avons utilisées pour analyser nos échantillons.

Chapitre III

Résultats et discussion

« Qui va lentement va surement »

III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la discussion en détail des résultats expérimentaux obtenus après une caractérisation des couches minces de ZnO développée par la technique de spray pneumatique. Enfin nous avons testé ZnO : Gd pour la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sous rayonnement UV.

III.2. Partie 01 : Propriétés des couches minces de ZnO

III.2.1. Propriétés structurales

III.2.1.1. Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est l'un des moyens particuliers, qui est utilisée pour la caractérisation structurale des solides cristallins. La figure III.1. Représente le diagramme de DRX d'une couche mince de ZnO non dopé. On observe d'après le spectre que le ZnO est bien cristallisé. Ainsi que les différents pics de diffraction correspondent aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (201), (004) de structure hexagonale wurtzite de ZnO poly cristallin et d'une orientation préférentielle suivant le plan (002) qui est parallèle à l'axe c. En revanche le pic relatif à l'orientation (002) observé autour de 34.5° (carde. JCPDS N°36-1451, Figure II.12).

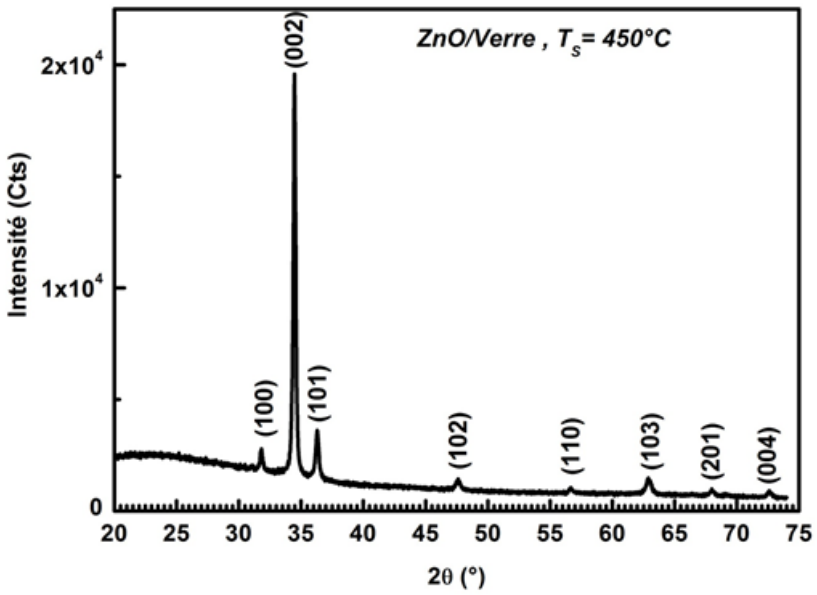


Figure III.1: Diffractogramme d'une couche mince de ZnO non dopée.

III .2.1.2. Paramètres de maille

Les paramètres de maille désignent la dimension d'une maille élémentaire. Dans le cas d'une structure hexagonale telle que le ZnO, on s'intéresse à deux paramètres a et c (Figure I.5). Les paramètres de maille (a et c) des couches minces sont calculé en utilisant la formule suivante :

$$\sin^2\theta = \lambda^2 / 4[4/3(h^2+hk+k^2)/a^2 + l^2/c^2] \text{.....} (III.1)$$

Où θ est l'angle de diffraction λ est la longueur d'onde du rayonnement incidente Cu-Ka ($\lambda = 1.5406$ Å) et h, k et l sont les indices de Miller.

De cette formule. On peut déterminer les deux paramètres en prenant les positions de deux pics (100) et (002). On trouve :

$$a = \lambda / \sqrt{3}\sin\theta_{100} \text{.....} (III.2)$$

$$c = \lambda / \sin\theta_{200} \text{.....} (III.3)$$

Avec un calcul basé sur le diagramme de DRX, nous avons trouvé les valeurs suivantes des paramètres de maille de ZnO pur :

a= 3.2497 Å et c = 5.2042 Å

III.2.2. Propriétés morphologiques de ZnO

La figure III.2 montre une image MEB de la couche mince de ZnO pur après dépôt.

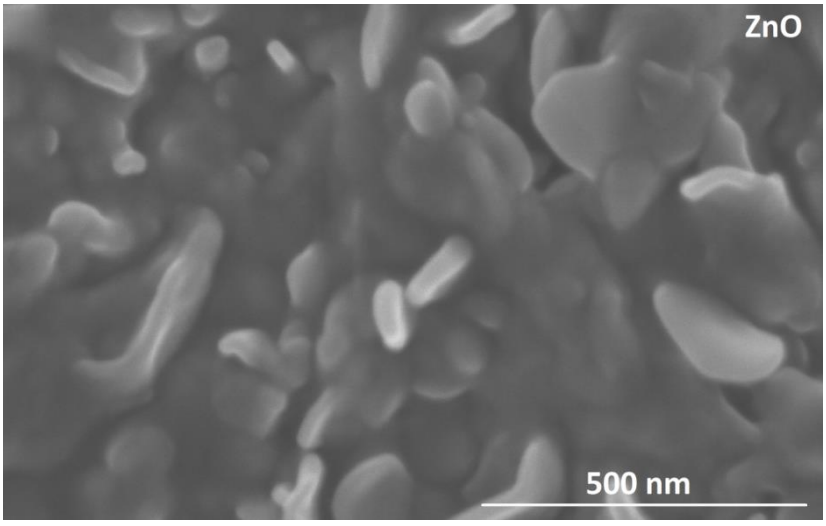


Figure III.2 : Micrographie MEB d'un film de ZnO non dopé.

En utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB), nous pouvons observer les particules de ZnO sous forme de tiges, et dans un second temps, des superstructures (appelées aussi Flower en anglais) de ZnO. L'échelle de l'image est de 500 nm, ce qui permet de noter que la taille des grains est estimée en dessous de cette valeur et d'être nanométriques.

III.2.3. Propriétés optiques

La figure III.3 représente des spectres typiques de la transmittance des couches minces de ZnO élaborées dopées par les différents éléments (Al, Co, Gd et Dy) avec le même pourcentage (5%) dans l'intervalle de longueur d'onde 200 – 1100 *nm.*

III.2.3.1. Transmittance

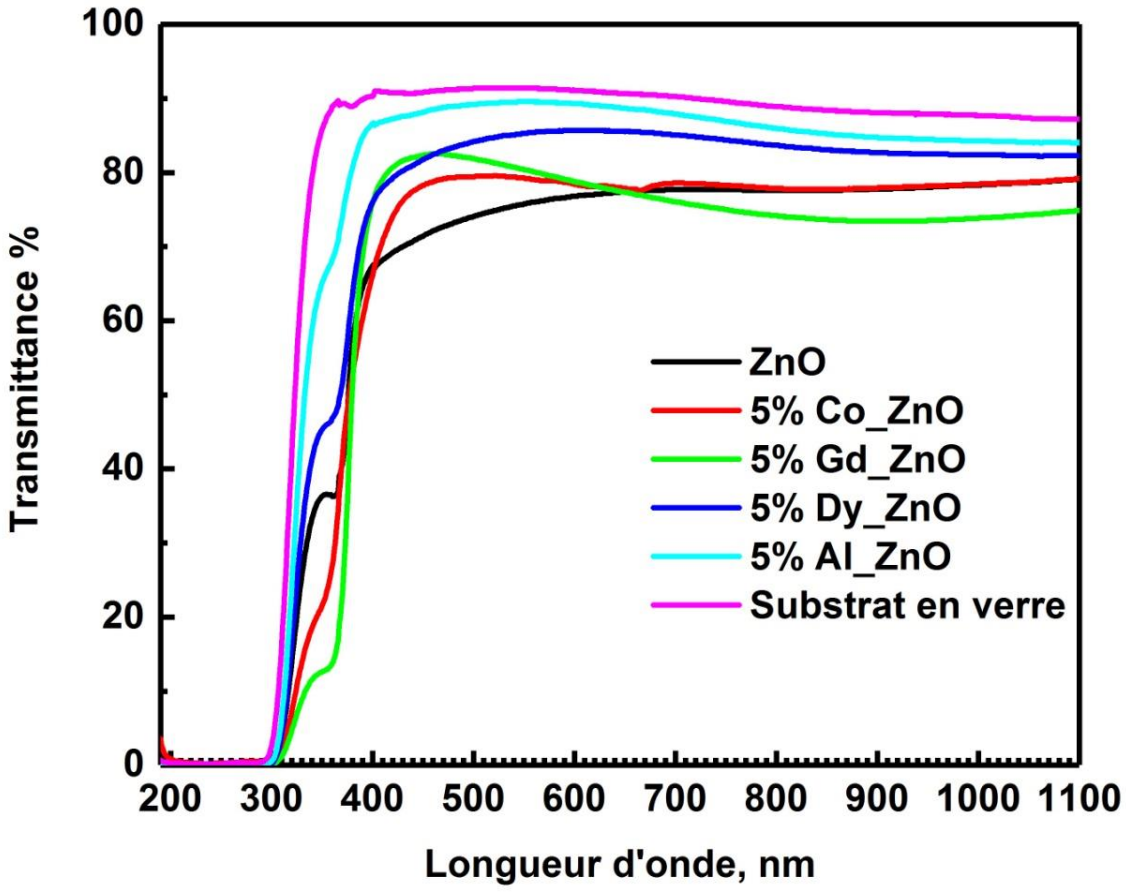


Figure III.3 : Variation de la transmittance des films en fonction de la longueur d'onde pour différentes des oxydes de ZnO pur et dopés.

- **Rayons ioniques**

Ion	Zn^{2+}	Al^{3+}	Co^{2+}	*Gd*	*Dy*
R (nm)	0.074	0.051	0.072	0.094	0.091

Tableau III.1 : L'ion et rayons ioniques.

L'utilisation des couches du ZnO comme conducteur d'électrons dans les cellules solaires demande des couches minces ayant une grande transparence optique. Pour cette raison les spectres de transmissions des différentes couches du ZnO sont effectués dans la gamme des longueurs d'onde du visible. Les spectres de la transmission pour les couches minces élaborées sur les substrats en verre sont obtenus pour une température ambiante dans la longueur d'onde (200 nm-1100 nm).

A partir de la figure III.3, on constate que l'allure générale des spectres se ressemble et on distingue deux domaines distincts de transmission selon la longueur d'onde : on remarque la longueur d'onde entre l'intervalle 200-300 nm, la faible transmittance observée est due au processus d'absorption à travers les vides qui se trouvent dans les couches.

Pour le ZnO pur : entre 300-665 nm, on remarque une augmentation de la transmission à la valeur (78%) avec sa stabilité dans l'intervalle 665-1100 nm.

- Une région de forte transparence située entre 300 et 1100 nm, la valeur de la transmission est l'ordre de 70 à 88 %.
- Entre 300-400 nm, on remarque une augmentation de transmission d'ion (Zn^{2+}, Al^{3+}, Dy) ou elle est supérieure à 85% dans le rapport (Al), cette augmentation est plus importante que dans les cas du dopage d'ions (Co^{2+}, Gd) ou pour (Gd) elle est égale à 70%. Nous concluons que les ions (Zn^{2+}, Al^{3+}, Dy) de petits rayons ioniques entrainent une augmentation de gap optique par contre les ions (Co^{2+}, Gd) de grands rayons ioniques avec engendrent une diminution de gap optique.
- Entre 400-1100 nm, on remarque presque la stabilité de la transmittance des oxydes.

III.2.3.2. Transmittance de ZnO dopé Gd

La variation de la transmittance des films de ZnO dopées (Gd) par différentes pourcentage en fonction de la longueur d'onde dans l'intervalle de 200-1100 nm.

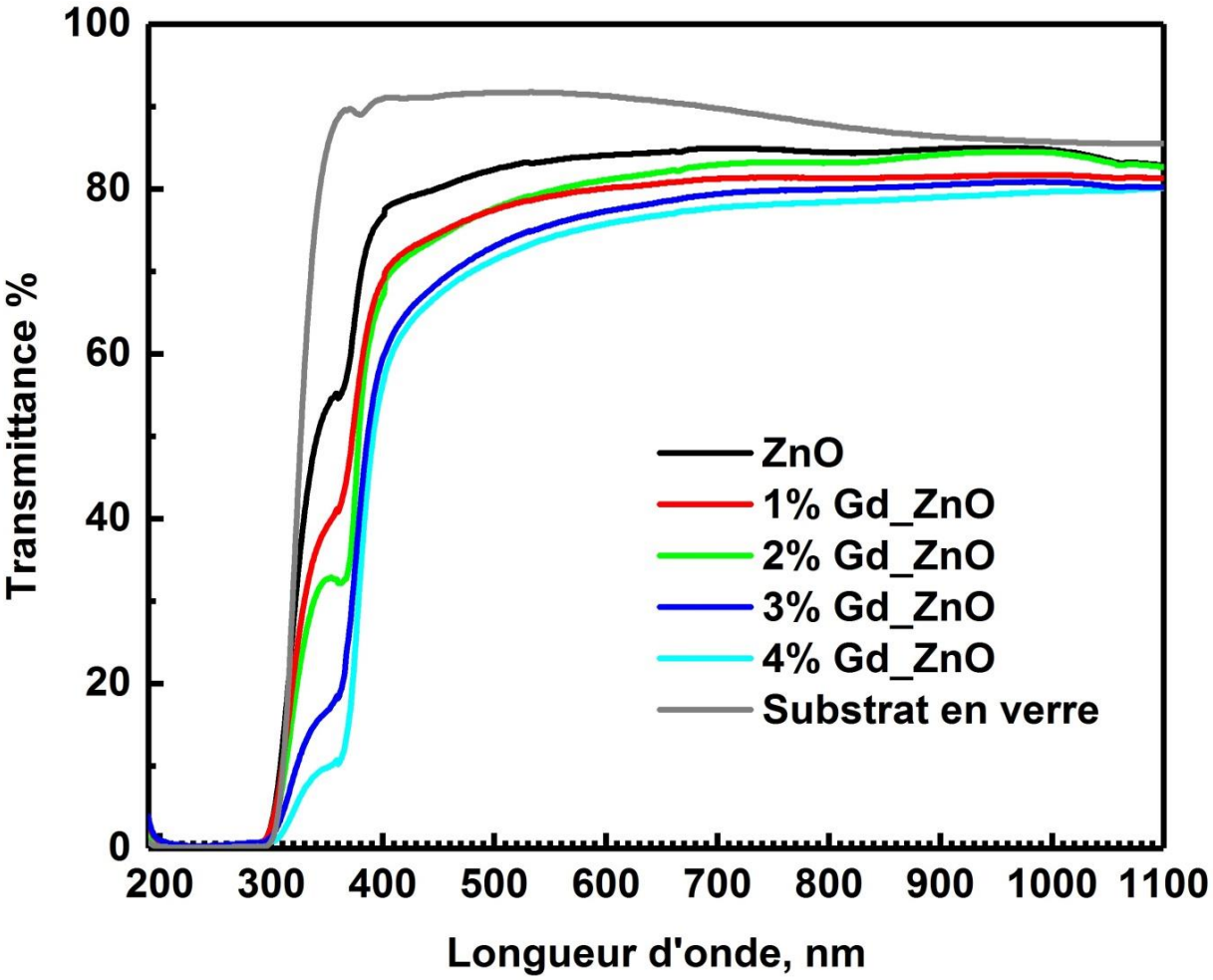


Figure III.4 : Spectres de transmission des couches minces de ZnO dopées par Gd à 1%, 2%, 3%, 4% recuites à 450 °C**.**

La figure III.4 représente les spectres de transmission des couches minces de ZnO dopées Gd pour quatre différents pourcentages (1%, 2%, 3%, 4%) recuites à 450°C Pour le ZnO pur : entre 300 nm et 400 nm, on remarque une augmentation de la transmission, entre 400 nm et 1050 nm ; une légère augmentation approximativement stable, ensuite à partir de 1050 nm il y a une légère diminution de la transmission, La transmission maximale est (85%). Tous les films représentent une transmission supérieure à 75% dans la région du visible. L'augmentation du dopage fait augmenter la transmission jusqu'à 85% (pour le 2%). Les films dopés à 2% représentent l'absorption la plus grande dans le vert.

Le ZnO : Gd (4%) représente la plus faible transmission (entre 60% et 75%), la transmission pour le ZnO : Gd (1%) est légèrement supérieure à celle du ZnO : Gd (3%).

III.2.3.3. Gap optique

La figure III.5**.** Montre la variation de l'énergie du gap optique des couches ZnO et Gd en fonction du taux de dopage en Gd (masse).

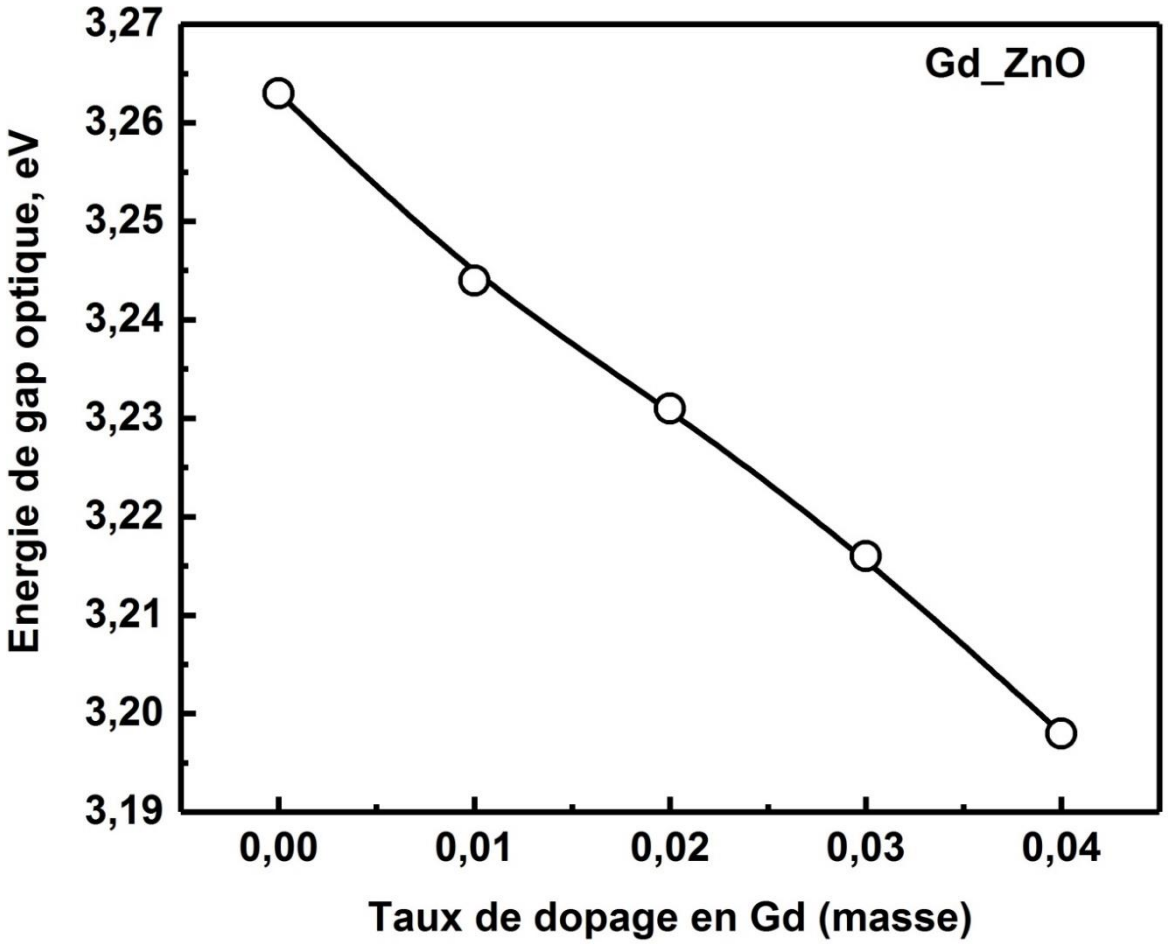


Figure III.5 : Variation du gap optique en fonction du taux de dopage en Gd (masse) de ZnO dopé par *Gd*.

Sur figure III.5, nous avons rapporté la variation de l'énergie du gap optique des films *ZnO* en fonction de taux de dopage en *Gd* (masse), il se présente sous la forme d'une fonction de parallaxe décroissante. A partir de cette figure, on remarque une diminution du gap optique de valeur 3.265 *eV* à 3.195 *eV* . Nous concluons donc qu'il existe une relation positive avec une augmentation de masse (*Gd*) et la décroissance de l'énergie de gap optique.

III.3. Partie 02 : Dégradation photocatalytique

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

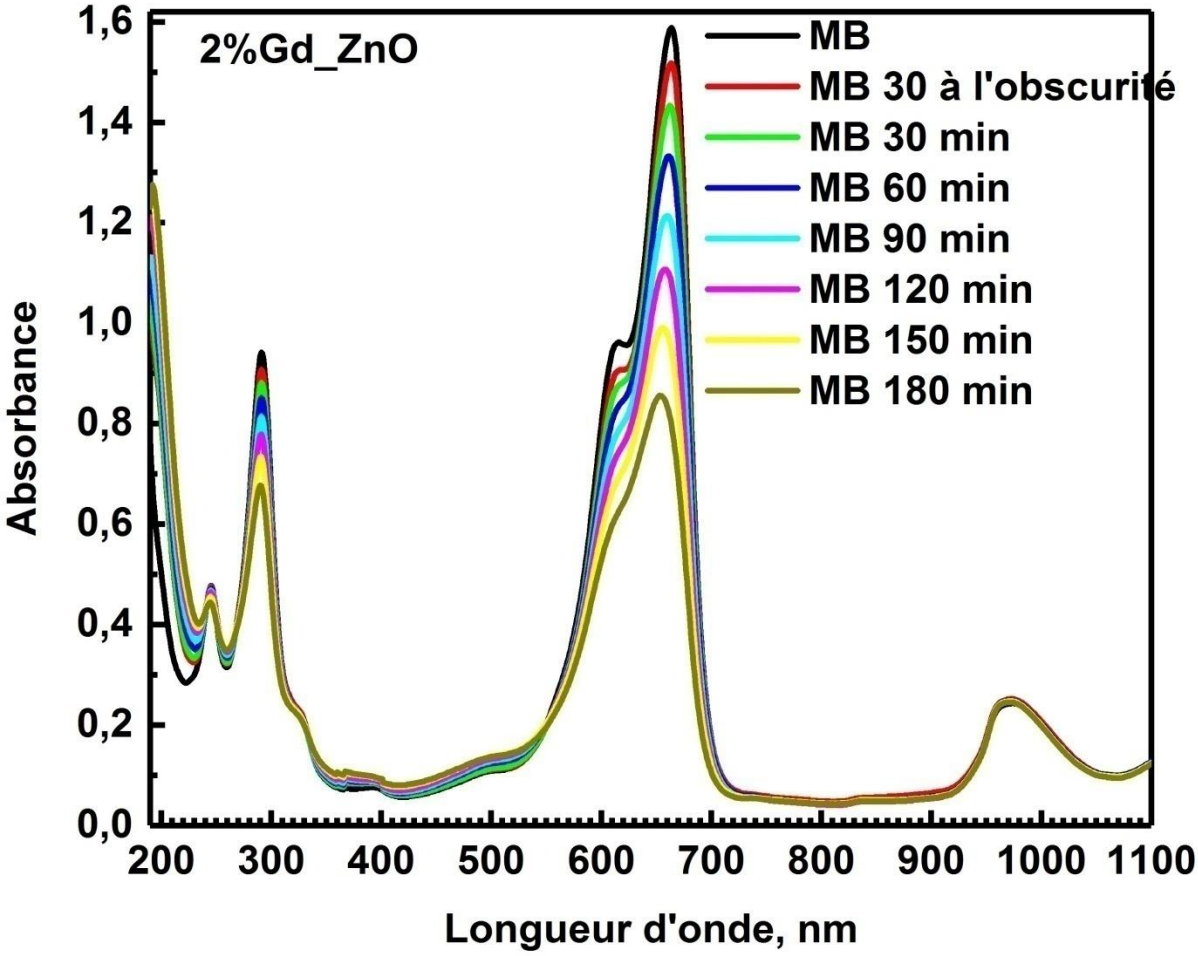


Figure III.6 : Evolution des spectres d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en présence de ZnO : Gd (2%).

L'évolution des spectres d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en présence du catalyseur ZnO dopé Gd (2%) est représentée sur la figure (III.6).

On remarque que l'intensité des deux pics à 650 nm et 300 nm et le taux d'absorption dans les premiers pics est de 1.6% et les seconds pics de 0.9% caractérisant le bleu de méthylène diminuer en le mettant dans l'obscurité et sous UV avec une augmentation du temps d'irradiation. Elle s'annule après 180 min. L'efficacité du processus photocatalytique de dégradation est due à la fois à la nature des charges de surface portées par ZnO : Gd (2%), à l'état ionique des molécules de colorants et à l'adsorption du colorant qui est le bleu de méthylène.

- Evolution du spectre UV-visible en fonction de la longueur d'onde dans l'intervalle 500 nm -750 nm après du temps 180 min.

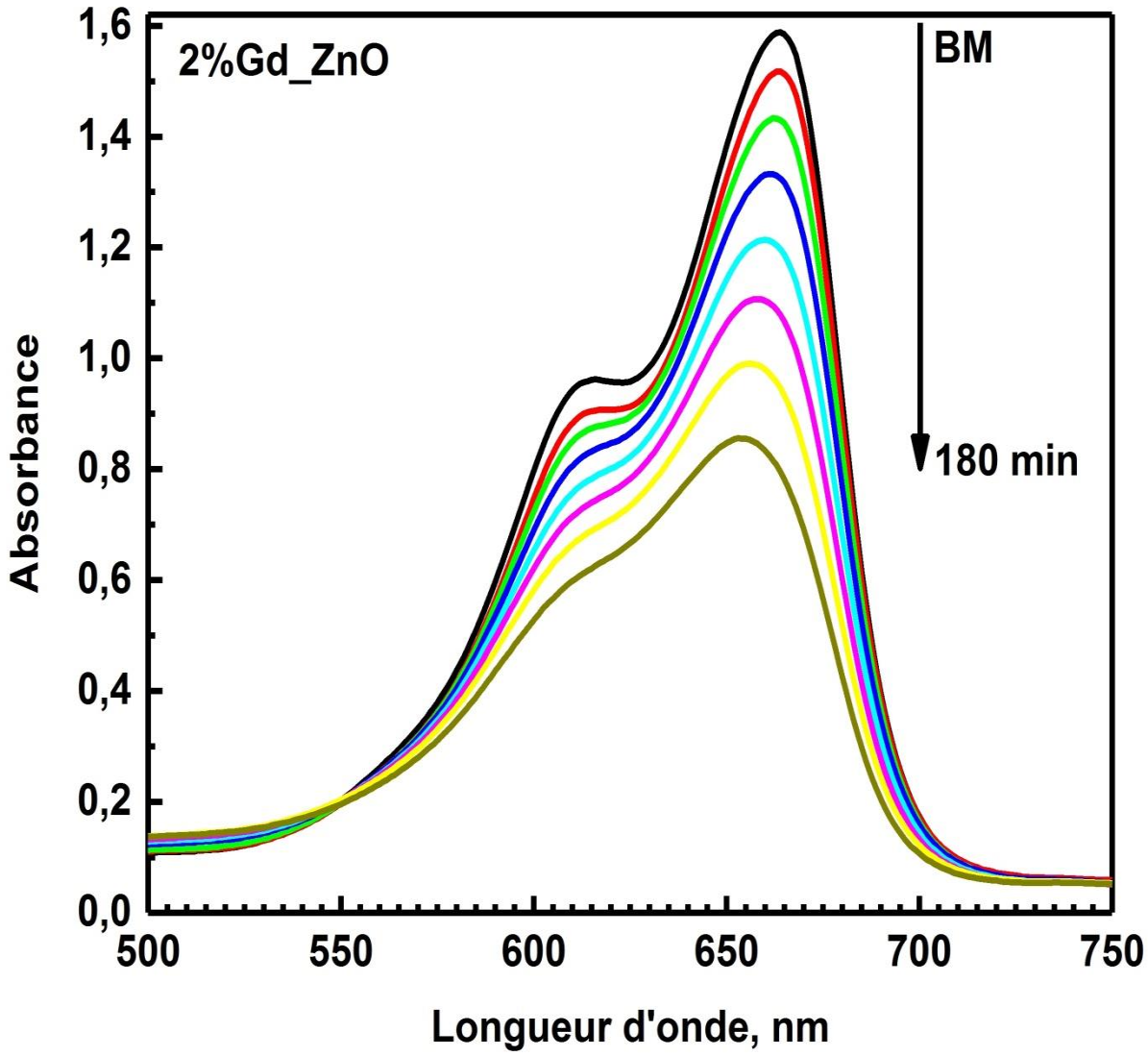


Figure III.7 : Evolution de spectres d'absorption UV-visible en fonction du temps 180 min représente ZnO : Gd (2%).

La photocatalyse de ZnO : Gd (2%) a été réalisée à un PH idéal ou entre l'intervalle 500 nm-750 nm : nous observons une diminution du bleu méthylène à zéro en temps de 180 min et de cette observation nous concluons que le bleu de méthylène se décompose efficacement photocatalyse sous lumière visible après 180 min rayons directs du soleil et correspond à la dégradation la plus rapide. Pour le bleu de méthylène.

Avant **Après**

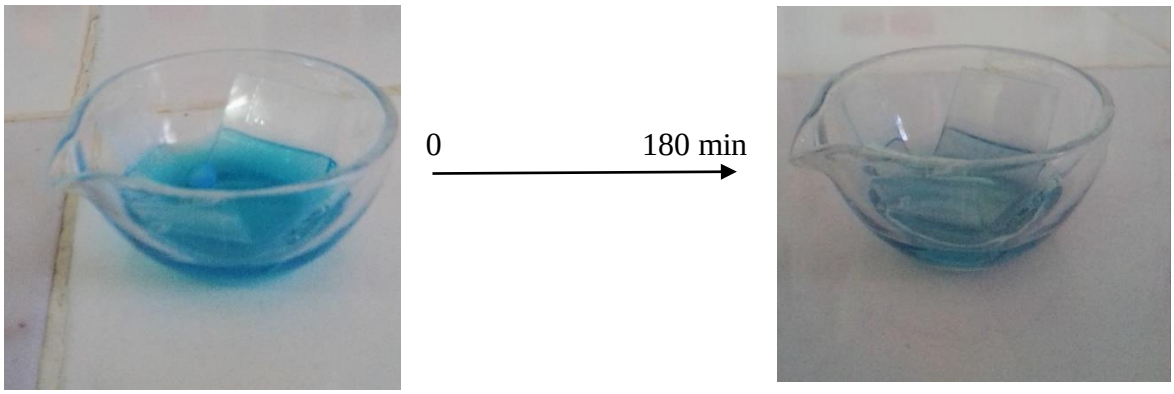


Figure III.8 : La solution du bleu de méthylène avant et après dégradation par photocatalyse visible de ZnO : Gd (2%).

III.4. Conclusion

Nous avons déposé avec succès des couches minces de ZnO non dopé et dopés (Al, Co, Gd, Dy) de même pourcentage 5% et ZnO : Gd avec différents pourcentages (1%, 2%, 3% et 4%) sur des substrats en verre par la méthode Spray pneumatique, pour la dégradation de bleu méthylène nous avons choisi le dopage de ZnO : Gd (2%), l'effet de dopage sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des films a été étudié. L'analyse par DRX et MEB et mesures optique par transmittance UV-Vis de ZnO pur ont confirmé que nos films présentent des propriétés de semi-conducteur transparent à la lumière visible. De plus, il y a une diminution de gap optique pour ZnO : Gd (2%).

Conclusion générale

Les derniers mètres sont toujours les plus difficiles »

Conclusion générale

Ce mémoire est basé sur l'élaboration et la caractérisation des films minces de ZnO pur et dopés. Au cours de ces travaux :

Des couches d'oxyde de zinc ont été préparées par le technique spray pneumatique sur des feuilles de verre afin d'améliorer la qualité de ces lames en suivant et en respectant les conditions expérimentales (température 450 °C, la pression 1.5 atm, temps de dépôt 1h et concentration de la solution) sur les propriétés physiques. Pour améliorer les propriétés des couches transparentes, nous avons choisis le dopage de l'oxyde de zinc avec quatre oxydes différents (Al, Co, Gd, Dy) avec un pourcentage de 5%. A partir des différents taux de dopage en Gd, nous avons conclu que ZnO : Gd (2%) est le plus conducteur, ces diapositives ont été analysées avec plusieurs techniques (DRX), (MEB) et l'UV-Visible de là, nous concluons ce qui suit :

- L'analyse par DRX a confirmé que les couches minces ZnO déposées ont une structure hexagonale Wurtzite avec une orientation préférentielle (002) suivant l'axe c.
- Par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une couche mince de ZnO pur, la morphologie est en forme de nano-tige.
- L'analyse optique des couches de ZnO a révélé que ces derniers ont une transmittance élevées dans le visible qui varie entre 70% et 85%.
- Propriétés optiques : Mesure de la transmittance et l'absorption optique de ZnO : Gd élevées dans le visible qui varie entre 70% et 80%.
- La diminution du gap optique de la valeur 3.265 eV à la valeur 3.195 eV.
- La dégradation de bleu de méthylène dans le temps de 180 min

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que le spray pneumatique est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces de ZnO de bonne qualité cristalline.

Références bibliographiques

[1] : M. Maache, « Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie sol-Gel », Thèse de doctorat, Université de Biskra (2014).

[2] : S.S.D.A. Glocker, « Handbook of thin film process technology », 1995.

[3] : H. Litiem, « Caractérisation avec rayonnement X des revêtements durs sur des substrats en Acier », Mémoire de master, Université de Ouargla (2012).

[4] : S. Benramache, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium », Thèse de doctorat, Université de Biskra (2012).

[5] : S. Dilmi et B. Talbi, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par Spray Ultrasonique pyrolyse », Mémoire de master, Université de M'Sila (2018).

[6]: D.S. Ginley and C. Bright, MRS Bulletin, p p .15-18, Avg (2000).

[7] : A. Taabouche, « Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser », Thèse magister, Université de Constantine (2010).

[8]: R. Schroeder, Faculty of the Virginia polytechnic Institute and State University, Blacks burg, (2001).

[9] : A. Ben – yellessid, « Etude des matériaux détecteurs à base d'oxyde dans les applications environnementales (qualité de l'air, qualité de l'eau) », Université de Tlemcen (2018).

[10] : A. Taabouche, « Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et / ou chimique », Thèse de doctorat, Université de Constantine, (2015).

[11] : F. Bensmain, « Etude théorique sur les application actuelles du ZnO et les dopages possibles sur ce matériau », Mémoire de master, Université de Tlemcen, (2015).

[12] : A. Guedri, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnOélaborées par spray pyrolyse », Mémoire de master, Université de Tébessa, (2016).

[13] : K. Mouhli, K. Taraft, « Elaboration des couches minces de ZnO et de ZnO :Al par le procédé sol-gel », Mémoire DEA, Université de Bejaia (2010) .

[14] : J. Elias, « Réseaux de nanofils et de nanotubes d'oxyde de zinc de dimensions contrôlées obtenus par voie électrochimique. Application aux cellules solaires nanostructureés », Thèse de doctorat, Université paris XII-val de marne, (2008).

[15] : R.G.W. Wychoff, Crystal structures Inter-science, New York, (1963).

[16] : A. Mohroug, « Etude des couches minces d'oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol-gel –spin coating. Application à la photodétection et au photo courant », Thèse de doctorat, Université de Constantine, (2015).

[17] : R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, C. Bekeny, T. Voss, I. Mora-Sero, J. Bisquert, " Electrodeposition of ZnO nanowire arrays: growth mechanism and physical properties " EMRS Meeting Strasbourg (France) (26-30/05/2008) (oral).

[18] : S. Aurore, « Matériaux nano hybrides à large bande interdite : étude de synthèse, propriétés et

application », Thèse de doctorat, Université de Méditerranée Aix Marseille II (2007).

[19] : P. Sagar , M. Kumar, R.M. Mehra, H. Okada, A. Wakahara, A. Yoshida, Epitaxial growth of zinc oxide thin films on epi-GaN/sapphire (0001) by sol-gel technique. Thin Solid Films (2007) 515:3330-4.

[20] : A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de walle, Phys. Rev. B , 61 (2000) 15019-15024.

[21] : T.L. Chu, S.S. Chu, Solid-State Electronics 38 (1995) 533-536.

[22] : Y. Igasaki and H. Saito, J. Appl .Phys. 69 (1991) 2190 -2195.

[23] : F. Bensmain, « Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les dopages possibles sur ce matériau, », Mémoire, Université de Tlemcen, (2015)

[24]: J.C. Phillips, "Bonds and bands in semiconductors", Academic Press (New York), (1973), p .42.

[25] : A. Tab, « Synthèse et caractérisation des films minces A l'influence de la molarité et du dopage sur les propriétés », Mémoire, Université de Oran, (2012).

[26]: Y.S. Park, C.W. Litton, T.C. Collins, D.C. Reynolds, Phys. Rev., 143,512 (1966)

[27]: S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, Prog. In Mater. Sc., 50,293 (2005).

[28] : W. Yang, R.D. Vispute, S. Choopun, R.P. Sharma, T. Venkatesan, H. Shen, Appl. Phys. Lett., 78, 2787 (2002).

[29] : R. Bensaha, « Elaboration de couches minces à base d'oxydes pour la dépollution de l'eau », Master en physique, Université de Tlemcen, (2016).

[30] : M. Gabis et H. Kissous, Mémoire de master, Université de Bejaia (2014).

[31] : H. Lekiket, « Elaboration et caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS », Thèse de magister, Constantine (2008).

[32]: Djurisic ET Leung, Y.H, Optical proprieties of ZnO nanostructures, Small, 2(8-9), pp.944-961, (2006).

[33] : R. Tena- Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, Compte-Rendu Chimie 9 (2006) 717.

[34] : Khaled Zhour, « Elaboration et caractérisation des nanopoudres de ZnO par voie chimique Sol-gel » , Mémoire de Master ,Université de Biskra, (2014).

[35] : S. Refice, « Synthèse et Etude de couches minces nanostructurées d'oxyde de Zinc dopé Al et In pour des applications optoélectroniques », Mémoire de Master, Université de M'SILA, (2018).

[36]: F. Principato, G. Cannella, S. Lombardo, M. Foti, Solid-State Electronics 54 (2010) 1284.

[37] :Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, L. Luo, Applied Surface Science 2420 (2005) 212 .

[38] : M.H. Mamat, M.Z. Sahdan, Z. Khusaimi, A. Z. Ahmed, S. Abdulah, M. Rusop, Opt. Mater. 32 (2010) 696.

[39]: X.H. Zhang, S.J. Chua, and A. M. Yong, "Exciton related stimulated emission in ZnO polycrystalline thin film deposited by filtered cathodic vacuum arc technique" Appl. phys. lett. vol 88, pp .191111-191112 (2006).

[40] : M. Chen, Z.L. Pei, C. Sun, L.S. Wen, X. Wang, Surface characterization of transparent conductive oxide Al – doped ZnO films, J. Cryst. Growth 220 (2000) pp. 254 -262.

[41]: E.S. Tuzemen, S. Eker, H. Kavak, R. Esen, Dependence of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films, Appl. Surf. Sci. 255 (2000) pp. 6195-6200.

[42]: S.-Y. Chu, W. Walter, J.-T. Liaw, Influence of post-deposition annealing on the properties of ZnO films prepared by RF magnetron sputtering, J .Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) p. 1593 -1598.

[43] : K. Dib, « Dopage anionique d'oxydes simples, et leurs applications aux énergies renouvelables », Thèse de doctorat, Université Houari Boumediene (USTHB), (2016).

[44] : N. Le houimel « Influence de la concentration du précurseur sur les propriétés de SnO_2 déposé par spray pneumatique à partir de $SnCl_2$», Mémoire de Master, Université de Biskra (2014).

[45]: A. Djelloul, K. Bouzid, F. Guerrab, Turk. J. Phys. 32(1) (2008) 49-58.

[46] : S. Boulmelh, « Elaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse », Mémoire de magister, Université de Constantine, (2015).

[47] : H. Zeghioud, N. Khellaf, H. Djelal, A. Amrane, M. Bouhelassa, Photocatalytic Reactors Dedicated to the Degradation of Hazardous Organic Pollutants : Kinetics, Mechanistic Aspects, and Design –A Review. Chemical Engineering Communication, 203, (2016) 1415-1431.

[48] : F.Z. Saidi, « Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation Avancée », Thèse de Magister, Université de Tlemcen, (2013).

[49] : http://www.Slideplayer.fr/slide/1628557//.Consulté le 23 Mars 2017.

[50] : B. Amrani, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », Thèse de Magister, Université d'Oran (2003).

[51] : S. Abed « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc obtenues par spray pyrolyse », Thèse de Magister, Université de Constantine (2015).

[52] : A. Hafdallah, « Etude du Dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray Ultrasonique », Thèse de Magister, Université de Constantine (2007).

[53] : A. Moustaghfir, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc application à la photo protection du polycarbonate », Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2004).

[54] : K. Djebbar et K. Zerroug, « Elaboration par bain chimique et étude des couches minces de sulfure cadmium (CdS) et sulfure de cuivre (CuS) », Mémoire de Master, Université d'Oum El Bouaghi (2017).

[55] : Z. Sofiani « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », Thèse de doctorat, Université d'Ibn Tofail, (2007).

[56] : H. Sefarjella, « Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain », Thèse de doctorat en Sciences, Université 20 aout 1955-Skikda, (2015).

[57]: C.S. Wiliams and O. Becklund 'A short course for Engineers and Scientists',John Wiley (1972).

ملخص

في هذا العمل قمنا بإعداد أغشية رقيقة و شفافة من (ZnO) باستخدام تقنية الرش الهوائي (الضغط 1.5*Atm*) على ركائز زجاجية كما أنها غير مطعمة ومطعمة بعناصر (Al, Co, Gd, Dy) يوضح أطياف DRX أن بنية أكسيد الزنك هي بنية متعددة البلورات سداسية من نوع (Wurtzite)، مع نموا تفضيلي في الاتجاه (002) بالنسبة للخاصية البصرية للأشعة فوق البنفسجية فهي تسمح بحساب طاقة الفجوة باستعمال طريقة Tauc والتي أظهرت أن قيمة E_g من رتبة 3.37 eV والهدف من هذا العمل تحسين الناقلية الكهربائية لهذه الطبقات لذلك اخترنا التطعيم ب: Gd يظهر تحلل الأزرق المثيلين بواسطة الأغشية الرقيقة لـ ZnO : Gd هدفنا الأساسي من هذا العمل هو إعداد أفلام ذات خصائص فيزيائية جيدة لاستخدامها في الخلايا الشمسية و التحلل الضوئي.

الكلمات الدالة: أكسيد الزنك، أغشية رقيقة، الرش الهوائي، انعراج الأشعة السينية، أزرق المثيلين.

Résumé

Dans ce travail, nous avons préparé des couches minces transparentes de ZnO en utilisant la technique de la pulvérisation pneumatique (pression 1.5 Atm) sur des substrats de verre , dopées par les éléments (Al, Co, Gd, Dy) . Les spectres DRX montrent que la structure est hexagonal (Wurtzite) et polycristalline avec une croissance préférentielle dans la direction (002). Quant aux propriétés optiques des échantillons, la spectroscopie UV-Visible permet de calculer l'énergie du gap en utilisant la méthode de Tauc, qui a montré que la valeur d'Eg est de l'ordre de 3.37 eV. Nous avons choisi le dopage avec Gd dans le but d'améliorer la conductivité électrique de ces couches. La dégradation du bleu de méthylène par des couches minces de Gd: ZnO est présentée. Notre objectif principal est de préparer des films avec de bonnes propriétés physiques pour une utilisation dans les cellules solaires et la dégradation photocatalytique.

Mots clés : ZnO, Couches minces, Pulvérisation pneumatique, DRX, Bleu méthylène.

Abstract

In this work, we prepared thin and transparent films of ZnO, which has good properties, using the technique of pneumatic spray (pressure 1.5 Atm) on glass substrates, doped with different elements (Al, Co, Gd, Dy) . The DRX spectra showed that the zinc oxide structure is a brown wurtzite hexagonal polycrystalline, and preferentially growing at the (002) plan. As for the optical properties of the samples by means of UV-visible, it allows calculating the energy of the gap using the Tauc method, which showed that the value of Eg is of the order of 3.37 eV, and the goal of this work is to improve the electrical conductivity of these layers, so we chose doping with Gd. The degradation of methylene blue by Gd : ZnO thin films is presented. Our main goal of all this work is to prepare films with good physical properties for use in solar cells and photocatalytic degradation.

Key works: ZnO, Thin films, Spray pneumatic, DRX, blue methylene.