



**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ «Abbès LAGHROUR» DE KHENCHELA
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE**



Département Sciences de la matière

N° de série :.....

Mémoire de fin d'études

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

Filière : physique

Spécialité : physique des matériaux

Contrôle de la synthèse de l'oxyde de zinc ZnO en couches minces pour application photocatalytique

*Réalisé par : -AOUAIDJIA Rayen
- BOUHZEM Zakria*

Membres de jury :

- *Président Pr. BNSOUICI Faycal*
- *Examineur Dr. LAKMIINE Farid*
- *Rapporteur Dr. IAICHE Sabrina*

Présenté le : 26/06/2022

Remerciements

Nos remerciements vont premièrement à dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a donné pour mener à bien ce travail.

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Biologie du département de physique, faculté des sciences technologie, université de Abbès LAQHROUR - Khenchela, sous la direction de Madame FAICHE Sabrina Enseignante à l'université de Abbès LAQHROUR - Khenchela . Ses compétences, ses grandes qualités scientifiques et humaines et sa disponibilité nous ont largement aidé à réaliser ce travail, nous lui exprimons ici nos sincères remerciements et notre reconnaissance.

On tient à remercier Monsieur BENSOUJSSI Fayçal Enseignant à l'Université Abbes LAQHROUR de Khenchela pour présider ce travail et de juger ce travail.

On tient à remercier Monsieur LAHMINE Farid Enseignant à l'Université Abbes LAQHROUR de Khenchela, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner travail.

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

Dédicace

Je dédie ce travail ;

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur,
ma vie et mon bonheur la femme la plus chère au monde Maman.*

A l'homme qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, Mon cher Papa.

*Grace à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils ont pu
créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études. Que Dieu
leur procure bonne santé et longue vie.*

A mes chères sœurs Rihab et Roudaina.

A mon cher frère Dhia.

A mon cher Ala

Mon intime Sarra et Ma Meilleur Imane.

A ma famille Aouaidjia et Bouzekri .

A mon encadreur Madame Faiche Sabrina.

A tous mes professeurs, mes amis et mes collègues.

Aouaidjia Rayen

Dédicace

Je dédie ce travail ;

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde dans son vaste paradis, à toi mon père.

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore.

À tous mes frères, amis et collègues qui m'ont aidé dans ce travail ; merci de m'avoir encouragé.

A notre professeur madame JACQUE SABRINA qui nous a guidés et aidés dans ce travail .

Merci infiniment.

Bouhzem Zakria

Table des matières

Introduction générale	01
BIBLIOGRAPHIE	02
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1 Introduction	05
I. 2 Pourquoi ZnO ?	05
I.3 Le choix du ZnO	05
I. 4 Propriétés du ZnO	06
I.4.1 Propriétés structurales	06
I.4.2. Propriétés électriques	07
I.4.3. Propriétés optiques	07
I.4.4. Propriétés physiques	08
I.4.5. Propriétés chimiques et catalytiques	08
I.5. Caractéristiques de l'élément Argent (Ag)	09
I.6. Dopage du ZnO	09/10
I.7. Synthèse du ZnO en couche mince	10
I.7.1 Processus chimique	11
I.7.2 Processus physique	11/12
I.8. Application de l'oxyde de zinc	12
I.8.1 Utilisation de ZnO en couche mince	12
I.8.2 Utilisation de poudres de ZnO	13
I.8.3. Capteurs de gaz.	13
I. 8.4 Cellules solaires .	14
I .9. Photocatalyse	15/16
I.9. Le processus de photocatalyse	16
I.10. Applications de la photocatalyse	16
I.11. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse	16
I.11.1. Les avantages de la photocatalyse	17

I.11.2. Les inconvénients de la photocatalyse	17
I.12. conclusion	17
Index des références bibliographiques	18
Chapitre II : Techniques d'élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc	
II.1 Introduction	21
II.2 Notion de couche mince	21
II.3 Principe de dépôt de couches minces	21/22
II.4 Les méthodes physiques	23
II.4.1 La pulvérisation cathodique	23
II.4.2 dépôt par évaporation	23/24
II.4.3 Ablation laser	24
II.5 Méthodes chimiques	24
II.5.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	24/25
II.5.2 Méthode sol gel	25
II .5.3. Spray Pyrolyse	26
II.5.3 dépôt électrolytique	26
II.6 .Mécanisme de croissance des couches minces	26
II.6.1.1 La nucléation	27
II.6.1.2 la coalescence	27
II.6.1.3 La croissance	27
II.7. Techniques de caractérisation et méthodes d'analyse	27/28
II.7.1. Diffraction des Rayons X (DRX)	28
II.8. Spectroscopie UV-visible-NIR	29
II.9. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	30
II.10 Procédure expérimentale	30/31
II.11 Nettoyage des substrats	31
II.12 Préparation des solutions	31
II.13 Traitement thermique	33
Conclusion	33

Chapitre III : Résultats et interprétation

III. Introduction.	34
III.1 Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)	34
III.1.1. Taille des cristallites	35
III.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	35/36
III.3. Analyse de transmittance par spectrométrie UV-Visible	36/37
III.4. Dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène (BM)	39
III.4.1 Cinétique de la dégradation photo-catalytique	39/40
III.4.2 Taux de dégradation et efficacité des photo-catalyseurs	41/42
Index des références bibliographiques	43
Conclusion générale	44
Annexes	

Liste des figures

Liste des figures de chapitre I		
La figure	Titre	Page
Figure I.1	ZnO massif sous sa forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c).	05
Figure I.2	Représentations des différentes structures cristallographiques de l'oxyde de zinc.	06
Figure I.3	Spectre de photoluminescence de ZnO.	07
Figure I.4	La structure cristalline cubique à faces centrées de l'argent.	09
Figure I.5	Exemples de nanostructures de ZnO	13
Figure I.6	Photo d'un capteur de gaz	14
Figure I.7	Schéma de la structure d'une cellule solaire.	14
Figure 1.8	Schéma présentant le principe de la photocatalyse	15
Figure 1.9	Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique.	16
Liste des figures de chapitre II		
Figure II.1	Les principaux procédés de dépôt des couches minces.	21
Figure II.2	Principe de pulvérisation cathodique.	23
Figure II.3	Creuset d'évaporation thermique.	24
Figure II.4	Schéma de principe de dépôt CVD.	25
Figure II.5	Représente l'étape de la nucléation des couches minces.	27
Figure II.6	Diffractomètre sur poudre.	28
Figure II.7	Zoom autour du détecteur.	28
Figure II.8	Principe de fonctionnement.	29
Figure II.9	Spectromètre CARY 4000.	29
Figure II.10	Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier.	30
Figure II.11	Dispositif de dépôt des couches minces par spray pyrolyse ultrasonique	31
Liste des figures de chapitre II		
Figure III.1	Spectre DRX du film ZnO non dopé recuit à 550°C-2h. Phase de l'oxyde ZnO pur	34
Figure III.2	Spectre FTIR du film ZnO non dopé, exhibant sa bande de vibration.	36
Figure III.3	Superposition des spectres FTIR des films (ZnO : 0, 1, 3, 6 et 9% Ag).	36
Figure III.4	Courbe de transmission du film mince ZnO non dopé.	37
Figure III.5	Superposition des spectres de transmission des couches minces ZnO non dopé et dopés à l'argent par (1, 3, 6 et 9%).	38
Figure III.6	Tracés de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation des films ZnO : Ag (0, 1, 3 6 et 9%). C_0 est la concentration initiale du BM et C est la concentration après irradiation en minute.	40

Liste des tableaux

Le Tableau	Titre	Page
Liste des tableaux de chapitre I		
Tableau I.1.	Données cristallographiques des différentes structures de l'oxyde de zinc.	06
Tableau I.2.	les propriétés physiques de l'oxyde de Zinc.	08
Liste des tableaux de chapitre II		
Tableau II.1.	principe de dépôt pour différentes méthodes de dépôt	22
Liste des tableaux de chapitre III		
Tableau III.1	Différents paramètres structuraux et taille des cristallites de ZnO non dopé à partir du diffractogramme des RX.	35
Tableau III.2	Constantes de vitesse de dégradation du BM obtenues à partir du modèle de premier ordre.	39
Tableau III.3	Valeurs des taux de dégradation du BM sous UV.	41

Listes des abréviations et symboles

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

Introduction Générale

Le travail présenté dans ce mémoire, a été réalisé au sein de l'Université Abbes Laghrour khenchela, Faculté des Sciences et de la Technologie. Le principal objectif de ce travail consiste à réaliser la synthèse de l'oxyde de zinc pour une application photo-catalytique et à quérir l'esprit d'analyse.

Le développement des nanotechnologies pourrait générer l'emploi direct de plus de 2 millions de personnes d'ici deux ans. Toutefois, elles suscitent également des inquiétudes. Manipuler la matière à l'échelle moléculaire et interférer avec le monde du vivant soulève des questions éthiques et sanitaires qui devront être prises en considération par les pouvoirs publics et les acteurs concernés. [2]

«Nanotechnologie» est un terme générique qui décrit des applications dans de nombreux domaines scientifiques mais recouvre d'une manière générale la recherche sur les principes et propriétés existante à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire au niveau des atomes et des molécules. L'objectif des nanotechnologies consiste à produire des objets ou matériaux inférieurs à 100 nanomètres. Ces nanomatériaux sont composés de nanoparticules qui, contrairement aux particules très fines d'origine naturelle ou provenant d'une combustion, sont produites intentionnellement. Les nanomatériaux peuvent être des métaux, céramiques, carbones, polymères ou encore des silicates qui présentent l'intérêt d'avoir des caractéristiques spécifiques par rapport aux mêmes matériaux à l'échelle macroscopique. L'acquisition de ces nouvelles propriétés physico-chimiques ouvre ainsi un immense champ de recherches fondamentales et appliquées regroupées sous l'appellation de «nanosciences». [3]

Les oxydes métalliques semi-conducteurs se sont révélés être de bons candidats en matière de matériaux sensibles pour la détection des gaz, mais aussi comme photo-catalyseurs dans des réactions d'élimination de molécules polluantes. [1]

Parmi les nombreux oxydes métalliques étudiés au cours de ces dix dernières années, l'oxyde de zinc (ZnO) a suscité un engouement particulier en raison de ses nombreuses propriétés qui lui sont connues. En effet, le ZnO est non toxique et biocompatible piézoélectrique, relativement simple à synthétiser à de faibles coûts il est physiquement et chimiquement stable, bénéficiant d'une large bande interdite et d'une grande énergie de liaison d'exciton. Il possède aussi une bonne sensibilité aux variations des conditions environnementale auxquelles il est soumis. Ces différentes propriétés font de lui un semi- conducteur de choix dans une large gamme d'applications telles que les cellules photovoltaïques, les diodes électroluminescentes, des électrodes de surface, les générateurs ou récupérateurs d'énergie, les capteurs de gaz, les réacteurs photo-catalytiques pour la dépollution de l'air et de l'eau, etc. [1, 4-10]

Notre mémoire est présenté dans un manuscrit structuré en trois chapitres comme suit :

Le premier chapitre comprend des généralités relatives à l'oxyde de zinc. On y trouve aussi un aperçu sur les propriétés (cristallines, optiques, électriques, chimiques et catalytiques) de ZnO en couches minces ainsi que ses principales applications dans les domaines technologiques.

Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes utilisées pour l'élaboration des couches minces. On a rapporté aussi les différentes techniques de dépôt. Dans ce chapitre est détaillée la méthode spray pyrolyse utilisée pour l'élaboration de nos échantillons.

Dans le troisième chapitre nous présentons, les résultats obtenus de la caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX), chimique par spectroscopie infra-rouge à transformé de Fourier, optique par spectroscopie UV-visible et photo-catalytique. Nous reporterons également, l'effet du dopage des films minces avec l'argent (1, 3, 6 et 9% en poids) sur la dégradation du bleu de méthylène (BM) dans l'eau, comme modèle de polluant, sous l'irradiation UV.

A la fin de ce mémoire de Master, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus.

Références – Introduction générale

- [1] Y. Habba, Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement : détection de gaz et dépollution de l'eau, Mémoire de Doctorat, l'Université Paris-Est, (2017).
- [2]<https://up-magazine.info/le-vivant/nanotechnologies/2313-nanotechnologies-applications-et-risques>
- [3]https://www.actuenvironnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/nanotechnologie
- [4] X. Wang, J. Song, ZL Wang, Nanowire and nanobelt arrays of zinc oxide from synthesis to properties and to novel devices, *Journal of Materials Chemistry*, 17 : (2007) 711-720.
- [5] N. HongsithN, C. Viriyaworasakul, P. Mangkorntong, N. Mangkorntong, S. Choopun, Ethanol sensor based on ZnO and Au-doped ZnO nanowires, *Ceramic International*, 34 (2008) 823-826.
- [6] MS. Arnold, P. Avouris, ZW. Pan, ZL. Wang, Field-Effect Transistors Based on Single Semiconducting Oxide Nanobelts, *Journal of Physics Chemistry B*, 107 (2003) 659-663.
- [7] JH. Jun, H. Seong, K. Cho, BM. Moon, S. Kim, Ultraviolet photodetectors based on ZnO nanoparticles, *Ceramic International*, 35 (2009) 2797-2801.
- [8] N. Kumar, A. Dorfman, JL. Hahm, Ultrasensitive DNA sequence detection using nanoscale ZnO sensor arrays, *Nanotechnology*, 17 (2006) 2875-2881.
- [9] M. H. Mamat, M. I. Che Khalin, N. N. Hafizah Nik Mohammad, Z. Khusaimi, D. Md Sin, S. S. Shariffudin, M. M. Zahidi and M. Rusop Mahmood, Effects of Annealing Environments on the Solution-Grown, Aligned Aluminium-Doped Zinc Oxide Nanorod-Array-Based Ultraviolet Photoconductive Sensor, *Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials*, 2012 (2015) 1-15, ID 189279, pages doi:10.1155/2012/189279
- [10] S. Kaenphakdee, P. Putthithanas, S. Yodyingyong, J. Leelawattanachai, W. Triampo, N. Sanpo, J. Jitputti and D. Triampo, Zinc Oxide Synthesis from Extreme Ratios of Zinc Acetate and Zinc Nitrate: Synergistic Morphology, *Mater.* 15, 570 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15020570> .

Chapitre I :
Etude bibliographique.

*«La pataphysique est la science des solutions imaginaires,
qui accorde symboliquement aux linéament les propriétés
des objets décrit par leur virtualité ».*

Alfred Jarry

I.1 Introduction

Dans ce premier chapitre, nous aborderons une étude bibliographique générale sur l'oxyde de Zinc (ZnO) dans son aspect fondamental. Dans ce chapitre seront exposées les structures du réseau cristallin, la structure des bandes électroniques et les caractéristiques optiques générales. De même seront évoquées les plus importantes applications de cet oxyde.

I. 2 Pourquoi le ZnO ?

L'oxyde de zinc est un composé blanc pratiquement inerte utilisé très largement comme agent de charge ou de remplissage et comme pigment blanc. Il est également utilisé dans de nombreux produits cosmétiques, médicaux et d'hygiène corporelle en raison de ses propriétés antibactériennes et déodorantes. Il n'est pas toxique, très abondant sur terre, facile à obtenir au laboratoire sous forme de poudre, avec un coût très modéré.

Sous forme nanométrique le ZnO a gagné encore et encore de l'intérêt en présentant des propriétés lui permettant des performances inattendues comme son efficacité de dépollution ou son utilisation pour la fabrication de varistances avec un rendement élevé et une très bonne qualité. [1]



Figure I.1. Forme naturelle du ZnO massif (a) et (b) et à partir de synthèse hydrothermal (c). [1]

I.3 Le choix du ZnO

Les principaux avantages du ZnO sont : [1]

- ✓ Effet piézoélectrique élevé ($e_{33}=1.2 \text{ C/m}^2$, parmi le plus hauts de tous les semiconducteurs). Conductivité thermique élevée de $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (comparées à 0.5 celle du GaAs).
- ✓ Plus grande énergie de liaison d'excitons des semiconducteurs 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).
- ✓ Mobilité de dérive saturée à des champs plus élevés que ceux pour GaN (ce qui attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- ✓ Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.
- ✓ Module de cisaillement très grand $\sim 45.5 \text{ Gpa}$ (indique la stabilité du cristal), par exemple : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.

I. 4 Propriétés du ZnO

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

I.4.1 Propriétés structurales

Dans son état naturel, c'est-à-dire dans des conditions ambiantes, ZnO cristallise selon le groupe d'espace P6₃mc dans une structure hexagonale de type « wurtzite », avec comme paramètres de maille $a = 3,250 \text{ \AA}$ et $c = 5,207 \text{ \AA}$ (tableau 1). Dans cette structure cristalline, les atomes de zinc occupent des sites tétraédriques formés de quatre atomes d'oxygène, les atomes d'oxygène sont dans une configuration tétraédrique entourés de quatre atomes de zinc comme le montre la figure I.2. Cet oxyde binaire se présente sous la forme d'une poudre blanche voir légèrement jaunâtre (couleur associée à la présence de défauts). Ce composé possède également deux autres formes allotropiques : La structure de type blende qui ne peut être stabilisée que par croissance sur des substrats cubiques, et la structure de type rocksalt (NaCl) ne peut être obtenue qu'à des pressions relativement élevées. Ces dernières ne nous concerneront pas dans la suite de ce manuscrit. [4]

Groupe d'espace	Maille élémentaire	Paramètres de maille (Å)	Positions atomiques (x ; y ; z) – positions Wyckoff	Nombre de motifs (Z)
ZnO type wurtzite				
P6 ₃ mc	Hexagonale	a = 3,250 c = 5,207	Zn (0,3333 ; 0,6667 ; 0) – 2b O (0,3333 ; 0,6667 ; 0,3821) – 2b	2
ZnO type blende				
F-4 ₃ m	Cubique	a = 4,629	Zn (0 ; 0 ; 0) - 4a O (0,25 ; 0,25 ; 0,25) – 4c	4
ZnO type rocksalt				
Fm-3m	Cubique	a = 4,270	Zn (0 ; 0 ; 0) - 4a O (0,5 ; 0,5 ; 0,5) – 4b	4

Tableau 1. Données cristallographiques des différentes structures de l'oxyde de zinc. [4]

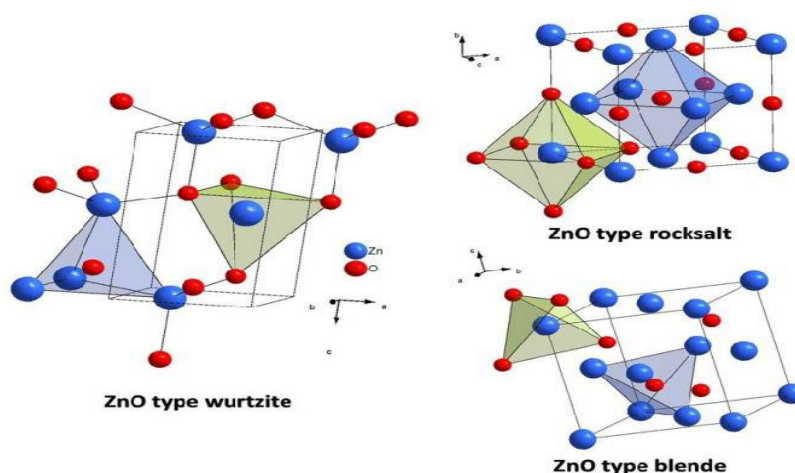


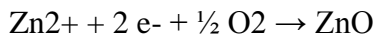
Figure I.2. Représentations des différentes structures cristallographiques de l'oxyde de zinc. [4]

I.4.2. Propriétés électriques

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont : O: 1s² 2s² 2p⁴

Zn: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s²

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. La réaction de formation de ZnO est la suivante :



Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct (c.à.d. un électron du haut de la bande de valence qui acquiert une énergie E_g , passe dans la bande de conduction sans changer la quantité de mouvement). La largeur de la bande interdite varie suivant le mode de préparation et le taux de dopage. Elle est située entre 3.3eV 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 défauts intrinsèques. [2]

I.4.3. Propriétés optiques

L'oxyde de Zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (Transparent conductive oxide) lorsqu'il est dopé. Sous l'action d'un faisceau lumineux de forte énergie ($E = 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électron, l'oxyde de Zinc émet des photons, ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (0,35 μm) au visible (rayonnement de couleur vert $\lambda = 0,55$ μm). La figure. 3 montre un spectre de photoluminescence des cristallites de ZnO dans les régions UV. [2]

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO, Wang et al ont montré que l'absorption optique de ZnO dans la région UV augmente considérablement après un recuit thermique sous air ou sous une atmosphère d'azote [2].

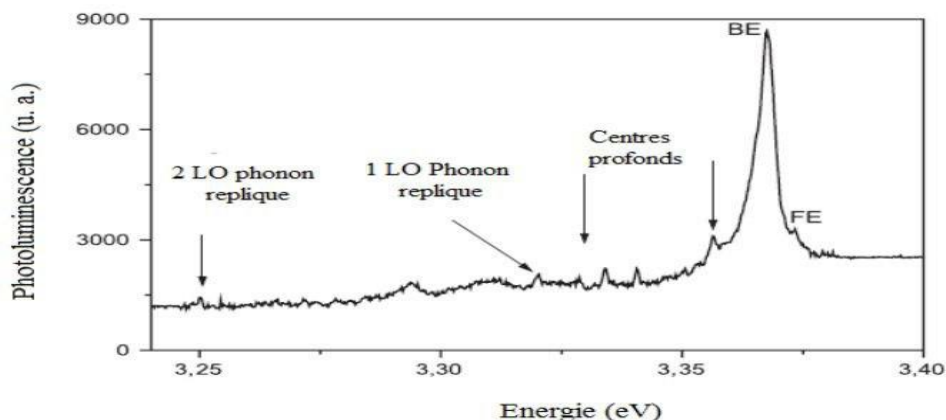


Figure I.3. Spectre de photoluminescence de ZnO. [2]

I.4.4. Propriétés physiques

Différentes propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale sont regroupées dans le tableau. 2. [2]

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300 K	
a_0	0,32495 nm
c_0	0,52069 nm
Masse volumique	5,506 g cm ⁻³
Phase stable à 300K	Wurtzite
Point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	1 -1,2 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Energie de la bande interdite	3,4 eV (direct)
Concentration de porteurs intrinsèque	< 10 ⁻⁶ Cm ⁻³
Energie de liaison des exciton	60 meV
Masse effective de l'électron	0,24
Masse effective de trou	0,59
Mobilité Hall de l'électron à 300K pour une conductivité de type n faible	200 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Mobilité Hall de trou à 300K pour une conductivité de type p faible	5 – 50 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹

Tableau. 2. Les propriétés physiques de l'oxyde de Zinc. [2]

I.4.5. Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitielles,...). [3]

L'oxyde de zinc est employé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H₂S, CO₂, H₂, CH₄). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre. Des études plus récentes présentent de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des propriétés chimiques plus performantes. Un nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de Zn(OH₂).

Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux. [3]

I.5. Caractéristiques de l'élément Argent (Ag)

L'argent est le deuxième élément du premier groupe secondaire (IB) du tableau périodique. C'est un métal de transition, il est bien connu pour son aptitude à former des agrégats de faible nucléarité, dans différents matrices et supports. Il est le seul cation monovalent noble qui forme des espèces mononucléaires stables dans l'eau. Il a une excellente conductivité et il est très utilisé en électronique.

L'argent possède une structure cristalline cubique à faces centrées (figure I.4) de dimension unitaire $a = b = c = 4.086 \text{ \AA}$. [3]

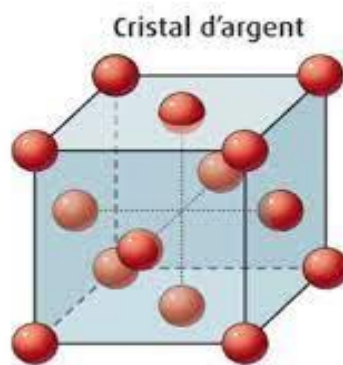


Figure I.4. La structure cristalline cubique à faces centrées de l'argent. [3]

I.6. Dopage du ZnO

Pour plusieurs applications dans les domaines optoélectroniques et optiques, l'amélioration de propriétés des films minces de ZnO, s'effectue couramment à travers un dopage. Le meilleur candidat au dopage doit posséder une solubilité importante, être relativement stable au sein du réseau cristallin et avoir une énergie d'ionisation suffisamment faible. A cet effet, il existe 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 électriques et optiques. [3]

- Le Dopage par l'argent : Comparativement aux éléments du groupe V, les études sur les dopants du groupe IB, à savoir le Cu ou l'Ag, dans le ZnO ont été plutôt limitées. Les premiers rapports ont fait valoir que la substitution par Ag donne un état accepteur profond à 0,23 eV en dessous du bas de la bande de conduction. Une étude récente a rapporté une énergie de liaison des états accepteurs pour les états Ag 3d10 de 200 meV seulement. Une autre étude du comportement de l'Ag en masse dans le ZnO

suggère que l'Ag agit comme un dopant amphotère, donnant un état accepteur pour la substitution sur le site Zn et un état donneur pour les défauts interstitiels. Les calculs estiment les énergies d'ionisation à l'état accepteur pour les substitutions Ag, Cu et Au à 0.4, 0.7 et 0.5 eV respectivement. Bien que ceux-ci représentent des énergies d'ionisation relativement élevées, les énergies de formation de ces défauts de substitution (CuZn, AgZn et AuZn) devraient être faibles. Il est prédit que les énergies pour les défauts interstitiels sont élevées. Ces calculs montrent que la solubilité et l'auto-compensation peuvent être un problème moindre pour les éléments du groupe IB que pour ceux du groupe V. Au sein des éléments du groupe IB, Ag a l'énergie de transition prédite la plus basse (0,4 eV), ce qui reflète une répulsion orbitale p-d plus faible par rapport à Cu ou Au. Il est intéressant de noter que les conditions riches en O qui ont été suggérées pour prévenir les lacunes interstitielles en oxygène (VO) et / ou interstitiels du Zn (Zni) correspondent aux conditions requises pour la substitution de Ag sur le site Zn. Quelques chercheurs ont examiné expérimentalement les propriétés du ZnO dopé par Ag. H. S. Kang et al. ont rapporté la formation de ZnO de type p via un dopage Ag dans des films minces développés par dépôt au laser pulsé. La formation de matériaux de type p était limitée à des températures de dépôt de 200 à 250°C. Des études sur le ZnO implanté en Ag déterminent que la substitution par Ag sur le site de Zn devient instable à des températures supérieures à 600°C. [3]

I.7. Synthèse du ZnO en couche mince

Comme présenté dans le paragraphe précédent, l'oxyde de zinc présente de grands intérêts pour des applications industrielles et joue un rôle de plus en plus important dans notre vie quotidienne. L'étude de ce matériau est nécessaire pour bien maîtriser ses propriétés liées aux modes de préparation.

On appelle couche mince, un matériau dont l'épaisseur est très petite devant les deux autres dimensions (largeur et longueur). En pratique une couche est considérée mince lorsque son épaisseur est inférieure à quelques 100 nm. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne des modifications des propriétés physiques selon cette dimension. L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physico-chimiques acquises par le matériau selon cette direction. C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie et connaissent un développement de plus en plus accéléré depuis ces deux dernières décennies.

Selon la nature du processus, les techniques utilisées pour la synthèse de couches minces de ZnO peuvent être divisées en deux groupes : les processus chimiques et les processus physiques. [5]

I.7.1. Processus chimique

i) Le dépôt chimique en phase gazeuse ("Chemical Vapor Deposition" CVD) est un processus de dépôt sous vide à partir de précurseurs gazeux qui réagissent ou se décomposent à la surface du substrat pour réaliser les couches désirées. Il existe plusieurs formes de CVD. Dans la littérature, les plus utilisées sont le dépôt métallo-organique en phase vapeur ("Metalorganic Chemical Vapour Deposition" MOCVD) et le dépôt par couche atomique ("Atomic Layer Deposition" ALD). [5]

ii) Les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel et l'électrochimie ("Electrochemistry" ECD) sont des techniques employant des solutions comme précurseurs. Pour ce genre de technologie à solution, la vitesse de retrait du liquide est un important paramètre qui peut affecter directement la porosité de la couche. La méthode de dépôt par voie sol-gel présente l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre et d'être peu coûteuse. Le principe de cette méthode ne nécessite pas d'équipements lourds et spécifiques comme la MOCVD et s'effectue sans vide. Le principe consiste simplement à étaler à la tournette sur un substrat une solution contenant un solvant et des agents précurseurs du ZnO. Le solvant est ensuite évaporé et un traitement thermique permet de cristalliser la couche. [5]

Un des avantages du processus chimique est de bien contrôler la composition durant le dépôt. Néanmoins, les fortes températures de réaction nécessaires pour certaines méthodes peuvent dégrader la qualité des couches et avoir un impact sur ses caractéristiques. Par ailleurs, les couches déposées sont peu denses et elles peuvent être contaminées par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique. De plus, les processus chimiques ne sont pas applicables pour déposer tous les matériaux.

I.7.2. Processus physique

Dans les méthodes physiques, le matériau est élaboré par extraction de la matière.

Les processus du dépôt physique en phase vapeur ("Physical Vapor Deposition" PVD) regroupent principalement:

i) Le processus thermique : comme son nom l'indique, ce processus consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé sur le substrat par condensation. Suivant le mode de chauffage utilisé, on peut distinguer l'évaporation par effet Joule, l'évaporation par faisceau d'électrons, l'implantation d'ions, l'ablation laser ("Pulsed Laser Deposition" PLD) et l'épitaxie par jets molécules ("Molecular Beam Epitaxy" MBE). [5]

ii) La pulvérisation cathodique : son principe consiste à bombarder la surface du matériau à déposer par les ions d'un gaz neutre, très souvent l'argon. Lors du choc sur la surface, ceux-ci communiquent leur énergie cinétique. L'éjection de particules du matériau a alors lieu et ces dernières

viennent se déposer sur le substrat. L'ionisation des atomes d'argon est obtenue par chocs avec les électrons libres, toujours présents dans un gaz, accélérés par une différence de potentiel entre la cathode où est installée la cible du matériau à déposer, et le substrat qui est à la masse. Il en résulte un plasma froid visible par l'émission de photons dus à la désexcitation des ions d'argon lorsqu'ils récupèrent un électron. Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, selon le mode de création du plasma ou la nature de la cible : pulvérisation cathodique diode et courant continu, triode en courant continu, diode en radiofréquence et triode en radiofréquence. La pulvérisation reste la technique la plus proche de la micro-électronique. Elle équipe de très nombreux laboratoires de recherches et industriels et a été beaucoup étudiée en particulier pour les dépôts métalliques. Contrairement aux procédés chimiques, la pulvérisation cathodique n'impose pas à la structure un traitement thermique élevé. Cet aspect peut s'avérer intéressant pour la réalisation de capteurs où il peut être nécessaire de maîtriser la morphologie du matériau qui est dépendante de la température de dépôt. [5]

L'avantage du processus physique est qu'il peut non seulement être utilisé pour déposer des films métalliques, des composés, mais aussi des alliages, des céramiques, des semi-conducteurs ou encore des polymères. Les couches obtenues sont denses, le procédé est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution. Cette technologie est largement appliquée dans l'industrie, l'aérospatial, l'électronique, l'optique et la mécanique.

I.8. Application de l'oxyde de zinc

I.8.1. Utilisations des poudres de ZnO

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation. [1]

I.8.2. Utilisations de ZnO en couches minces

Grâce à ses propriétés semiconductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image. Tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches antireflet dans les cellules solaires, teinte des miroirs, traitement antireflet des objectifs d'appareil photo, photodétection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques, contrôles d'énergie, conversion d'énergie...).

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. [1]

I.8.3. Capteurs de gaz

Avec le développement de l'industrie et des nouvelles recommandations environnementales et de sécurité, les capteurs de gaz font l'objet de travaux de recherche depuis quelques années. Les capteurs à semi-conducteur sont constitués d'une couche sensible au gaz à détecter. Le paramètre mesuré est généralement la résistance électrique du capteur, qui dépend de la composition de l'atmosphère qui l'entoure. [5]

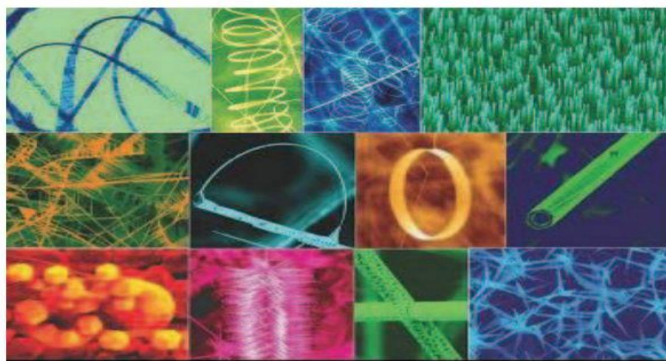


Figure I.5. Exemples de nanostructures de ZnO. [5]

En fonction du mode de préparation, le ZnO peut faire apparaître différentes nanostructures (nanoparticules, nanotubes, nanofils) (cf. Figure I-1), et ainsi offrir une morphologie adaptée au gaz à détecter en surface. Ceci fait de l'oxyde de zinc un bon candidat pour des applications de détection. Nous montrons dans la Figure I-2 l'exemple d'un capteur de gaz constitué d'une couche de ZnO en surface d'un tube d'alumine. Les fils en platine sont collés sur les électrodes en Au pour mesurer la variation de la tension du capteur. Les fils chauffants en alliage nickel-chrome permettent de changer la température de l'atmosphère du gaz afin d'améliorer la sensibilité du capteur.

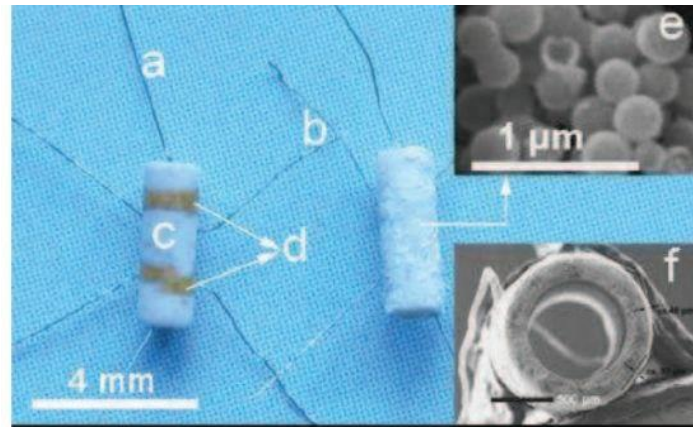


Figure I.6. Image d'un capteur de gaz : (a) alliage Ni-Cr pour le chauffage, (b) fil en Pt, (c) tube d'alumine, (d) électrodes en Au, (e) sphères creuses de ZnO recouvrant le tube et (f) image SEM du capteur vue en coupe. [5]

I.8.4. Cellules solaires

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Actuellement, la plupart des cellules solaires sont réalisées à partir de silicium. Dans cette application, l'oxyde de zinc peut servir d'électrode transparente sur la couche supérieure "front contact" pour permettre le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière. [5]

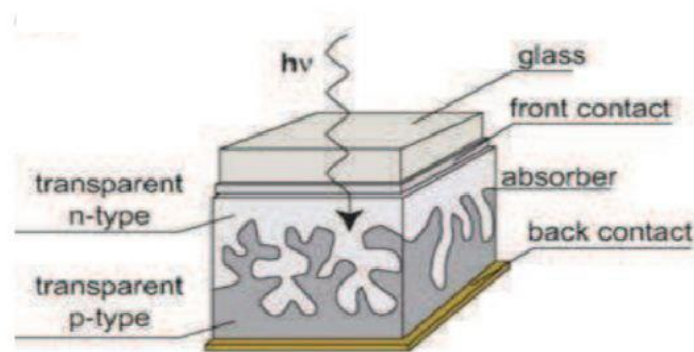


Figure I.7. Schéma de la structure d'une cellule solaire. [5]

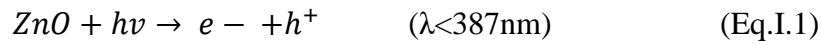
1.9. Photo-catalyse

Le mot photo-catalyse est un mot composé des deux parties ; la première partie photo signifie la lumière et la seconde partie catalyse et signifie stimulation. Est un phénomène naturel, dans lequel une substance accélère la vitesse d'une photo-réaction chimique, induite par l'absorption de la lumière par un catalyseur ou une molécule co-existante.

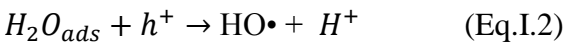
L'efficacité de la dégradation par photochimie est améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes. Parmi les photocatalyseurs les plus communément rencontrés : TiO₂, ZnO et CdS [6].

L'oxyde de zinc (ZnO) est le semi-conducteur le plus utilisé comme photocatalyseur dans la dégradation des micropolluants organiques [7]. Il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique favorable au traitement des polluants [8].

Les photocatalyseurs ont la propriété d'absorber l'énergie lumineuse supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite (énergie du gap optique $E_g=3,2$ eV, $\lambda=387$ nm). Les électrons de la bande de valence (BV) une fois excités passent vers la bande de conduction (BC) ; (Eq. I.1) [8].



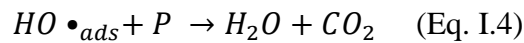
Le radical hydroxyle est formé par transfert direct de trous dans l'eau (Eq. I.2)



Ou des ions hydroxydes pour former de puissants radicaux OH. (Eq. I.3)



L'eau et P (molécules organiques) peuvent ainsi déclencher la dégradation oxydante, ce qui peut conduire à une minéralisation complète (Eq. I.4)



Lorsque l'oxygène moléculaire est disponible, il est adsorbé sur la surface de ZnO et peut balayer un électron pour former le radical anion superoxyde (O₂⁻) (Eq. I.5) [9] selon :

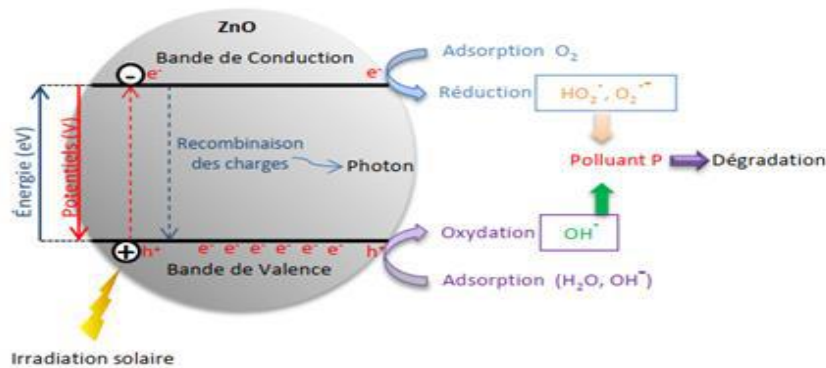
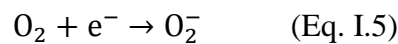


Figure 1.8. Schéma présentant le principe de la photo-catalyse. [9]

La décoloration et la dégradation des colorants sont gouvernées par les réactions oxydantes dont l'efficacité dépend de la concentration en oxygène, qui empêche la recombinaison e^-/h^+ [10].

Dans la photocatalyse hétérogène le processus catalytique global peut être décomposé en plusieurs étapes (Figure I.1) [11].

- Diffusion de la matière polluante du liquide jusqu'à la surface du catalyseur.
- Adsorption sur le catalyseur.
- Réaction photocatalytique des molécules adsorbées (oxydation des substances adsorbées).
- Réduction des trous - électrons (réaction chimique).
- Désorption du produit de la réaction.

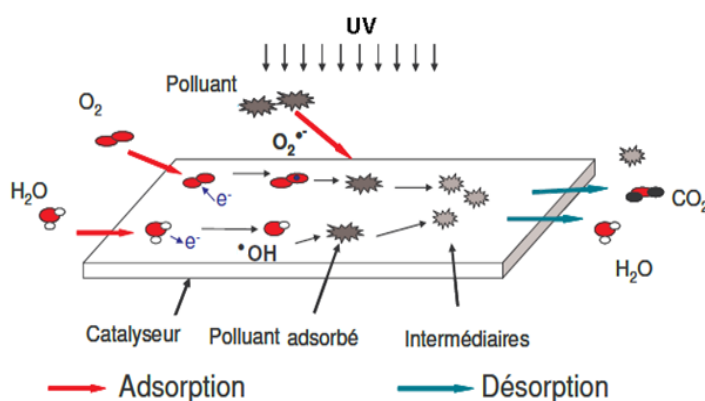


Figure 1.9. Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique. [11]

1.10. Application de la photocatalyse

Outre son utilisation pour le traitement des eaux, la photocatalyse trouve plusieurs applications dans le domaine de l'environnement : la purification de l'air intérieur et extérieur, comme par exemple, l'élimination des oxydes d'azote atmosphériques (NOx) qui provoquent des pluies acides, l'élimination des odeurs, l'application dans les revêtements auto nettoyants de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments, etc.). La photocatalyse est aussi utilisée pour le traitement du cancer, la production d'hydrogène et la synthèse de composés organiques [12]. Dans d'autres cas, la photo-activité du ZnO joue un rôle positif, par exemple pour la dégradation de produits chimiques malodorants ou irritants, pour des produits toxiques, des bactéries, etc. Pour toutes ces applications, la technologie photocatalytique peut être l'objet de développements industriels [13].

1.11. Avantages et inconvénients de la photo-catalyse

Les avantages majeurs que possède la technique photocatalytique :

- Une majorité de composés organiques minéraux peuvent être dégradés.
- Il n'est pas nécessaire d'ajouter d'autres réactifs, donc pas d'additif chimique.
- La réaction photocatalytique a lieu à température ambiante et à pression atmosphérique, l'activation chimique est réalisée exclusivement par l'irradiation photonique.
- La mise en œuvre de la photocatalyse est simple et économique, de plus, elle ne nécessite qu'un faible encombrement ce qui la rend utilisable dans des espaces restreints.

D'un autre côté, il existe quelques inconvénients de cette technique :

- Un choix limité du photocatalyseur. Pour l'instant, seulement le dioxyde de titane est connu pour ces qualités de photocatalyseur efficace dans le traitement des eaux. Mais pour les polluants spécifiques, il serait judicieux d'avoir une palette de catalyseurs pour choisir celui qui résiste à la corrosion, le moins cher, le plus efficace.
- La récupération de photocatalyseurs est difficile. Une partie est soluble dans la solution et une autre partie est en suspension. L'idéal est de fixer sur des supports comme les fibres ou de l'intégrer dans la structure d'une matrice comme l'argile [13].

Conclusion

En raison de ses propriétés uniques et variées, l'oxyde de zinc présente une multitude d'applications dans plusieurs domaines allant du photovoltaïque, aux systèmes de détection, et la photocatalyse. Son importance ne cesse de croître rivalisant ainsi avec les matériaux utilisés pour l'amélioration des nouvelles technologies. Il constitue donc un matériau clé pour le développement technologique.

La photocatalyse hétérogène est un procédé chimique de dépollution très puissant qui permet une destruction totale de tout polluant organique. Ce procédé semble être bien adapté à l'utilisation à l'intérieur des lieux fermés, comme pour la désodorisation ou la désinfection, ainsi que pour des applications extérieures.

Références-Chapitre I

- [1] A. Chaoua et K. Litim, Synthèse et caractérisation des nanopoudres de ZnO par sol gel, Mémoire de Master, Université Larabi Ben M'hidi – Oum el baoughi, pp.6-7- (2020).
- [2] A. Dahmoum et S. Gherbi, ELABORATION ET CARACTÉRISATION DES NANOSTRUCTURES D'OXYDE DE ZINC PAR LE PROCÉDE CHIMIQUE, Mémoire de Master, Université MOULOUD MAMMARI - TIZI-OUZOU, pp.7-8-9- (2013).
- [3] A. Herzi, Elaboration et caractérisation des couches minces du semi-conducteur ZnO non dopé et dopé par l'Argent, Mémoire de Master, Université FRERES MENTOURI - CONSTANTINE 1, pp.13-14-15- (2020).
- [4] A. Valour, Synthèse d'oxyde de zinc dopé azote sous formes de poudre et de couche mince, Mémoire de Doctorat, Université Rennes1, pp.18- (2017).
- [5] LYang, Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu, Mémoire de Doctorat, Université DU LITTORAL CÔTE D'OPALE, pp.3-4-6-17-18-19(2012).
- [6] J. Wang, X. Li, B. Feng, B. Wei, D. Wang, H. Zhai, H. Song, «Effect of surfactant on the morphology of ZnO nanopowders and their application for photodegradation of rhodamine B» Powder Technol., 286, (2015), 269–275.
- [7] S. Guergour, « Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton » Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Setif-1 (2014) 79.
- [8] A. Boukhenoufa, M. Bouhelassa, A. Zoulalian, « Photocatalytic Degradation of Solophenyl Red 3 BL in an Aqueous Suspension of Titanium Dioxide. », Journal of Advanced Chemical Engineering, (2011) 1- 8.
- [9] S. Nam, V. Renganathan, P.G. Tratnyek, « Substituents effects on azo dye oxidation by the Fe³⁺-EDTA-H₂O₂ system » Chemosphere, (2001) 59-65.
- [10] 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 Communications, 203, (2016) 1415–1431. [6] J. Simon Ing, C. Dauby Ir, B. Nonet Ir, S. Gramme., Cebedeau, « Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants) » (2008) 22.
- [11] S. Helali, « Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques and bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B) » Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon1, France, (2012) 196.
- [12] S. Ahmed, M. Rasul, G. Martens, W.N. Brown, R.J. Hashib, « Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater : a review on current status and developments » Desalination, 261 (1-2) (2010) 3-18.

[13] Sihem H «Application de la photo catalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A / UV-B) », Thèse de doctorat université Claud Bernard Lyon 1 (2012).

Chapitre II :
Technique expérimentales de dépôts et de caractérisation

*« Je ne sais ce que des principes,
sinon des règles qu'on prescrit aux autres pour soi »*

Didero

II.1 Introduction

Dans ce chapitre on s'intéresse aux méthodes de préparation des couches minces. On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques PVD (Physical Vapor Deposition), telles que la pulvérisation ou l'évaporation, et les méthodes chimiques, comme la CVD (Chemical Vapor Deposition), et on s'intéresse dans ce chapitre encore à notre méthode de dépôt utilisée pour la réalisation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en l'occurrence la technique de spray pyrolyse. On terminera ce chapitre par la description des techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des couches minces élaborées.

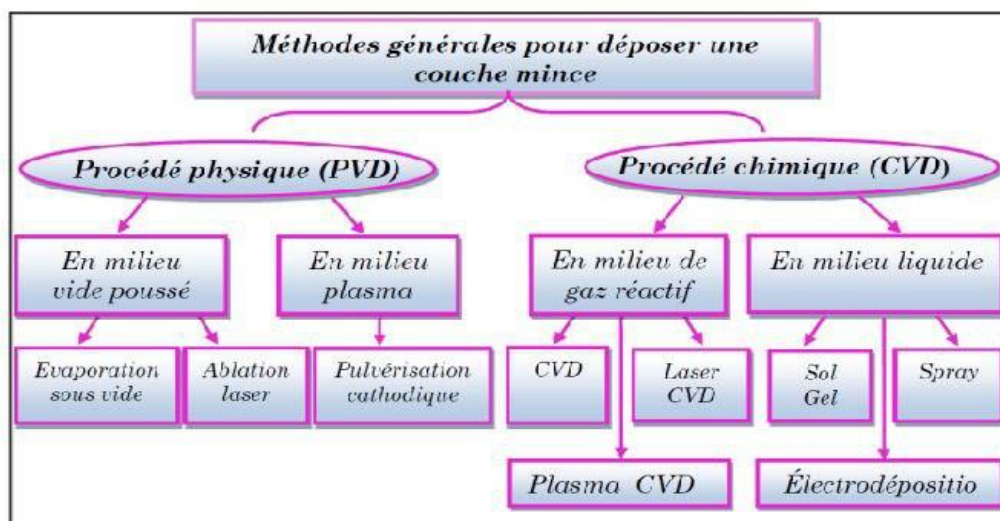


Figure II.1. Les principaux procédés de dépôt des couches minces[2].

II.2 Notion de couche mince

Par principe une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physique. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera exacerbé et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif. [1]

II.3 Principe de dépôt de couches minces

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat) les particules du matériau du revêtement doivent traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat.

A l'arrivée du substrat une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de Van der Waals) ou réagissent chimiquement avec le substrat.

Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragment de molécules ionisé. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz, ou le vide. [2]

- Solide : dans cette situation le substrat est en contact avec le solide, seuls les particules qui diffusent du solide vers le substrat forment une couche. Souvent il est très difficile d'obtenir des films minces par contact entre solides exemple : la diffusion de l'oxygène de la silice pour former une couches mince SiO₂ sur un substrat de silicium.
- Milieu liquide : il est facilement utilisable que le premier cas, car le matériau est plus versatile dans cet état (épitaxie en phase liquide, et électrochimique, sol gel).
- Gaz ou vide : dépôt CVD la différence entre le milieu gazeux et le vide est le libre parcours moyen des particules.

Il n'existe pas une méthode standard de dépôt de couche mince qui peut être utilisée dans les différentes situations. La préparation de substrat est souvent une étape très importante pour les dépôts de couche mince afin d'obtenir une bonne adhésion.

Pour caractériser les différents processus de dépôt il faut spécifier les paramètres suivants : [2]

- le milieu transporteur (solide, liquide, gaz ou vide).
- La nature des particules de revêtement (atomes, molécules, ions).
- La méthode d'introduction du matériau de revêtement dans le milieu (mélange, dissolution, évaporation, réaction sur une des électrodes).
- La nature de la réaction sur la surface de substrat (condensation, réaction chimique, implantation).

Dans le tableau II.1 sont résumés, le milieu transporteur, particules de revêtement, méthode d'injection et la surface de réaction de chaque technique de dépôt avec un exemple. [2]

Processus	Exemple	Milieu	Particules de revêtement	Méthode d'injection	Surface de réaction
Oxydation	SiO ₂ /Si	Solide	Atomes	Diffusion	Réaction chimique en surface
Spray	ZnO/verre	Air	Molécules	Pré mélange	Réaction chimique en surface
CVD	Tungstène/verre	Gaz	Molécules	Pré mélange	Réaction chimique en surface
Evaporation	Al/verre	Vide	Atomes	Chauffage	Condensation
Pulvérisation	Ag/Si	Gaz	Atomes	Bombardement de la cible	Condensation
Peinture		Liquide	Molécule	Dissolution	Evaporation du solvant
Epitaxie en phase liquide	GaAs	Liquide	Molécules/Atomes	Le liquide	Croissance cristalline
MBE	GaAs	Vide	Molécules/Atomes	Chauffage	Condensation
Dépôt par faisceau d'ion	BN/silicium	Vide	Ions	plasma	Condensation

Tableau II.1. Principe de dépôt pour différentes méthodes de dépôt. [2]

II.4 Les méthodes physiques

II.4.1 La pulvérisation cathodique

Cette technique fonctionne suivant un procédé d'éjection de matériau à la surface d'un solide (cathode) par le bombardement de particules ionisées et énergétiques d'un gaz neutre (ions Ar). Par simple choc élastique, les ions transfèrent une partie de leur énergie à un ou plusieurs atomes de la surface de la cible, rompent les liaisons et impriment une quantité de mouvement aux atomes arrachés qui se condensent ensuite sur le substrat (anode). L'arrachage des atomes de surface se produit lorsque l'énergie transférée dépasse l'énergie de liaison. Ce processus s'effectue dans une chambre sous vide ; après pompage dans l'enceinte jusqu'à 10^{-4} - 10^{-7} torr, on introduit un gaz généralement de l'argon, à la pression 10^{-3} à 10^{-1} Torr. Le plasma est créé par l'application d'une tension électrique sur la cible, variant entre 500 et 5000 volts. Ce plasma apparaît sous forme d'un nuage lumineux localisé entre les deux électrodes (cible et substrat). Au même instant, un courant électrique s'établit entre l'anode et la cathode. Les électrons sont attirés par l'anode (substrat), et les ions positifs sont attirés par la cathode (cible), d'où le nom de pulvérisation cathodique. Les atomes superficiels de la cible sont expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact des ions positifs contenus dans le gaz luminescent, et sont ensuite déposés sur le substrat. Ce dernier se recouvre progressivement d'une couche du même matériau que celui de la cible. [3]

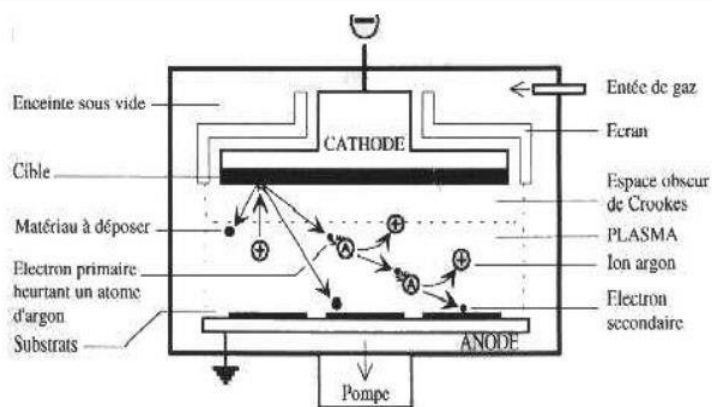


Figure II.2 . Principe de pulvérisation cathodique. [3]

II.4.2 Dépôt par évaporation

Il existe plusieurs méthodes d'évaporation plus ou moins complexes dont la plus simple est l'évaporation par effet Joule. Dans ce cas, le matériau à déposer (la cible) est placé dans un creuset et chauffé jusqu'à évaporation. Le processus se fait sous un vide secondaire pour que les atomes évaporés ne subissent aucune collision. Le matériau ainsi évaporé va par la suite se déposer sur le substrat placé en vis-à-vis de la cible. Cette technique consiste à évaporer le matériau à déposer en le portant à une température suffisante. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la

pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent un obstacle. Cette rencontre peut être le fait soit d'une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte) soit d'un atome ou d'une molécule se déplaçant dans l'espace. Dans le cas de rencontre d'une surface, il y aura séjour de l'atome sur la surface avec échange d'énergie et si la surface est sensiblement plus froide que l'atome il y a condensation définitive. La rencontre d'une molécule résiduelle se traduit généralement par une déviation de l'atome d'évaporant. Il apparaît donc qu'il est indispensable que la pression dans l'enceinte soit suffisamment faible pour que la probabilité de rencontre d'un atome résiduel soit quasi nulle. Cela est réalisé dans les systèmes courants dès que la pression est de l'ordre de 10^{-6} Torr car alors le libre parcours moyen d'un atome dans l'enceinte est statistiquement supérieur aux dimensions de celle-ci. Le principal point faible de cette technique est la nécessité d'utiliser une puissance suffisante pour mettre en vapeur les composés les plus réfractaires. De plus, l'énergie des particules arrachées à la source est relativement faible, ce qui entraîne une adhérence médiocre. [3]

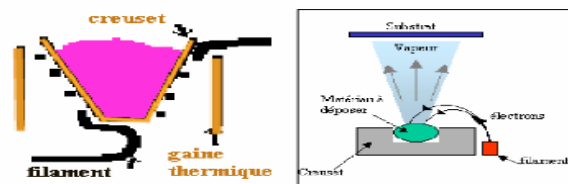


Figure II.3 . Creuset d'évaporation thermique. [3]

II.4.3 Ablation laser

Cette technique est proche de l'Épitaxie par Jets Moléculaires (MBE) puisqu'elle ne diffère de cette dernière que par le moyen d'évaporer le matériau à déposer. On utilise en effet un faisceau laser de forte intensité envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat. La différence avec la MBE est qu'on évapore alors des amas d'atomes. L'avantage de cette technique réside a priori dans sa capacité à conserver la stœchiométrie d'un alliage constituant la cible. Ce problème est particulièrement critique dans le cas des supraconducteurs à haut TC, c'est pourquoi cette technique est surtout utilisée dans ce domaine. En outre, il existe une autre différence importante avec la MBE: dans cette dernière l'énergie des atomes se déposant sur le substrat est uniquement thermique et donc très faible (0,17 eV pour 1000°C) alors qu'elle peut être beaucoup plus importante en ablation laser. La thermalisation des atomes arrivant sur le substrat est donc très différente en MBE qu'en ablation laser, ce qui peut avoir des répercussions importantes sur les mécanismes de croissance. [3]

II .5- Méthodes chimiques

II. 5.1. Le dépôt chimique en phase gazeuse (CVD)

Est un processus de dépôt sous vide à partir de précurseurs gazeux qui réagissent ou se décomposent à la surface du substrat pour réaliser les couches désirées (. Figure I-1).

Les formes de CVD les plus utilisées sont :

- le dépôt Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique ou à basse pression
- le dépôt par couche atomique (ALD)
- ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence
- Cependant ces techniques ont l'inconvénient de la complexité de son installation à laquelle il faut ajouter tout le système de sécurité des conduites de gaz en regard à la toxicité des précurseurs organo-métalliques, et d'avoir une température de réaction souvent élevée (de l'ordre de 400 °C). [2]

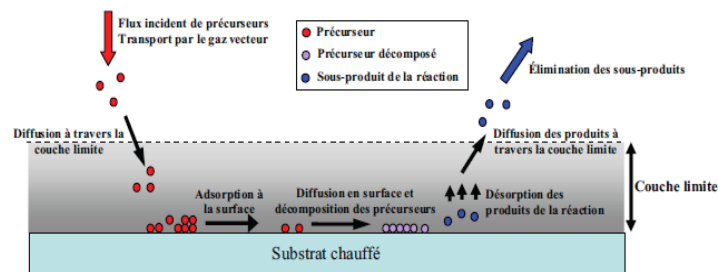


Figure II.4 .Schéma de principe de dépôt CVD. [2]

II. 5.2 Méthode Sol gel

La méthode de dépôt par voie sol-gel présente l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre et d'être peu coûteuse. Elle ne nécessite pas d'équipements lourds et spécifiques comme la MOCVD et s'effectue sans vide. Le principe consiste simplement à étaler à la tournette sur un substrat une solution contenant un solvant et des agents précurseurs du ZnO. Le solvant est ensuite évaporé et un traitement thermique permet de cristalliser la couche.

Cette méthode a l'inconvénient de l'épaisseur faible (quelques 10 nm par étape) et une itération des étapes d'étalement à la tournette et d'évaporation du solvant doit être effectuée afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent tous les recuits successifs d'évaporation. Ceci augmente ainsi les risques de court-circuit lors des tests électriques.[2]

II .5.3. Spray Pyrolyse

Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi <<spray pyrolysis>> à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc ; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [3]

II .5.4. Dépôt Electrolytique

Les films doivent être développés sur une cathode en métal, et la grande variété de bains électrolytiques qui sont décrits dans les textes sont visés en donnant un dépôt avec la bonne adhérence, taille appropriée de cristallite pour le but envisagé, et uniformité. Un autre but du bain est pour empêcher les réactions secondaires, mais, néanmoins, cette dernière limite habituellement le taux de la croissance qui peut être obtenue. le type de croissance peut changer du cristal simple ou des agrégats cristallins, le mécanisme de la croissance sont toujours à l'étude Le dépôt est régi par la première et la deuxième loi d'électrolyses :

- A / le poids de matériel déposé est proportionnel à la quantité de l'électricité passée.
- B/ le poids de matériel déposé par la même quantité de l'électricité est en rapport d'équivalent chimique. L'équation qui présente cette loi et donnée par :

$$W = EIT \alpha$$

- W : est le poids déposé / cm^2 .
- E : est l'équivalent électrochimique dans g / C.
- I : est la densité de courant.
- T : est le temps et α l'efficacité courante.

Ce dernier facteur peut varier dans une large limite finie mais, pour les réactions qui sont acceptables pour la croissance, est prévu pour être entre 1 et 0.5. Les équivalents électrochimiques changent plus de deux ordres de grandeur, exemples : l'or ($2.04 \times 10^{-3} g / C$) et aluminium ($0.09 \times 10^{-3} g / C$).

les taux de croissance obtenus peuvent être très grands, par exemple, 1 μ de l'argent sera produit dans 1 sec pour une densité de courant de $1 A/cm^2$ (supposant $\alpha=1$), (ce sera équivalent au taux de croissance de 10 A°/sec à une densité de $1 mA/cm^2$). L'appareil requis pour la croissance de ces films est extrêmement simple à réaliser [4].

II.6. Mécanismes de croissance des couches minces

La structure microscopique des couches minces est très sensible aux propriétés physiques et chimiques du matériau en question au cours de sa croissance ainsi que les conditions physiques pour sédimentation à chaque étape du développement de la couche mince où toutes les méthodes d'installation des couches minces sont soumises à trois étapes :

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées
- Le transport de ces espèces vers le substrat
- La condensation des précipités sur le substrat [5].

II.6.1.1. Nucléation

A cette étape apparaît sur la façade supérieure du verre de matériau déposé. C'est le phénomène correspond à des changements d'état, Ces changements sont le point tournant qui développe l'état du matériau dans une nouvelle structure physique ou chimique. Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle "clusters". Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie [4].

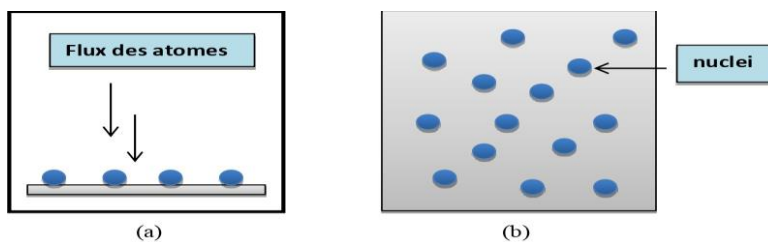


Figure II.5 .Représente l'étape de la nucléation des couches minces, (a) : l'arrivée des atomes sur un substrat, (b) : la morphologie du substrat [4]

I.6.1.2. La coalescence

lorsque la taille des noyaux formés dans la phase précédente augmente, ils se rejoignent et se rapprochent progressivement les uns des autres produit d'îlots à la surface du substrat, où cette phase est caractérisée par la fusion de groupes entre eux pour former une couche recouvrant progressivement le substrat.

I.6.1.3. La croissance

C'est La dernière étape dans la formation de la couche, dans cet étape les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands possède la terminologie d'agglomération et est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. On obtient Cette amélioration par augmentant la température du substrat .Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant

d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous.[4] .

II.7. Techniques de caractérisation et méthodes d'analyse

II.7.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

Découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen, les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Ångström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) [6] permet d'obtenir des informations détaillées sur la composition, la structure cristallographique et la microstructure des matériaux .La production des rayons X se fait généralement suivant le même procédé que celui utilisé en imagerie médicale. Des électrons arrachés à un filament de tungstène chauffé électriquement sont accélérés sous l'effet d'un champ électrique intense (tension de 50 kV) pour bombarder une anode (ou anticathode) faite de matériaux différents selon les applications visées.

Maintenant, il y a plusieurs techniques d'analyse des profils des raies de diffraction X. Parmi les méthodes les plus utilisées, on cite la méthode de Scherrer-Wilson. Cette méthode, incorporée récemment dans un logiciel d'ajustement des diffractogrammes de diffraction X, basé sur des fonctions mathématiques (Lorentzienne, Gaussien, ...) pour bien décrire le profil des raies de diffraction X et faire une analyse qualitative et quantitative d'un matériau donné. Parmi les logiciels les plus utilisés, on cite le HighScore Plus. Ce logiciel a des avantages et des inconvénients, dans le but d'exploiter un diffractogramme de diffraction X et faire une analyse quantitative, qualitative et microstructural d'un matériau donné. Le logiciel HighScore Plus de Philips a été fréquemment exploité et parfaitement maîtrisé.



Figure II.6. Diffractomètre sur poudre. [6]

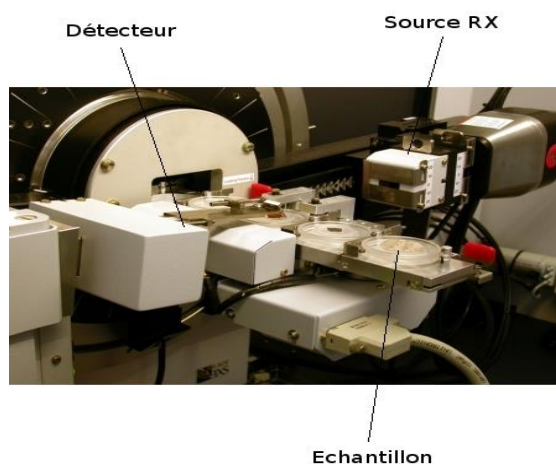


Figure II.7 . Zoom autour du détecteur[6].

II.8. Spectroscopie UV-visible-NIR

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral. Non destructive et rapide, cette spectroscopie est largement répandue en travaux pratiques de chimie ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique. [8]

- **Principe de la spectroscopie UV - Visible**

L'interaction électromagnétique est l'une des interactions concernées par ce modèle unifié. Elle rend compte de l'interaction entre une onde électromagnétique et une particule chargée. L'interaction matière-rayonnement en est une illustration parfaite. A l'échelle atomique, la matière n'étant pas continue mais constituée d'assemblage de particules élémentaires, l'énergie ne l'est pas non plus et ne peut prendre que des valeurs discrètes. L'énergie totale d'un édifice atomique peut se mettre sous la forme de la somme suivante :

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans}$$

E_{el} représente l'énergie électronique, E_{vib} l'énergie vibrationnelle, E_{rot} l'énergie rotationnelle et E_{trans} l'énergie de translation du système.

Les trois premières sont de nature quantique, et par conséquent quantifiées, alors que le terme E_{trans} correspond à un mouvement macroscopique du centre de gravité de l'édifice. Ce dernier n'est donc pas quantifié et peut prendre ses valeurs dans un continuum d'énergie. [8]

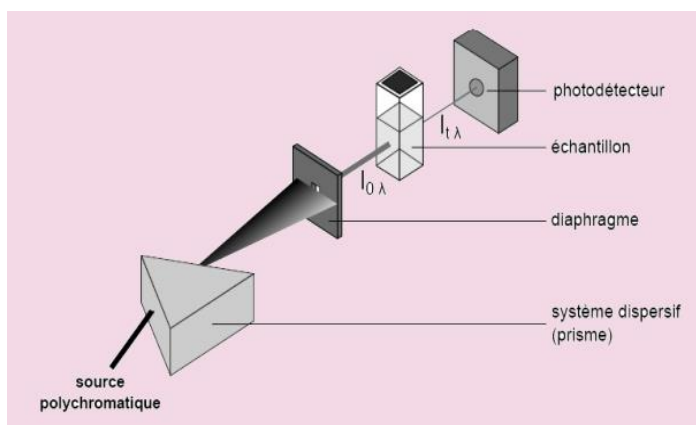


Figure.II.8. Principe de fonctionnement. [8]



Figure II.9. Spectromètre CARY 400. [8]

II.9. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse rapide permettant d'identifier rapidement les fonctions chimiques des molécules présentes dans les matériaux analysés (solides, liquides ou plus rarement gazeux). Cette technique repose sur l'absorption par l'échantillon de radiations électromagnétiques infrarouges comprises entre 1 et 50 μm (micromètre). Cette bande spectrale est divisée en proche infrarouge (de 1 à 2.5 μm) et en moyen infrarouge (de 2.5 à 50 μm). Le moyen infrarouge est utilisé pour identifier des molécules organiques dont il permet de garder une sorte d'empreinte digitale. Selon le matériau analysé et des informations souhaitées, la spectroscopie infrarouge peut être complétée par d'autres techniques analytiques comme la spectroscopie UV-visible ou la spectroscopie Raman. [9]

- **Principes et généralité**

On compare l'intensité I du rayonnement transmis par l'échantillon étudié à l'intensité du rayonnement incident I_0 à différentes longueurs d'onde dans le domaine infrarouge. On obtient ainsi un spectre d'absorption qui donne la transmittance $T = I/I_0$ ou l'absorbance $A = -\log(I/I_0)$ de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde incidente ou du nombre d'onde (inverse de la longueur d'onde). Etant donné le nombre et la complexité des bandes d'absorption, le spectre infrarouge d'une molécule donnée est caractéristique de celle-ci et peut donc être utilisé pour l'identifier, en consultant des tables de correspondance ou par comparaison avec des spectres de référence enregistrés dans une spectrothèque. Ainsi, lors d'études comparatives de deux substances, des spectres infrarouges identiques indiquent des substances identiques. [9]



Figure II.10. Spectrophotomètre infrarouge à transformée de fourier. [9]

II.10. Dispositif expérimental

Le dépôt de couche mince par spray pyrolyse ultrasonique (USP) a été réalisé au laboratoire de Structures, Propriétés et Interaction Inter-Atomiques (LASPI²A) de l'Université Abbes Laghrour de Khenchela, le dispositif expérimental utilisé est présenté sur la (Figure II.11).

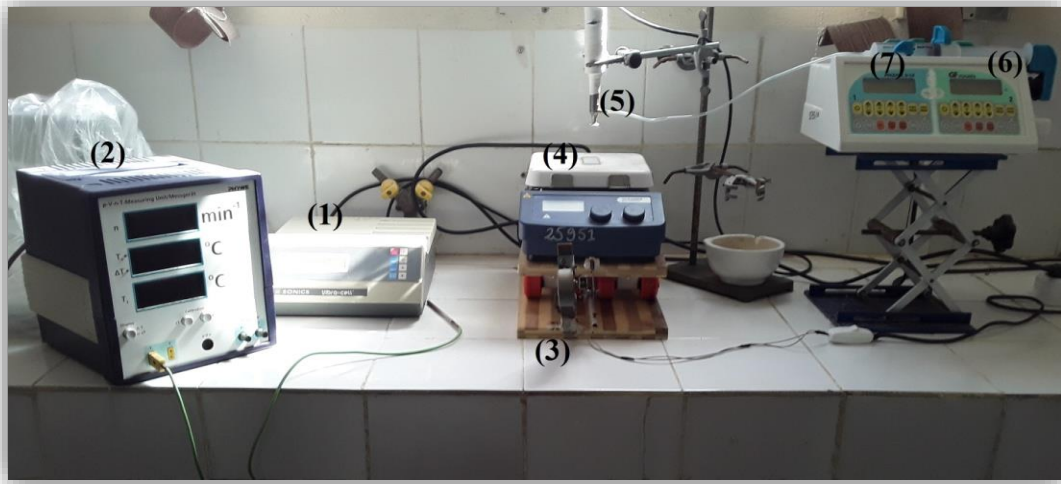


Figure II.11. Dispositif de dépôt des couches minces par spray pyrolyse ultrasonique.

- 1. Générateur ultrasonique.
- 2. Bloc de mesure de la température.
- 3. Un porte substrat + chauffage par effet joule + Régulateur de température.
- 4. Substrat.
- 5. Atomiseur.
- 6. Seringue porte solution.
- 7. contrôleur de débit (débitmètre).

II.11. Nettoyage des substrats

Le nettoyage des substrats suit les étapes suivantes :

- 1- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- 2- Utiliser le papier optique.
- 3- Rinçage à l'eau distillée.
- 4- Bain ultrasonique à l'acétone 15 min.
- 5- Rinçage à l'eau distillée.
- 6- Bain ultrasonique à l'éthanol 15 min Pour éliminer les traces d'impuretés en suspension à la surface du substrat et des substrats.
- 7- Nettoyé à l'eau distillée aux ultrasons.
- 8- Séchage avec un papier optique.

II.12. Préparation de solution

La solution utilisée pour le dépôt de couche minces ZnO est composée d'acétate de zinc $[Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O]$ comme solvant on a utilisé :

Le méthanol (CH_3OH) mais à partir d'une certaine température de chauffage du substrat, il s'enflamme donc aux températures élevées on utilisés l'eau distillée comme solvant avec le méthanol. Les propriétés physiques de l'acétate de zinc sont :

La formule moléculaire	$[Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O]$
La masse molaire	219.50 g / mol
Etat physique	solide
Densité	1.735g/ml à 20°C
Point de fusion	237°C

Tableau II.2. Propriétés physiques de l'acétate de zinc.

Calculer de la masse en fonction de la concentration.

Pour une concentration C on a : $C = \frac{n}{V_{\text{méthanol}}}$

Avec :

C : la concentration de la solution (mol/l)

n : le nombre de mole (mole)

$V_{\text{méthanol}}$: le volume du solvant(ml)

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

$m_{Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O}$: la masse de l'acétate de zinc.

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

On combine entre les deux équations en trouve que :

$$C = \frac{m_{Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O}}{V_{\text{méthanol}} \cdot M_{Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O}}$$

$$m_{Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O} = C \cdot V_{\text{méthanol}} \cdot M_{Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O}$$

- Condition expérimentales :

Les paramètres conditionnant ce dépôt est :

- la température de chauffage de substrat sélectionnée de : T=450°C.
- distance bec substrat(cm) : H=10cm.

- Débit de précurseur : $D=10\text{ml/h}$.
- Tempe de dépôt : 3h30min.

II.12. Traitement thermique

Le recuit est un traitement thermique que permet d'améliorer la cristallisation des couches il comprend trois étapes :

- 1- Un chauffage à une certaine température dite de recuit.
- 2- Un maintien de durée variable à cette température.
- 3- Un refroidissement à l'eau appelé trempe et un refroidissement lent que peut se faire à l'air ou dans le four éteint.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthode de synthèse sol-gel et la technique de dépôt dip-coating utilisée pour élaborer nos couches minces de ZnO et de ZnO dopé par l'Ag. Aussi nous avons donné une description de toutes les techniques de caractérisation employées pour suivre l'évolution des propriétés de nos couches minces avec les conditions d'élaboration.

Références-Chapitre II

- [1] A. Mosbah, Elaboration et Caractrisation de couches minces de ZnO, Mémoire de Doctorat, Université FRERES MENTOURI - CONSTANTINE 1é, pp.3- (2009).
- [2] A.Sihem , «Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde deZinc Obtenues par Spray Pyrolyse » , mémoire de magister , université Mentouri, Constantine. , pp.27-30- () .
- [3] R. Boudissa, Etude du système Ni-Si sous forme de couches Minces formées par évaporation par effet joule. , Mémoire de DIPLOME DE MAGISTER, Université FRERES MENTOURI - CONSTANTINE 1é, pp.21-25-26- (2011).
- [4] Djelloul. A , Etude des propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches de CdS,ZnS et CIS pour application cellules solaires de type métal/TCO/CdS/CIS » , Thèse de Doctorat , Université d'Oran , (2017).
- [5] D. S , T. I , « Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par spray ultrasonique pyrolyse » , mémoire de master , université de Msila , (2018).
- [6]<http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml>.
- [7] C. Rakem,M.Zerouali, Étude des propriétés physicochimique de films d'oxyde métallique. Mémoire de Master, Université Abbés LAGHROUR DE KHENCHELA1é, pp.3- (2020).
- [8] <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/spectroscopies/introduction-a-la-spectroscopie-uv-visible>
- [9] <https://www.lpc-expert.fr/instrumentation/84-spectrometre-infrarouge-a-transformee-de-fourier>

Chapitre III

Résultats et interprétation

« Il ne faut conclure que quand on ne peut pas faire autrement »

L.Pasteur

III. Introduction

Principalement, le bon choix des différents paramètres d'élaboration des couches minces est très important pour la maîtrise des différentes propriétés de ces dernières. Après la synthèse, les couches minces de ZnO dopé par différentes concentrations d'argent (Ag : 0, 1, 3, 6, 9 et 10% en poids) ont été caractérisées par différentes techniques à savoir : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infra-rouge à transformé de Fourier et la spectroscopie UV-Visible.

III.1 Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)

Le diagramme de diffraction des rayons X du film mince ZnO pur déposé sur substrat de verre est reporté sur la figure (III.1). Le film déposé est polycristallin par la présence de plusieurs pics de diffraction avec une structure hexagonale de type Wurtzite, tel que le spectre DRX illustre. Le film de ZnO ne comporte aucune impureté ou seconde phase. Ce résultat concorde avec la bibliographie [1]. La cristallisation du ZnO avec la structure hexagonale wurtzite est notée par la présence des pics sur le spectre correspondants principalement aux plans atomiques (100), (002), (101) et (103) positionnés aux angles de diffraction $2\theta = 31,605^\circ$, $34,157^\circ$, $35,973^\circ$ et $62,505^\circ$, respectivement conformément à la carte JCPDS 00-036-1451, annexe A. On remarque que le pic le plus intense est selon le plan (002).

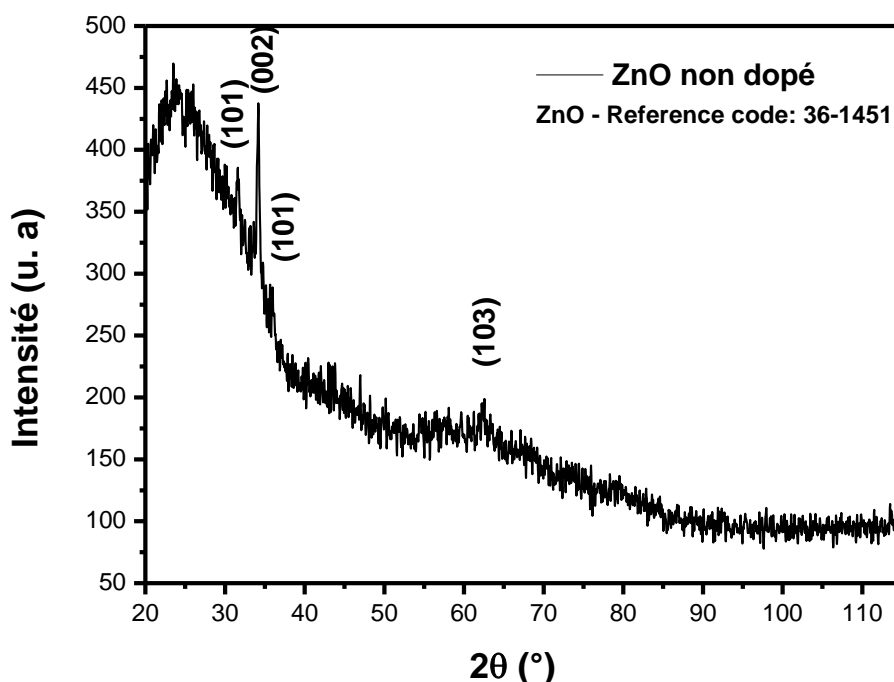


Figure III.1. Spectre DRX du film ZnO non dopé recuit à 550°C-2h. Phase de l'oxyde ZnO pur.

III.1.1. Taille des cristallites

La taille des cristallites D dans la couche mince ZnO non dopée a été déterminée à partir du plan (002) le plus intense du spectre DRX par la formule Scherrer (III.1) et les paramètres de maille de ZnO ont été déterminés par les formules (III.2) et (III.3) suivantes [2, 3] et le résultat est noté dans le tableau III.1 :

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

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

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

Où λ , $\theta_{(hkl)}$ et $\beta_{(hkl)}$ sont, respectivement, la longueur d'onde des rayons X (0,15418 nm), l'angle de diffraction de Bragg en degrés et la largeur de ligne à mi-hauteur en radians. $d_{(hkl)}$ est la distance interculaire entre les plans d'indices (hkl).

	Position 2 θ (°)	d_{hkl} (Å)	h k l	FWHM (β (°))	D (nm)	c(Å)	a(Å)
ZnO pur	34,157	2.624	0 0 2	0.283	31	5.251	3.215

Tableau III.1. Différents paramètres structuraux et taille des cristallites de ZnO non dopé à partir du diffractogramme des RX.

III.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La Figure (III.2) illustre le modèle FTIR du film ZnO non dopé. Le mode d'étirement du Zn-O dans la structure du film ZnO synthétisé est centré à environ 464 cm^{-1} et décalé vers le bleu par rapport à celui du matériau massif ($437,33 \text{ cm}^{-1}$), des chercheurs précédents ont trouvé la bande IR ZnO entre 419 et 464 cm^{-1} [4, 5, 6, 7]. Les bandes formées à environ 1633 , 1385 et 1038 cm^{-1} sont dues à la vibration de flexion H-O-H de l'eau adsorbée [8], au mode d'étirement C=O du sel précurseur d'acétate (modes de vibration du métal attachés aux groupes hydroxyle) [5] et à la déformation vibrations de Si-O (verre) [9], respectivement.

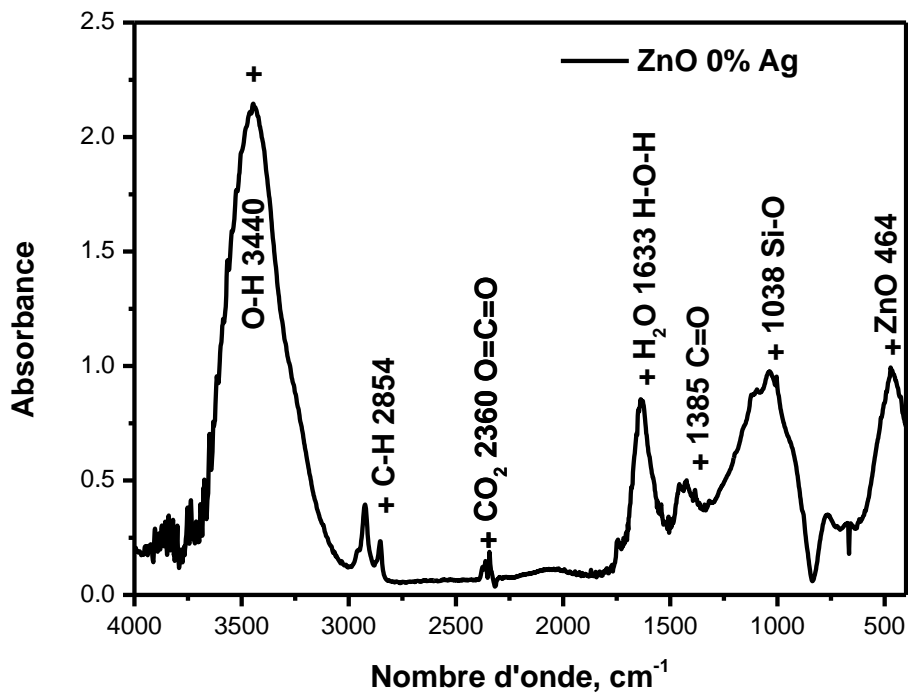


Figure III.2. Spectre FTIR du film ZnO non dopé, exhibant sa bande de vibration.

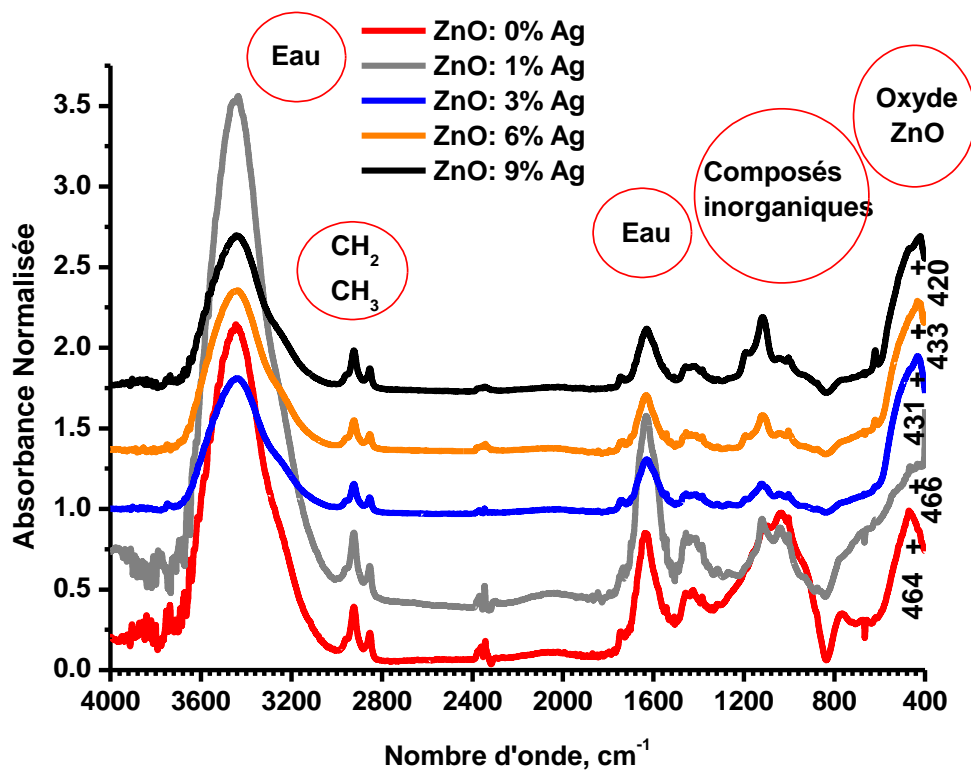


Figure III.3. Superposition des spectres FTIR des films (ZnO : 0, 1, 3, 6 et 9% Ag).

La figure (III.3) représente une superposition des courbes FTIR des films ZnO non dopé et dopés par différents taux (1, 3, 6 et 9%) d'argent. On observe que le mode de vibration Zn-O du ZnO

est décalé vers le rouge 464 cm^{-1} pour le film non dopé, ensuite vers le bleu pour les films dopés à l'Ag. Ce décalage est d'autant moins important que la concentration en argent augmente de 3% (431 cm^{-1}) à 9% (420 cm^{-1}), sauf pour les taux de 6% un décalage plus important (433 cm^{-1}) et de 1% un décalage vers (466 cm^{-1}). L'intensité des bandes d'absorption de la liaison C-O diminue à (2400 cm^{-1}) pour les concentrations 6 et 9% d'Ag.

III.3. Analyse de transmittance par spectrométrie UV-Visible

Sur la figure III.4, on a reporté la courbe de transmission optique de la couche mince relative à l'oxyde de zinc pur. Le film ZnO est transparent dans la région visible (400-800 nm) et le proche infra-rouge (800-1100 nm), présentant une transmission moyenne d'environ 85 %. La limite d'absorption est observée avec une pente à la longueur d'onde d'environ 380 nm. La position du gap ou de la bande est associée au bord d'absorption dans ZnO. Le film reflète une seule limite d'absorption renvoyant à la pureté de l'oxyde déposé.

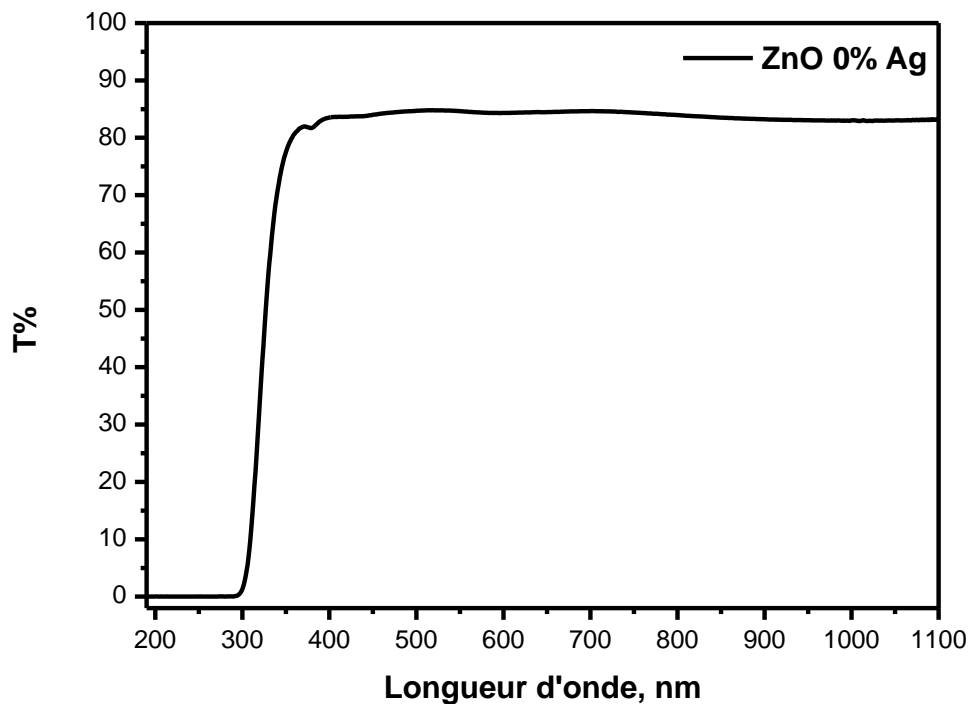


Figure III. 4. Courbe de transmission du film mince ZnO non dopé.

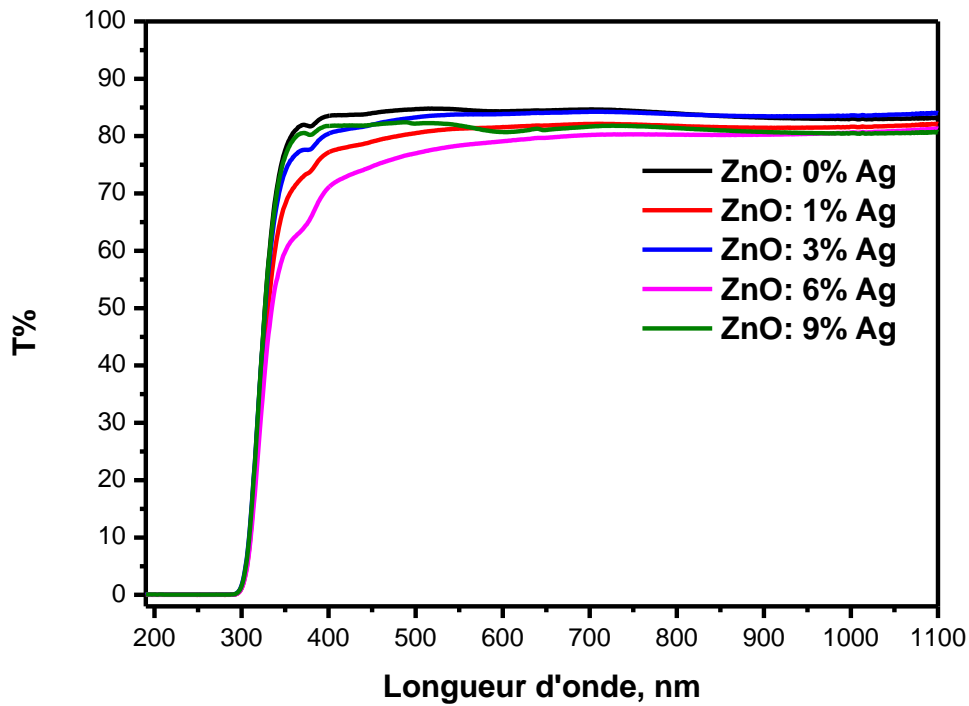


Figure III. 5. Superposition des spectres de transmission des couches minces ZnO non dopé et dopés à l'argent par (1, 3, 6 et 9%).

Les spectres de transmission optique des films minces ZnO non dopé et déposés par différents taux de dopage à l'Ag sur substrat de verre ont été enregistrés en fonction de la longueur d'onde dans la gamme 190-1100 nm et sont représentés sur la figure (III.5).

Tous les films ZnO sont transparents dans la région visible (400-800 nm) et le proche infra-rouge (800-1100 nm), présentent une transmission moyenne qui varie avec la quantité d'argent introduite dans la matrice de ZnO d'environ 75 à 85 % pour les couches non dopées et dopées entre 1 et 9% Ag. L'augmentation de la quantité d'Ag entraîne une variation sur la transmission. La variation entre la transparence des films ; peut être également due à leurs épaisseurs relatives. La chute de la transmission pour les longueurs d'ondes autour de 380 nm, correspond à l'absorption intrinsèque dans ZnO due aux transitions d'électrons entre la bande de valence et la bande de conduction ($O_{2p} \rightarrow Zn_{3d}$) [10, 11]. Les seuils d'absorption de ZnO connaissent des décalages vers les grandes longueurs d'ondes avec la variation du taux massique de dopage appliqué, corrélativement aux changements des énergies de la bande interdite. Cela peut être dû à des changements dans leurs morphologies, la taille (réduction qui engendre une diminution d' E_g) des particules et les microstructures de surface [10]. Les spectres avec 3, 6 et 9% Ag connaissent deux bords et épaulement de l'absorption, ce qui est peut être due à la présence de plusieurs oxydes dans ces films.

III.4. Dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène (BM)

Une solution diluée en polluant organique de bleu de méthylène (BM) de concentration initiale ($2.10^{-5}M$), soit une concentration (2.10^{-5} mol/L) est dégradée par les films de photo-catalyseurs ZnO pur et dopés par l'argent sous irradiation UV. Un prélèvement de chaque solution sera analysé par spectroscopie UV-Visible en mode absorbance, pour la longueur d'onde $\lambda = 664 \text{ nm}$ pour le BM.

III.4.1 Cinétique de la dégradation photo-catalytique

La cinétique de dégradation du MB a été analysée en outre pour révéler la vitesse de réaction des échantillons sur la base des résultats ci-dessus. Les données ont été ajustées par une équation cinétique du premier ordre (Équation III.4), un modèle couramment utilisé pour décrire la dégradation des polluants organiques [12, 13] :

$$\ln(C_0/C) = kt \quad \text{III.4}$$

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

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

$k \times 10^{-2} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	Taux de dopage en Ag(%) du ZnO
$3,73 \pm 0,35$	1
$3,42 \pm 0,20$	3
$1,41 \pm 0,09$	0
$0,72 \pm 0,09$	6
$0,38 \pm 0,06$	9

Tableau III.2 Constantes de vitesse de dégradation du BM obtenues à partir du modèle de premier ordre.

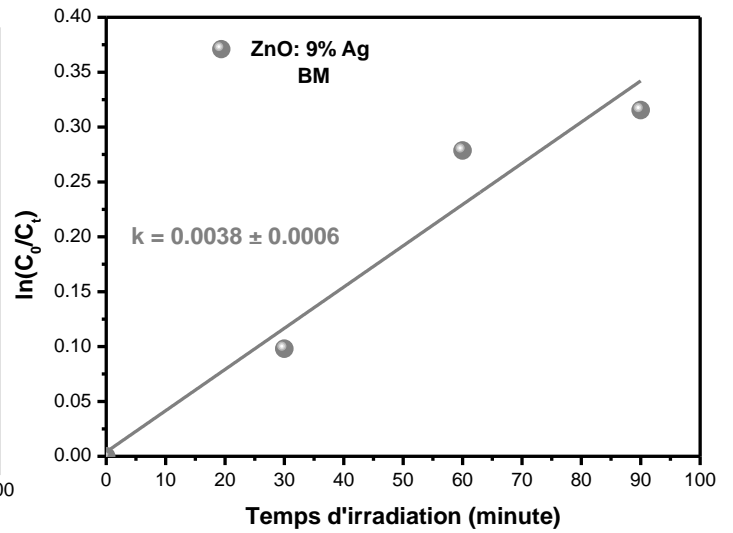
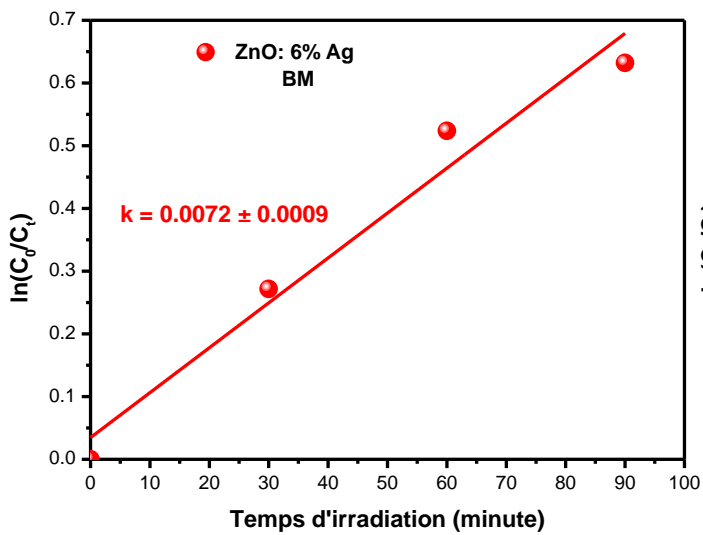
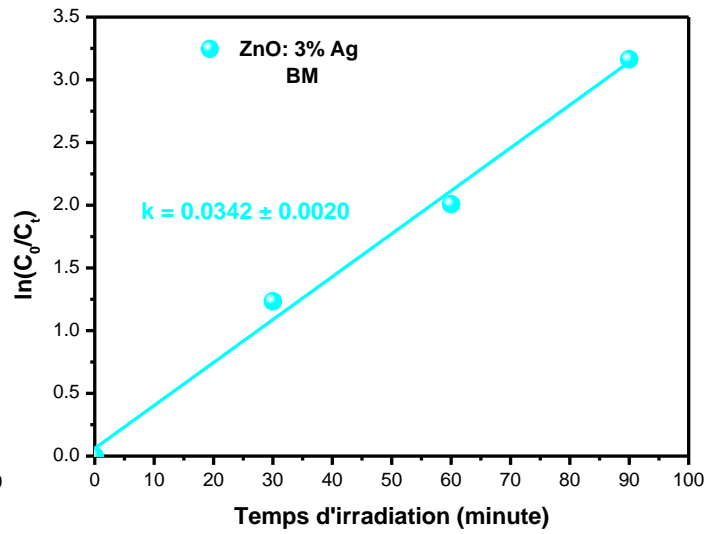
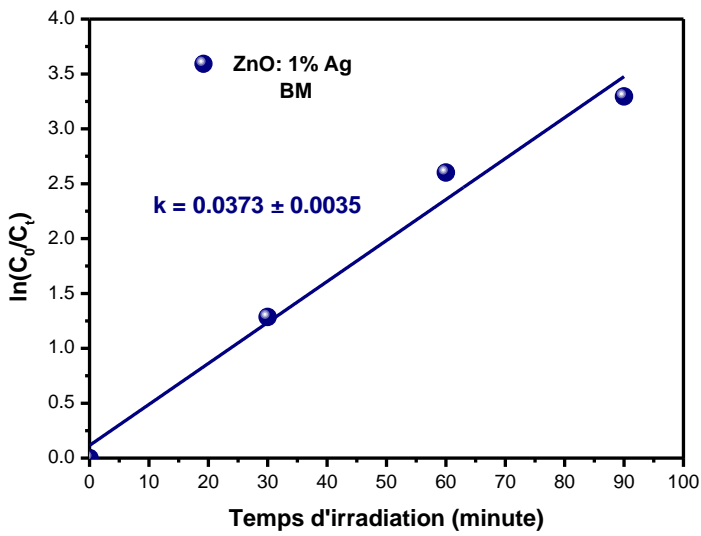
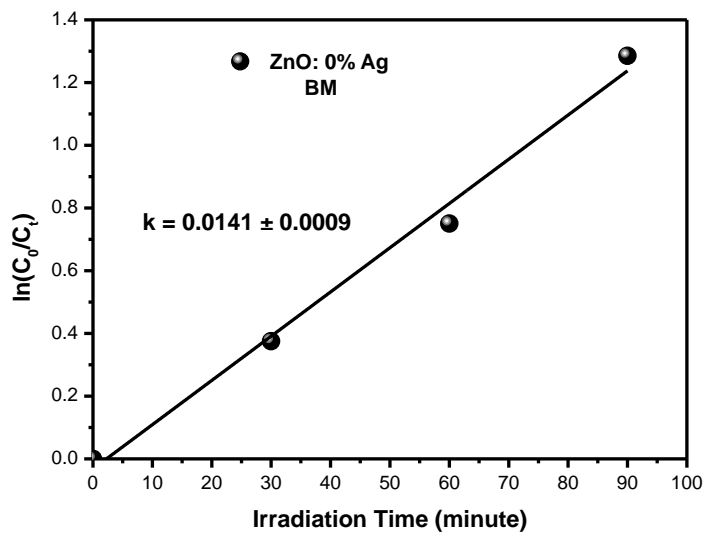


Figure III. 6 Tracés de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation des films ZnO : Ag (0, 1, 3 6 et 9%). C_0 est la concentration initiale du BM et C est la concentration après irradiation en minute.

La figure III. 6 montre la cinétique de la réaction de dégradation du bleu de méthylène en fonction du temps d'exposition aux UV de ZnO. Les variations de $\ln C_0/C$ en fonction du temps d'irradiation sont linéaire et la pente de cette régression linéaire donne la constante de vitesse du premier ordre puis somme les valeurs de la constante de décroissance en présence de différents films photocatalyseurs. La meilleure efficacité photocatalytique a été obtenue en utilisant ZnO (1% Ag) à taux constant $K = 0.0373 \text{ min}^{-1}$ puis ZnO (3% Ag) à taux constant $K = 0.0342 \text{ min}^{-1}$, ZnO (0% Ag) avec $K = 0.0141 \text{ min}^{-1}$ et ZnO (6% Ag) avec $K = 0.0072 \text{ min}^{-1}$, ces quatre valeur améliorent la réponse photocatalytique des photocatalyseurs et éliminer le BM et enfin ZnO (9% Ag) avec une constante $K = 0.0038 \text{ min}^{-1}$.

III.4.2 Taux de dégradation et efficacité des photo-catalyseurs

La variation du taux de dégradation en fonction de la concentration des différents oxydes est illustrée sur la figure (III.18). Le taux de dégradation après un temps t , (tableau III.3) est calculé d'après la formule (III.5) suivante [13] :

$$\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{III.5})$$

Avec :

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

Minutes	T(%)	T(%)	T(%)	T(%)	T(%)
	0% Ag	1% Ag	3% Ag	6% Ag	9% Ag
0	0	0	0	0	0
30	31.28	72.35	70.87	23.8	9.34
60	52.78	92.59	86.58	40.77	24.31
90	72.35	96.29	95.77	46.85	27.06

Tableaux III.3 Valeurs des taux de dégradation du BM sous UV.

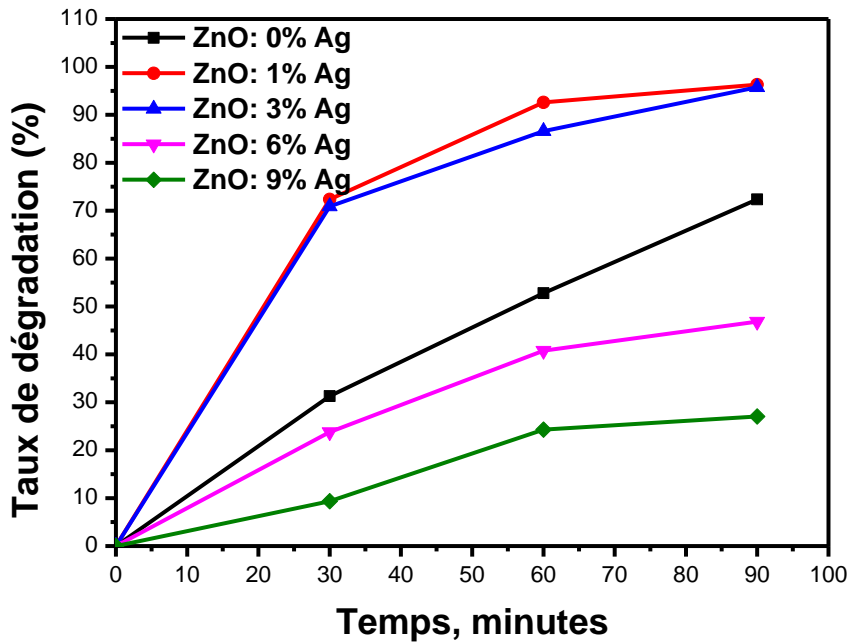


Figure III.7 Normalisation du taux de la dégradation du BM en fonction du temps d'irradiation par les différents oxydes.

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

On remarque dans les premières minutes que la dégradation du BM est très avancée par ZnO(1%Ag) avec une efficacité importante suivi du système ZnO(3%Ag) puis le système ZnO(0%Ag), et avec une efficacité moindre pour ZnO(6%Ag), et avec une très efficacité moindre pour le ZnO(9%Ag). Les oxydes présentent des proportions quelque peu variables jusqu'à la fin du temps, qui est de 90 minutes. On note que T (1% Ag = 96,29 %) après 90 minutes de dégradation de BM est la plus importante, c'est donc un bon catalyseur, ainsi que (3% Ag = 95,77 %) suivi de ZnO(0%Ag) avec T (0% Ag = 72,35 %), le films ZnO(6%Ag) avait le pourcentage 46,85 % après 90. Enfin ZnO(9%Ag) avec le pourcentage 27,09 % après 90 minutes.

Références-Chapitre III

- [1] S. Amara « Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques ».Thèse de doctorat, Université Sétif 1, 2015, page71.
- [2] J. Zhao, J. Ni, X. Zhao and Y.Xiong, "Preparation and characterization of transparent conductive zinc doped tin oxide thin films prepared by radio-frequency magnetron sputtering" Univ.Technol.Mater Sci, vol. 26, pp. 388-392 (2011).
- [3] Z. Sofiani, B. Derkowska, P. Dalasinski, M. Wojdyła, S. Dabos-Seignon, M. A. Lamrani, L. Dghoughi, W. Bała, M. Addou, B. Sahraoui, "Optical properties of ZnO:Ce layer grown by spray pyrolysis" Optics Communications vol. 267, pp. 433- 439 (2006).
- [4] S. Iaiche and A. Djelloul, ZnO/ZnAl₂O₄ Nanocomposite Films Studied by X-Ray Diffraction, FTIR, and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, J. Spectr. (2015).
- [5] M. Ebrahimizadeh Abrishami, S.M. Hosseini, E. Attarankakhki and M. Ghasemifards, Synthesis and structure of pure and Mn-doped zinc oxide nanopowders, Inter. J. Nan. 9: 1 & 2 (2010) 19–28.
- [6] A. Djelloul, M-S. Aida, J. Bougdira, Photoluminescence, FTIR and X-ray diffraction studies on undoped and Al-doped ZnO thin films grown on polycrystalline α -alumina substrates by ultrasonic spray pyrolysis, J. Lum. 130 (2010) 2113–2117.
- [7] K. Bouzid, A. Djelloul, N. Bouzid, J. Bougdira, Electrical resistivity and photoluminescence of zinc oxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis, Phys.Stat. Sol. A, 206: 1 (2009) 106–115.
- [8] S-F. Wang, G-Z. Sun, L-M. Fang, L. Lei, X. Xiang & X-T. Zu, A comparative study of ZnAl₂O₄ nanoparticles synthesized from different aluminum salts for use as fluorescence materials, Scie. Rep. 5:12849 (2015).
- [9] D. Djouadi, A. Chelouche, A. Aksas, Amplification of the UV Emission of ZnO: Al Thin Films Prepared by Sol-Gel Method, J. Mater. Environ. Sci. 3: 3 (2012) 585-590.
- [10] A. Khorsand Zak, M. Ebrahimizadeh Abrishami, W.H. Abd. Majid, R. Yousefi, S.M. Hosseini, "Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol–gel combustion method", *Ceramics International*, 37 (2011) 393–398.
- [11] H. Yu, J. Yu, B. Cheng, M. Zhou, "Effects of hydrothermal post-treatment on microstructures and morphology of titanate nanoribbons", *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2006) 349–354.
- [12]S. Dong, L. Cui, W. Zhang, L. Xia, S. Zhou, C. K. Russell, M. Fand, J. Feng, J. Sun, "Double-shelled ZnSnO₃ hollow cubes for efficient photocatalyticdegradation of antibiotic wastewater", *Chemical Engineering Journal*, (2019) <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123279>.
- [13] Talinungsang,D. Upadhaya, P. Kumar,D. Dhar Purkayastha, "Superhydrophilicity of photocatalytic ZnO/SnO₂ heterostructure for self-cleaning applications", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, (2019) <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05127-8>.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté d'une part sur l'élaboration de couches minces de l'oxyde de zinc non dopé et dopé par différents pourcentages d'argent (0, 1, 3, 6 et 9% en poids). Ces couches ont fait l'objet d'une caractérisation structurale, physicochimique et fait photo-catalytique.

A travers l'étude qui entre dans le cadre de préparation du présent mémoire de master 2, nous avons acquis une expérience des dépôts des couches par la méthode de spray pyrolyse ultrasonique (USP), disponible au «Laboratoire de Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques » (LASPI²A) de l'Université de Khenchela.

Dans ce travail nous avons élaborés des couches minces de ZnO pur et de ZnO dopé par l'Ag avec différents pourcentages massiques (0, 1, 3, 6 et 9%) par spray pyrolyse pneumatique. La préparation des solutions se fait à une température proche de l'ambiante par un mélange des produits chimiques sus-cités auparavant, dans des proportions massiques et volumiques adéquates pour en obtenir des solutions avec différents degrés de dopage. Le mélange est agité d'une façon continue jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. La technique de dépôt des couches utilisées dans de ce travail est simple, facile de réalisation, et on n'a pas recours au vide. Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité et présentent une excellente adhérence.

Les couches minces ZnO ont été caractérisées par des méthodes variées : la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la spectroscopie infrarouge (FTIR) et spectrophotométrie UV-visible pour l'étude des propriétés chimiques et optique. L'application des films à la dégradation du bleu de méthylène (BM) en solution diluée en polluant de concentration (2.10^{-5} mol/L) a été réalisée. La synthèse des résultats de la caractérisation de ce travail a donné :

- La couche mince de l'oxyde de zinc (ZnO) non dopé a une structure hexagonale Wurtzite avec une orientation préférentielle (002) suivant l'axe c. La taille des cristallites est de 31 nm.
- L'analyse par FTIR des couches minces ZnO converge avec la DRX. Le mode de vibration typique du Zn-O dans la structure du ZnO est observé pour tous les films renvoyant à une pureté des spécimens. Ce mode est décalé vers le rouge 464 cm^{-1} pour le film non dopé par rapport à celui du matériau massif, ensuite vers le bleu pour les films dopés à l'Ag.
- La spectrophotométrie UV visible de ces films confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents de ZnO non dopée et dopées entre 1 et 9% Ag dans la région du visible d'environ 75 à 85 %. Les seuils d'absorption de ZnO connaissent des décalages vers les grandes longueurs d'ondes avec la variation du taux massique de dopage appliqué.

- La cinétique de la réaction de décomposition de bleu de méthylène est suivie en étudiant la variation de la concentration de cette solution en fonction du temps d'irradiation aux UV. Les variations de $\ln C_0/C$ en fonction du temps d'irradiation sont linéaires, la meilleure efficacité photo-catalytique (96%) est obtenue après 90 minutes avec le film de ZnO dopé par ZnO(1%Ag). Un effet positif à été noté avec le dopage en argent du ZnO. Néanmoins tous les films Zn : Ag dégradent le BM jusqu'à des taux variant allant jusqu'à 96% pendant un temps de 90 minutes. La constante de dégradation pour le meilleur film photo-catalyseur est $k = 0.0373 \text{ min}^{-1}$ pour ZnO(1%Ag) ainsi que pour ZnO(3%Ag) avec $k = 0.0342 \text{ min}^{-1}$ suivi des films, ZnO : 0, 6 et 9 % Ag avec des vitesses $k = 0.0141 \text{ min}^{-1}$, $k = 0.0072 \text{ min}^{-1}$ et $k = 0,0038 \text{ min}^{-1}$, respectivement.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que le spray est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces ZnO pur et dopé de bonne qualité cristalline. Comme perspectives à ce travail, le ZnO est un matériau excellent pour la dé-colorisation du BM.

Résumé

Control of the synthesis of zinc oxide ZnO thin films for photocatalytic application

Abstract

The present work consists in the elaboration and characterization of the undoped and silver-doped ZnO thin films with different concentrations of silver (Ag) (0, 1, 3, 6 and 9% in weight) in order to study the structural and photocatalytic properties of ZnO. The samples were prepared using the pneumatic pyrolysis spray method and deposited on glass substrates. X-ray diffraction analysis (XRD) of the layers revealed that the layers of zinc oxide (ZnO) have a Wurtzite hexagonal structure with a preferential orientation (002) along the axis C, The size of the crystallites is nanometric of 31 nm for the non-doped film. FTIR analysis of thin layers ZnO converges with the DRX. The typical Zn-O vibration mode in the ZnO structure is observed for all movies returning to a purity of specimens. The visible UV spectrophotometry of these films reveals that the transmittance is about 75 to 85%. The application of the then layers ZTO has the degradation of methylene blue (BM) is carried out. The best photo-catalytic efficiency (99%) is obtained after 90 minutes with the non-doped ZnO film. A positive effect has been noted with ZnO silver doping. Nevertheless all Zn films : Ag degrade the BM up to 96% rates for the time of 90 minutes. The degradation constant for the best photocatalyst film is $k = 0.0373 \text{ min}^{-1}$ and $k = 0.0342 \text{ min}^{-1}$ followed by ZnO: 0, 6 and 9 % Ag films with speed of $k = 0.0141 \text{ min}^{-1}$, $k = 0.0762 \text{ min}^{-1}$, $k = 0.0072 \text{ min}^{-1}$ and $k = 0.0038 \text{ min}^{-1}$, respectively.

Key words: Zinc oxide, Ag-doped ZnO, BM photo-catalysis, XRD, pyrolysis spray.

التحكم في تحضير الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك لتطبيق التحفيز الضوئي

ملخص

في هذه المذكرة، تم تصنيع أغشية رقيقة من أكسيد الزنك الوظيفي ZnO غير المشبع والمغطاة بالفضة الشفافة على التوالي بواسطة رذاذ الانحلال الحراري بالموجات فوق الصوتية على الركيزة الزجاجية. تم تصنيع طبقات ZnO غير المخدرة والمخدرة بـ Ag (0، 1، 3، 6، و 9%) بخصائص جيدة. أظهر تحليل حيود الأشعة السينية (DRX) للطبقات أن طبقات أكسيد الزنك (ZnO) لها بنية Wurtzite سداسية مع اتجاه تفضيلي (002) على طول المحور C. حجم البلورات نانومتر هو 31 نانومتر للفيلم غير المغطى. يتقارب تحليل FTIR للأغشية الرقيقة ZnO مع DRX. لوحظ وضع الاهتزاز النموذجي لـ Zn-O في هيكل ZnO لجميع الأفلام التي تشير إلى نقاء العينة. يكشف القياس الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية لهذه الأفلام أن النفاذية تتراوح من 75 إلى 85% تقريبًا. يتم تطبيق طبقات رقيقة من ZTO على تحلل الميثيلين الأزرق (BM). يتم الحصول على أفضل كفاءة تحفيزية ضوئية (96%) بعد 90 دقيقة باستخدام فيلم ZnO غير المغلف. لوحظ تأثير معاكس مع المنشطات الفضية لـ ZnO. ومع ذلك، فإن جميع أفلام Zn: Ag تتحلل من BM بنسبة تصل إلى 96% في وقت 90، الثابت للتدهور للحصول على أفضل فيلم محفز ضوئي هو $k = 0.0373 \text{ min}^{-1}$ ، $k = 0.0342 \text{ min}^{-1}$ ، $k = 0.0141 \text{ min}^{-1}$ ، $k = 0.0762 \text{ min}^{-1}$ ، $k = 0.0072 \text{ min}^{-1}$ و $k = 0.0038 \text{ min}^{-1}$ ، على التوالي.

الكلمات الدالة:

أكسيد الزنك، الإسقاط بالموجات فوق الصوتية، ZnO مخدر، Ag التحفيز الضوئي BM و DRX.

Contrôle de la synthèse de l'oxyde de zinc ZnO en couches minces pour application photocatalytique

Résumé

Dans ce travail de mémoire, des films minces d'oxyde fonctionnels de zinc ZnO non dopé et dopés à l'argent transparents ont été successivement synthétisés par spray pyrolyse ultrasonique sur substrat de verre. Les couches ZnO non dopés et dopés par Ag (0, 1, 3, 6 et 9%) de bonnes propriétés ont été synthétisées. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) des couches a révélé que les couches de l'oxyde de zinc (ZnO) ont une structure hexagonale Wurtzite avec une orientation préférentielle (002) suivant l'axe c, La taille des cristallites est nanométrique de 31 nm pour le film non dopé. L'analyse par FTIR des couches minces ZnO converge avec la DRX. Le mode de vibration typique du Zn-O dans la structure du ZnO est observé pour tous les films renvoyant à une pureté des spécimens. La spectrophotométrie UV visible de ces films révèle que la transmittance est d'environ 75 à 85 %. L'application des couches minces ZTO a la dégradation du bleu de méthylène (BM) est réalisée. La meilleure efficacité photo-catalytique (96%) est obtenue après 90 minutes avec le film de ZnO dopé par ZnO(1%Ag). Un effet positif a été noté avec le dopage en argent du ZnO. Néanmoins tous les films Zn : Ag dégradent le BM jusqu'à des taux variant allant jusqu'à 96% pendant un temps de 90 minutes. La constante de dégradation pour le meilleur film photocatalyseur est $k = 0,0373 \text{ min}^{-1}$ pour ZnO(1%Ag) ainsi que pour ZnO(3%Ag) avec $k = 0,0342 \text{ min}^{-1}$ suivie des films, ZnO : 0, 6 et 9 % Ag avec des vitesses $k = 0,0141 \text{ min}^{-1}$, $k = 0,0072 \text{ min}^{-1}$ et $k = 0,0038 \text{ min}^{-1}$, respectivement.

Mots clés : Oxyde de zinc, ZnO dopé Ag, photo-catalyse de BM, DRX, spray pyrolyse.

تم هذا
العمل بادن
الله