REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE «Abbes LAGHROUR» DE KHENCHELA
FACULTE 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

Dopage et caractérisation de l'oxyde de zinc en couches minces

Réalisé par :

ZERARI Nadia
TOUMI Hbila

Dirigé par :

Encadreur Dr. IAICHE Sabrina

Membres de jury :

Président Dr. BENSOUICI Fayçal
Examinatrice Dr. AISSANI Linda

Année universitaire : 2020/2021

Remerciements

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

Un grand merci à notre Encadreur de mémoire Madame « Sabrina IAICHE » et le Docteur Monsieur « Dris BOUBAA »Enseignants à l'Université Abbes LAGHROUR de Khenchela, pour nous avoir accueillies, puis pour nous avoir guidées et bénéficier de leurs compétences scientifiques.

On tient à remercier Monsieur Fayçal « BENSOUICI Enseignant » à l'Université Abbes LAGHROUR de Khenchela pour présider le jury et de juger ce travail.

On tient à remercier Madame Linda « AISSANI Enseignante » à l'Université Abbes LAGHROUR de Khenchela, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner travail.

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

Dédicace

Grâce à dieu le tout puissant, qui m'a donné la volonté, et qui m'a éclairé vers le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir.

Je dédie ce mémoire :

A mes chers parents, que Dieu les protège Leur amour , leur soutien , Leurs prière , que Dieu les préserve .

Ames chers frères : Hamza, Chams , HaythemA mes chères sœurs : Ilham , Farah.

À mon mari, ma vie, Haroun Ammari , qui m'a encouragé à terminer mes recherches scientifiques. A toute ma famille . À la famille de mon mari À tous mes amis

Nous demandons à Dieu d'en faire le phare pour chaque

Étudiant de la connaissance.

ZERARI NADIA

Dédicace

A celui qui a été patient et a lutté pour gagner sa vie, pour me voir comme l'un de ses bourdonnements, à mon père,

À celui dont le cœur résidait dans la solution et le voyage, à ma mère,

La lumière de mon chemin, à tous mes chers professeurs, et nous exprimons notre appréciation et notre gratitude à notre professeur, IAICHE Sabrina,

À tous les membres de ma famille, mon soutien dans le monde et je ne les compte pas Merci,

À ceux qui ont travaillé dur avec moi afin de mener à bien ce travail,

À tous mes amis sans exception,

À tous les étudiants en sciences des matériaux,

À tous ceux qui sont tombés de ma plume par inadvertance, je dédie ce travail.

TOUMI HABILA

Liste des figures de chapitre I	
Figure I.1. Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c).	6
Figure I.2. Évolution du nombre de publications (bleu) et de brevets (rouge) par année et depuis 1920 jusqu‟à 2011. Données concernant les publications obtenues à partir du moteur de recherche « Scopus » et pour les brevets à partir de la base de données « Orbit	7
Figure I.3. Structure cristalline de ZnO en phase a) NaCl ; b) Zinc blende ; et c) wurtzite. D‟après Ozgur et al.	8
Figure I.4. Structure cristallographique du ZnO (Würtzite)	9
Figure I.5. Spectre de Photoluminescence ZnO de type n (excitations de HeCd) montrant les paires exciton que accepteur-donneur (DAP) et la bande d‟émission verte. Les phonons optiques longitudinaux avec les reproductions de phonon correspondants sont indiqués sur cette figure	11
Figure I.6. Structure de bande d enrgie de ZnO massif. En LDA par SIC-PP dans la phase wurtzite	14
Figure I.7. Principe général de la photocatalyse. Absorption de photon et génération de paires électron-trou (a); recombinaison en volume (b) ; recombinaison en surface (c); réduction d‟un accepteur d‟électron (d) ; oxydation d‟un donneur d‟électron (e).	20
Figure I.8. Principe de la photocatalyse hétérogène	21
Figure I.9. Photocatalyse solaire (Almeria, Espagne)	23
Figure I.10. Photocatalyse solaire (UDES, Algérie).	24
Figure I.11. Structure chimique du bleu de méthylène	25
Liste des figures de chapitre II	
Figure II.1. Classification des procédés de dépôt de couches minces	26
Figure II.2. Technique de dépôt de spray pyrolyse.	27
Figure IL.3. Description des processus de dépôt avec l‟augmentation de la température du substrat.	29
Figure IL.4. Substrats de verre	30

Figure II.5. Bain ultrasonique.	31
Figure II.6. Dispositif de dépôt des couches minces par spray pyrolyse ultrasonique.	33
Figure II.7. Géométrie (θ-2θ) pour la diffraction des rayons X.	34
Figure II.8. Schéma d'un diffractomètre	35
Figure II.9. Diffractomètre de type (D8 ADVANCE).	36
FigureII.10. Illustration montrant la définition de $\Delta\theta_{hkl}$ à partir de la courbe de diffraction des rayons X.	37
Figure II.11. Schéma de principe dun spectrotométre à double faisceau.	39
FigureII.12. Spectrophotomètre de type Spectro scan 80D.	40
FigureII.13. Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc.	41
Figure II.14. Fonction de distribution des états d‟énergie dans les bandes.	42
Figure II.15. Détermination du désordre par l‟extrapolation à partir de la variation de ln αen fonction de hυ.	42
Figure II.16. Spectromètre FTIR – 8400 Sperkin.	47
Liste des figures de chapitre III	
FigureIII.1 Spectre DRX du film ZnO non dopé recuit à 550°C-2h. Phase de l‟oxyde ZnO pur.	50
FigureIII.2 Spectre FTIR du film ZnO non dopé, exhibant sa bande de vibration.	52
Figure III.3. Superposition des spectres FTIR des films (ZnO : 0, 1, 3, 6 et 9% Ag).	52
Figure III. 4. Courbe de transmission dufilm mince ZnO pur.	53
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%).	54
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.	56
Figure III.7 Normalisation du taux de la dégradation du BM en fonction du temps d‟irradiation par les différents oxydes.	58

Liste des tableaux de chapitre I	
Tableau I.1. Caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc.	9
Tableau I.2. Propriété physique de l‟oxyde de zinc sous la forme wurtzite.	10
Tableau I.3. Quelques propriétés optiques de ZnO.	11
Liste des tableaux de chapitre II	
Tableau II.1. Propriétés physiques de l‟acétate de zinc	32
Liste des tableaux de chapitre III	
Tableau III. 1.Différents paramètres structuraux et taille des cristallites de ZnO non dopé à partir de la DRX.	51
Tableau III.2 Constantes de vitesse de dégradation du BM obtenues à partir du modèle de premier ordre.	53
Tableaux III.3 Valeurs des taux de dégradation du BM sous UV.	57

Introduction	
Chapitre I:Etude bibliographique	
Introduction	6
I. Oxyde de zinc	6
I.1. Avantages principaux de ZnO	7
I.2. Propriétés de l'oxyde de zinc	7
I.2.1. Propriétés cristallographiques du ZnO	7
I.2.2. Propriétés physiques	10
I.2.3. Propriétés optiques et luminescences	10
I.2.4. Propriétés électriques	12
I.2.5. Structure électronique de la bande	13
I.2.6. Propriétés chimiques et catalytiques	14
I.2.7. Propriétés électromécaniques du cristal de ZnO	14
I.3. Application de ZnO	15
I.3.1. Utilisation de ZnO en poudres	15
I.3.2. Utilisation de ZnO en couche mince	15
I.4. Dopage de ZnO	16
I.4.1. Dopage de type n	16
I.4.2. Dopage de type p	17
I.4.3. Dopage de ZnO par l'élément Ag	17
I.5 La photocatalyse hétérogène	18
I.5.1. Procédé d'oxydation avancée (AOP)	18
I.5.2. La photocatalyse hétérogène	19
I.5.3. Principe de la photocatalyse hétérogène	20
I.5.4. Paramètres influençant l'activité photocatalytique	21
I.5.5. Avantages de la photocatalyse	21
I.5.6. Application de la photoctalyse	22
I.5.6.1. Applications de la photocatalyse solaire	23
I.5.7. Paramètres affectant le procédé photocatalytique	24

Chapitre II: Elaboration et techniques de caractérisation	
Introduction	26
II .1.Techniques de dépôt des couches minces	26
II .2. Dépôt par procédé spray pyrolyse	26
II.2.1. Définition	26
I.2.2. Principe de dépôt spray pyrolyse (SPD)	27
II .3. Choix du substrat de dépôt	29
II.4. Nettoyage des substrats	30
II.5. Préparation de solution	31
II .6.Condition expérimental	33
II.7. Traitement thermique	33
II.8. Dispositif expérimental	33
II.9.Diffraction des rayons X	34
II.9.1. Principe	34
II.9.2. Détermination de la taille des cristallites et des contraintes	36
II.9.2.1 Taille des cristallites	36
II.9.2.2. Détermination des contraintes	37
II.9.2.3. Détermination des paramètres de maille	38
II.9.2.4. Détermination des déformations	38
II.10. Spectrometrie UV-visible	39
II.10.1. Détermination du coefficient d‟absorption	40
II.10.2. Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap optique)	40
II.10.3. L‟énergie d‟Urbach	41
II.11. Spectroscopie d‟absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	42
.II .11.1. Modes de vibration	44
II.11.1.1. Vibrations d'allongement ou d'élongati	44
II.11.1. 2.Vibrations de déformation	44
II .11.2. Condition d'obtention de pic	45
II .11.3. Interprétation d'un spectre	46

Chapitre III: Résultats et discussion	
Introduction	50
III.1 Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)	50
III.1.1. Taille des cristallites	51
III.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	51
III.3. Analyse de transmittance par spectrométrie UV-Visible	53
III.4. Dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène (BM)	55
III.4.1 Cinétique de la dégradation photocatalytique	55
III.4.2 Taux de dégradation et efficacité des photocatalyseurs	57
références bibliographiques	
Conclusion générale	

Introduction

Introduction générale

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

Les oxydes transparents et conducteurs (Transparent Conductive Oxides : TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L‟existence de leur doublepropriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d‟eux des candidatsidéaux pour des applications en photovoltaïque et en optoélectronique [2].

L‟oxyde de zinc ZnO est un matériau semi-conducteur faisant partie de cette famille de TCO, il est un semi-conducteur II-VI de structure cristalline wurtzite, présentant un gap direct de 3,37 eV à température ambiante, ainsi qu‟une forte énergie de liaison excitoniques de 60 meV. Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques et optiques, l'oxyde de zinc(ZnO) offre de nombreuses possibilités d'applications.

Il occupe une place importante dans l'industrie, ZnO pouvant être utilisé comme détecteur de pression, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres. En photovoltaïques pour la réalisation de cellules solaires ou de photopiles[3, 4], en piézo-électriques pour les détecteurs mécaniques, dans des dispositifs à onde acoustique. Les couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs degaz[5].

Les propriétés et la croissance du cristal d'oxyde de zinc avaient été étudiées intensivement dès 1950-1960. Les nouvelles recherches pour ce matériel commencé dans le début des années 1990, stimulé par la demande de nouveaux dispositifs optoélectroniques [6],parce que les films de ZnO peuvent être faits pour avoir la conductivité électrique élevée, la réflectivité infrarouge élevée et la transmittance évidente élevée[7].

Les dispositifs les plus souhaitables de l'oxyde de zinc peuvent être énumérés comme suit:
1. L'oxyde de zinc a la plus grande énergie de liaison d'exciton de 60 MeV, ce qui est 2,4 fois l'énergie thermique efficace à la température ambiante. C'est l'un des paramètres principaux qui permettent la diode UV de laser et l'autre exciton a relié la lumière émettant des dispositifs à actionner à la température ambiante.

2. L'oxyde de zinc a le plus grand gain optique jamais rapporté.

3. ZnO est l'un des matériaux les plus durs en semi-conducteurs composés de II-VI en raison du point de fusion plus élevé et de l'énergie de cohésion plus grande.

4. Les éléments constitutifs de l'oxyde de zinc sont abondants et de bas coût. En outre le matériel est non toxique, ce qui est une considération importante pour l'environnement.

5. Énergie dièdre entre ZnO et saphir ou d'autres substrats d'oxyde est tel que la croissance bidimensionnelle est favorisée, quels résultats des filmes de haute qualité à une plus basse température [6].

Ces dernières annèes, l'oxyde de zinc (ZnO) a attiré une grande attention dans l'industrie èlectronique et optique, vu ces propriètès opoptique, èlectronique et acoustique. Comme une couche transparente conductrice, ZnO est le matèriau le plus appropriè et le plus utilisèà cause de (i) son large bande gap 3,3 eV [8] (ii) la facilitè à le doper (iii) sa stabilitè chimiquedans le plasma d'hydrogène [9] (iv) sa stabilitè thermique quand il est dopè par les èlèmentsde III groupe [10] et (v) sa disponibilitè dans la nature et sa non toxicitè. Cependant lechangement des propriètès èlectriques des couches de ZnO d'un ètat proche d'un isolant àun ètat semi mètallique peut être contrôlè par recuit thermique dans une plasmad'hydrogène [9] ou par le processus de dopage, soit par une substitution cationique [11-12]ou anionique [13-14].

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

Le premier chapitre consacre la plus grande partie à une bibliographie surl‟oxyde de zinc ainsi que avantage principaux de ZnO et propriétés de l'oxyde de Zinc : propriété cristallographiques de ZnO, physiques, optique et luminescence, électrique, structure électronique de la band, chamique et catalytiques, et propriétésélectromécaniques du cristal de ZnO.

Nous avons rappelons les applications et dopage de ZnO. Un rappel sur le principe de photocatalyse et ses applications.

Le deuxième chapitre aborde les différentes techniques d‟élaboration et de caractérisations. Une description de la méthode de production du filmZnO par spray pyrolyse et techniques de caractérisation utilisées.

Un aperçu sur les techniques de caractérisations des films élaborés dont : la diffraction desrayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-vis et la spectroscopie Raman est dévoilé dans

lesecond chapitre, et Spectrophotométrie UV-visible en mode transmittance et spectroscopie infrarouge en Transformée de Fourier (FTIR) en définissant le principe de base de leur travail.

Le troisième chapitre est dédié à la présentation et la discussion des résultats del‟étude des films obtenus par les différentes techniques de caractérisation : structuralepar la DRX, physico-chimique par FTIR et optique par l‟UV-Visible. La réalisation desessais de photo catalyse comme une application utilisant sur le système ZnO et sesoxydes pour la dégradation du colorant - bleu de méthylène sous irradiation UV serainvestiguée.

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

Chapitre I:

Etude bibliographique

Introduction

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

I. Oxyde de zinc

L‟oxyde de zinc (ZnO) et un composé chimique réalisé à partir de zinc et d‟oxygène il est présent dans la nature sous forme de zinc ite , minérale comportant souvent manganèse et ayant du une coloration jaune à rouge mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive[1]. L‟oxyde de zinc est un matériau semi-conducteur II-VI (c‟est-à-dire composé d'éléments appartenant au groupe 12 (Zn, Cd et Hg) et aux calogènes (O, S, Se, Te…) présentant des propriétés pigmentaires, photo-catalytiques et de varistance] qui sont déjà largement utilisées dans différentsdomaines de, piézoélectriques, antibactériennes[2]

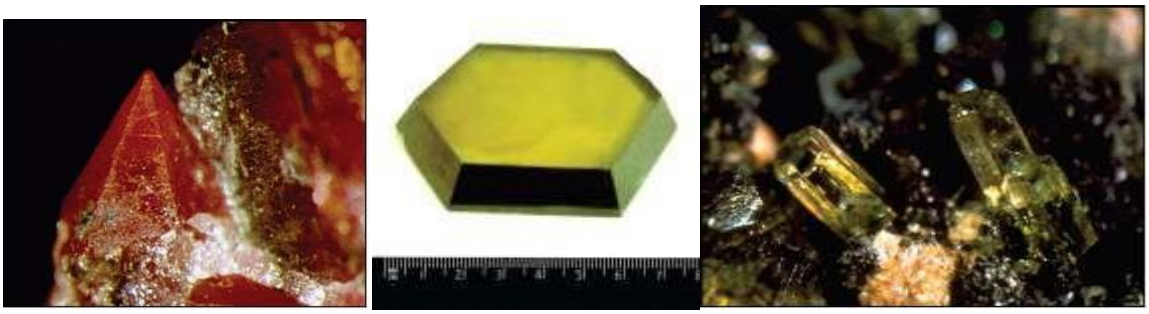


Figure I.1. Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c) [3].

Les principales applications de l‟oxyde de zinc sont encore aujourd‟hui situées dans lesdomaines de l‟industrie chimique et pharmaceutique (peintures, crèmes solaires. . .). Dès lesannées 1920, le ZnO était également utilise en tant que transducteur dans les récepteurs despremières radios sans fil (effet piézoélectrique). Le ZnO a été étudié de manière importantedepuis le début des années 1950 avant d‟être relativement délaisse dans les années 1970,pour connaitre ensuite un regain d‟intérêt important a partir des années 1990 (figure I.2) enraison de ses propriétés fondamentales très attractives [4, 5].

Dans le domaine de l‟optoélectronique,le ZnO est vu comme un concurrent direct du GaN, matériau avec lequel ilpartage de nombreuses propriétés tant structurales qu‟électronique.

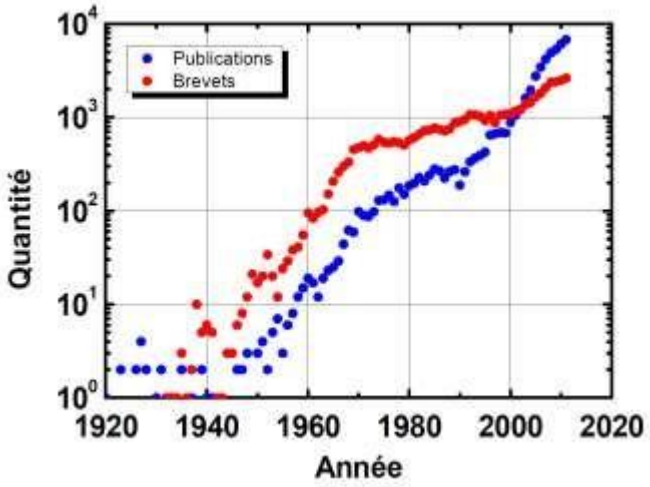


Figure I.2. Évolution du nombre de publications (bleu) et de brevets (rouge) par année et depuis 1920 jusqu'à 2011. Données concernant les publications obtenues à partir du moteurde recherche « Scopus » et pour les brevets à partir de la base de données « Orbit »[3].

Avantages principaux de ZnO

- Effet piézoélectrique élevé (parmi le plus haut de tous les semi-conducteur.
- Conductivité thermique élevée.
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350 nm.
- Module de cisaillement très grand ~ 45.5 GPa.
- La plus grande énergie de liaison d"excitons des semi-conducteurs.
- Un semi-conducteur de large gap par conséquent transparent.
- Très abondants sur terre et non toxiques, c"est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production [6,7].

Propriétés de l'oxyde de zinc

Propriétés cristallographiques du ZnO

Trois phases cristallographiques différentes existe pour le ZnO: la phase B4 (Würtzite), laphase B3 (Zinc blende), et la phase B1 (Rock Salt) figure (I.3). La structure hexagonale Würtzite est thermodynamiquement stable à température ambiante. La structure Zinc blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. Alors que la structure Rock Salt (type NaCl) est obtenue lorsqu"une pression hydrostatique (10 – 15 GPa) est appliquée sur la structure Würtzite. Cette dernière est métastable et peut persister à pression atmosphérique.

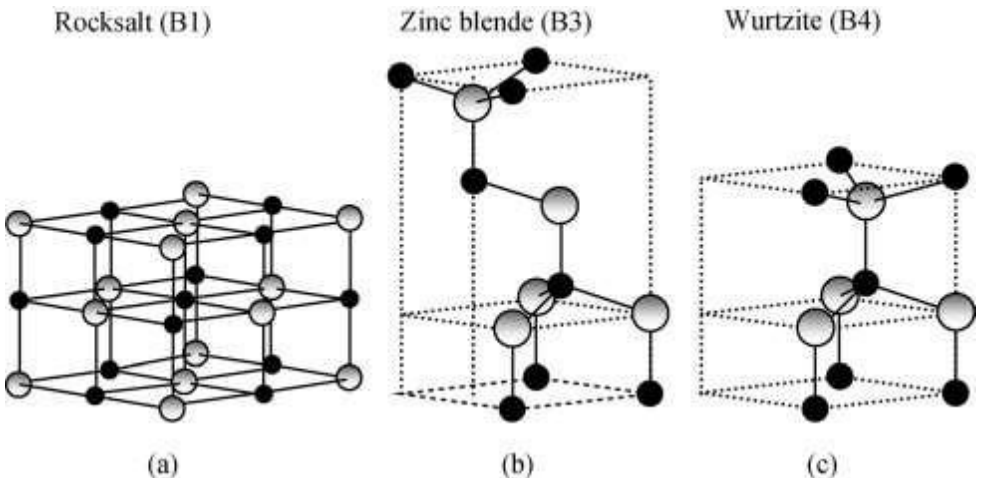


Figure I.3. Structure cristalline de ZnO en phase a) NaCl ; b) Zinc blende ; et c) wurtzite. D'après Ozgur et al. [8].

La figure I.2. représente la maille primitive de la structure hexagonale Würtzite ZnO dont les paramètres de maille sont a = 3,2498 Å et c = 5,2066 Å. la structure est décrite par deux réseaux type hexagonal compact; l'un de et l‟autre de décalés d‟un vecteur μ= 0,379 c, qui correspond à la de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion et du cationtranslation existante entre les deux sous-réseaux.

Il en résulte une structure avec un empilement de tétraèdres imbriqués les uns dans les autres les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant les mêmes arrangements que les atomes d‟oxygène. La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont : (0, 0,0) ;(2/3,1/3,1/2) et Zn :(0, 0,3/8) ; (2/3,1/3,7/8).

Chaque atome de zinc est entouré de 4 atomes d‟oxygène situés au sommet d‟un tétraèdre et vis versa figure I.4.

La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincate à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type wurtzite les atomes de zinc et d‟oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d‟espace P63mc.

Zn : 0, 0,0 ; 1/3, 2/3, 1/2 : 0, 0, μ; 1/3, 2/3, μ+1/2 avec μ= 0,375

Les atomes d‟oxygène sont disposés suivant un réseau hexagonal (La maille élémentaire comprend deux côtés a=b séparés par un angle de 120° et **a** ,**c** et **u** ; **a** étant le côté d'un losange constituant la base, **c** le côté parallèle à l'axe oz et **u** est une coordonnée intérieure le long.

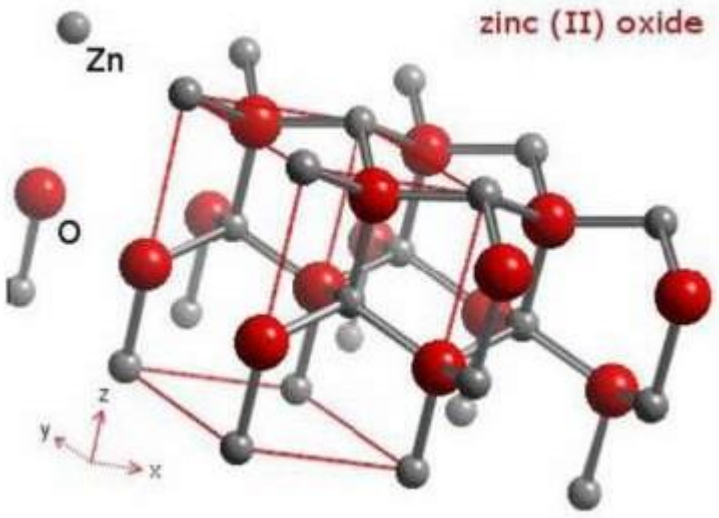


Figure I.4. Structure cristallographique du ZnO (Würtzite) [9].

Dans **le tableau I.1,** on présente un récapitulatif de quelques caractéristiques structurales de l‟oxyde de zinc. D‟après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l‟anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d‟oxygène n‟occupent que 40% du volume du cristal [10].

Réseau	Hexagonal wurtzite
Paramètres de maille	**a =3.2499A, c/a=1.6019, c = 5.2060A**
Distance entreo-2 et zn,(les plus proche voisins)	**Suivant laxe c d=1.96A** **Pure les troi autre d=1.98A**
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	**Zn neutre=1.31A O neutre =0.66A** **Zn =0.60A O^{-2}=1.38A**
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique	**Zn=0.74A** **O^{-2}=1.24A**

Tableau I.1. Caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc[11].

Propriétés physiques

Les propriétés physiques de l‟oxyde de zinc à structure hexagonale sont regr oupées dans le tableau I.2 [12].

Propriété	Valeur
Paramètre de maille à300 K a_0, c_0, c_0/a_0	 0.325nm, 0.521nm 1.602(1.633 pour la structure hexagonale idéale)
Masse volumique	$5.606 g.cm^{-3}$
Phase stable à300K	Wurtzite
Point de fusion	$1975 c$
Conductivité thermique	$1–1.2 W.m^{-1}K^{-1}$
Coefficient d‟expansion linéaires(%c)	A0 :6.5 10-6,c0 :3,0 10-6
Constante diélectrique statistique	8.656
Indice de réfraction	$2.008–2.029$
Energie de la bande interdite (gap)	3.3eV (direct)
Concentration de porteur intrinsèques	p $10^6 cm^{-3}$
Energie de liaison des excitions	60meV
Masse effective de l‟électron	0.24
Mobilité hall de l‟électron à 300K pour une conductivité de type n faible	$200 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$
Masse effective du trou	0.59
Mobilité hall du trou à300K pour une conductivité de type p faible	$50.5 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$

Tableau I.2. Propriété physique de l'oxyde de zinc sous la forme wurtzite.

Propriétés optiques et luminescences

L‟oxyde de zinc est un matériau transparent dont l‟indice de réfraction sous la formemassive est égal à 2 [13]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et soncoefficient d‟absorption varient en fonction des conditions d‟élaboration [14].

Le tableau (I.3) indique quelques propriétés optiques de ZnO.

Propriétés optique	Les valeurs
Constante diélectrique	$\varepsilon_p = 8.7 , \varepsilon_\perp = 7.8$
Coefficient d‟absorption	$10^4 cm^{-1}$
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 90%

Tableau I.3. Quelques propriétés optiques de ZnO [15].

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dansles dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l‟affichage couleur, la signalisation ou l‟éclairage.

Récemment, l‟émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité luminescente élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d‟excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21meV) [16] et de plus, ZnO peut être préparé à une plus basse température que ces deux autres matériau [14].

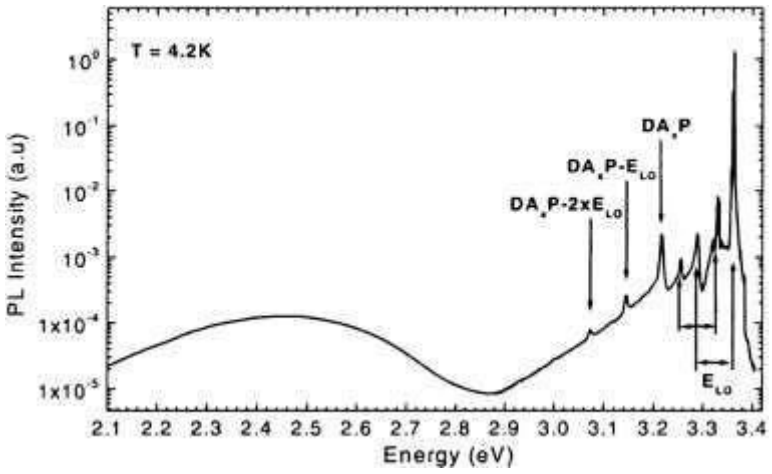


Figure I.5. Spectre de Photoluminescence ZnO de type n (excitations de HeCd) montrantles paires exciton que accepteur-donneur (DAP) et la bande d'émission verte. Les phonons optiques longitudinaux avec les reproductions de phonon correspondants sont indiqués sur cette figure [17].

Propriétés électriques

L‟oxyde de zinc est un matériau binaire de type II-VI qui a une largeur de bande interdite 3.3eV .Cette valeur de bande passante peut varier entre 3.30 eV et 3.39 eV en fonction de laméthode de préparation et du taux de dopage. Il est possible de modifier largement lespropriétés de l'oxyde de zinc par dopage [18] :

- soit en s'écartant de la stœchiométrie du ZnO, principalement en introduisant desatomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant des trous d'oxygène (lescentres créés agissent alors comme donneurs d'électrons).
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangersde valence différente (élément du groupe III, $F-$, $Cl-$).

Il est intéressant de remarquer que le dopage du ZnO par l'aluminium diminue laconcentration de Zn en position interstitielle, réduisant ainsi le taux d'oxydation du Zn [19] .Ce phénomène peut avoir une grande importance car il réduirait considérablement l'adsorption del'oxygène, qui a été l'une des principales causes de limitation de l'utilisation du ZnO comme conducteur transparent. Dans la pratique, une semi-conductivité de type n n'est obtenue que par un dopage. Les niveaux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l‟ordre de 10^{20}atome/cm^3),permettant d'obtenir de très faibles résistivités (de l‟ordre de $10^{-4}\,\Omega$.cm) [20].

En ce qui concerne les couches d'oxyde pur, la conductivité élevée des couches d'oxyde est généralement due à la forte concentration des porteurs (électrons), puisque la mobilité dans.ces couches est nettement inférieure en volume à celle du matériau correspondant [21]. La concentration élevée d'électrons est attribuée à l'écart par rapport à la stœchiométrie (ou à des défauts dans la structure). L'écart par rapport à la stœchiométrie peut être dû à des carences anioniques ou à un excès de cations dans la position interstitielle. Dans la plupart des cas, lanature exacte des défauts structurels est encore incertaine [21]. La réaction de formation deZnO stœchiométrique :

$$Zn^{+2} + 2e^{-} + \frac{1}{2}O_2 \Rightarrow ZnO \qquad \text{(I.1)}$$

Récemment, la conductivité de type p a été obtenue par Wyckoff, ce qui était impossible auparavant.

Structure électronique de la bande

ZnO est semi-conducteur possédant un large gap directe (3 ,34)situé dans la gamme d‟onde UV est liaison ex tonique largement supérieure à ceux des 11 solénidés et aux 111 nitriles estimée à 60mev . l‟avantage est que les exaction dans zno peuvent être excités à température ambiante et sous des condition de haute densité donc, ce matériau peut être candidat aux composante optoélectronique opérant dans le bleu et l‟UV [22].

Pour rappel. Les structures électroniques de bande de l‟oxygène et du zinc sont :

$$o : 1s^2\, 2s^2\, 2\, p^4$$

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

Les états 2p de l‟oxyde de l‟oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du zno. la détermination de la structure de bande est essentielle pour optimiser le potentiel d‟utilisation du matériau pour les composants en application plusieurs groupe de recherche ont étudié sa structure de bande électronique dans les diverses phases et plus particulièrement la phase wurtzite.

Parmi les calculs théoriques en bonne corrélation avec les résultats expérimentaux, on cite la méthode de la densité locale LDA, utilisé avec l‟approximation SIC-PP (self Interaction correcte de –pseudo-potentiel)[23].qui donne des valeurs théorique du gap à environ 3,77 eV très proche des valeurs mesurées 3,4 eV.

Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction apparaissent en I (figure I.6.) à K=0 (indiquant que ZnO est à gap directe). Les dix lignes de bande qui apparaissent aux limites de -9 eV correspondent aux niveaux Zn (3d), les six bandes suivantes entre -5eV et 0eV correspondent aux niveaux liés O (2p). les deux niveaux de la bande de conduction sont fortement localisés Zn et correspondent aux niveaux vides Zn (4s)[24].

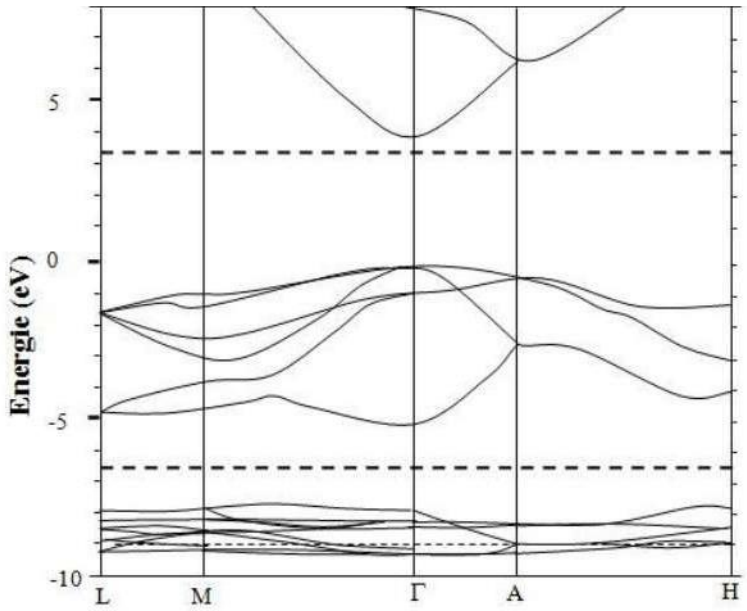


Figure I.6. Structure de bande d'énergie de ZnO massif. En LDA par SIC-PP dans la phase wurtzite [23].

Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sanature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,…) [25].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S, CO_2, H_2,CH_4)[26, 27]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pourun certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation Del „ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyded'hydrogène[28]ou encore l'oxydation des phénols[29]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre[30].

Propriétés électromécaniques du cristal de ZnO

La structure du cristal de ZnO appartient au groupe de symétrie C46v(P63mc). Le cristal à base de ce matériau présente des propriétés de piézoélectricité, c'est-à-dire que sous l‟effet d‟une tension mécanique le cristal se polarise (effet direct) et inversement, l‟application d‟un champ électrique conduit à une déformation du cristal (effet inverse). Le cristal de ZnO étant anisotrope,

ses constantes de piézoélectricité sont différentes selon son orientation. Les coefficients piézoélectriques e31 et e33 varient respectivement autour de -0.52 C/m2 et de +1.20 C/m2 [31].

Application de ZnO

Utilisation de ZnO en poudres

Industrie du caoutchouc est plus grosse consommatrice d‟oxyde de zinc , avec 57 % du marché .une faible quantité ajoutée , 3à 5%,permet d‟activer le processus de vulcanisation , une plus grande quantité, 20 à30 % améliore la conductibilité thermique, la résistance à l‟usure , et ralenties le vieillissement du caoutchouc. Industrie de la peinture l‟utilise également beaucoup car il permet d‟obtenir un grande 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 céramique, en participant à la fabrication du verre , de la porcelaine et et des fritté, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d‟améliorer la stabilité en tentions [32].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 électronique et notamment dans les station électriques à haut tension[33].

Utilisation de ZnO en couche mince

Grace à ses propriétés semi conductrices, piézo-électriques, optique et catalytiques [34]l‟oxyde de zinc en couche minces a de multiple application. Il occupe une place importante dans l‟industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézoélectrique, des films de zno peuvent être utilisé comme détecteur mécanique[35]ou dans des dispositifs électronique tels que les redresseurs, les filtre, les résonateurs pour le communications radio et dans les traitements d‟image[36]. En particulier avec le développement des télécommunication, des investigation ont été récemment faites pour leur utilisation dans les dispositif à onde acoustique de surface ; ceci est du à leur coefficient de couplage électromécanique élevé[37]. Des couche mince d‟oxyde de zinc peuvent servir également de capture chimiques très sensibles dans des détecteur de gaz, oxydés ou réduits [39]. Nantou et al. [38] montrent que des couche minces de zno, dopé à l‟aluminium, présente une très grand sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type di éthylamine et triméthylamine.

Les propriété optique de l‟‟oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d‟‟onde optiques. Il peut servir aussi d‟‟électrode transparentes dans des dispositifs optoélectroniques (diode émettant de la lumière), dans des cellules solaire et des photo piles [40, 41].

D‟‟autre travaux indiquent que les couche minces de zno présentent des propriété électro chromes [42, 43].utile pour la fabde rication des fenêtres intelligentes que modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incidente. Chen et al. [44].

Dopage de ZnO

Dopage de type n

Le ZnO est considéré comme étant un semi-conducteur de type n et un composite non stœchiométriques. Pour un ZnO non dopé de haute qualité, la concentration en donneurs est généralement autour de 1017 cm^{-3}. Le zinc interstitiels (Zni) et l'oxygène libre (Vo) sedéfinies ; dans la plus part des cas ; comme les donneurs initiaux dominants dans uneformation involontaire d‟‟un film ZnO. Les études effectuées au moyen de la photoluminescence et l‟‟effet Hall ont montrées que le Zni est le donneur superficiel dominantdans une maille pure, possédant une énergie d'activation 30-50 meV.

Il a été discuté que laconductivité du type n du film ZnO dopé involontairement est seulement due à l‟‟hydrogène(H), considéré ainsi comme un donneur superficiel possédant une énergie d'activation de31meV.

Cette supposition est valable puisque l'hydrogène (H) est toujours présent dans toutesles méthodes d‟‟élaboration et peut facilement se diffuser en grande quantité dans le ZnO àcause de sa grande mobilité [45]. L‟‟Hydrogène est considéré alors comme un donneur superficiel, pour cela beaucoup de recherches ont été réalisées sur la diffusion de l‟‟hydrogène(H) dans le ZnO. Pendant l‟‟élaboration du ZnO par transport de vapeur chimique (*seededchemical évapora transport*), il a été montré qu‟‟une énergie d'activation d'hydrogène de 39meVétait très suffisante pour le rendre le donneur principal. Ce donneur disparait par le processusde recuit [46, 45].

Le dopage du type n de l‟‟oxyde de zinc s‟‟effectue en substituant des atomes de zinc oud'oxygène du réseau par des atomes étrangers. Les éléments du groupe III (Al, Ga, et In) sontles éléments substitutionnels pour le Zn et les éléments du groupe VII (Cl et I) sont leséléments substitutionnels pour le O [47].

Beaucoup de recherche ont pu élaborer des films ZnO de type n de haute qualité et de conductivité, en effectuant un dopage avec l‟Al [48], le Ga [49], et l‟In [50]. D‟autreschercheurs ont élaboré des films ZnO dopé Al par la méthode MOCVD (*metal organicchemical vapor deposition*) possédant une conductivité supérieure à ceux dopé Ga, obtenuspar la déposition par vapeur chimique (CVD) [51,46]. D‟autres recherches ont été menées surd‟autres types de dopage : au Fluor et au Bore [52] ou encore au Lithium [53].

Dopage de type p

Il est bien connu que l'oxygène interstitiel Oi et le zinc libre Vzn sont définis commeétant les accepteurs dans le ZnO, et que ces accepteurs peuvent prendre la place des défauts demaille et des impuretés atomiques.

Théoriquement, le dopage de type p dans le ZnO peut être possible en substituant n‟importe quel éléments du groupe I (Li, Na, et K) agissant en tant qu'accepteurs superficielsdans des emplacements de Zn, et les éléments du groupe V (N, P, et As) agissant en tantqu'accepteurs profonds sur des emplacements de O. Les éléments de groupe I pourraient êtredes meilleurs dopants de type p que les éléments de groupe V, et cela pour les niveaux d'accepteur superficiels.

Cependant, l‟expérience a montré que les éléments de groupe I onttendance à occuper les emplacements interstitiels ; à cause de leurs petits rayons atomiques ;plutôt que les emplacements substitutionnels, donc ils agissent en tant que donneurs au lieud‟être accepteurs. Aussi,

Il a été constaté que la longueur de liaison du Na et K estsensiblement plus grande que celle du idéal Zn-O (1.93 Å) induisant ainsi une contrainte demaille, formant petit à petit des défauts naturels tels que les vides qui compensent les dopantssuperficiels. Ceux-ci sont parmi les nombreuses causes rendant le dopage du type p dans le ZnO très difficile [54, 55]. Les éléments du groupe V (N, P, As) excepté l‟azote (N) ont laplus grande longueur de liaison, c'est pourquoi ils sont susceptibles de former des antisitesafin d‟éviter les contraintes de maille.

Malheureusement pour la conduction p ces élémentsont une tendance vers la formation d'antisites, c.-à-d. qu‟ils peuvent substituer non seulementl'oxygène mais également des atomes du zinc, dans ce cas ils agissent en tant que donneurs.

Avec une petite énergie d'ionisation, l'azote (N) semble être un bon dopant superficiel de typep, bien qu‟il n‟est pas soluble dans le ZnO. Ce type de dopage est réalisé que parl'implantation ionique [51, 46, 56].

Dopage de ZnO par l’élément Ag

Depuis la seconde partie du 20éme siècle, des chercheurs ont commencé à s‟intéresser d‟une manière générale au plusieurs métaux notamment « Ag » [57]. Le ZnO dopé à l'Ag est facilement synthétisé dans des conditions faciles, et a déjà été appliqué dans des réacteurs de photo-dégradation et des cellules solaires sensibilisées aux colorants pour retarder la recombinaison de paires électron-trou. Par conséquent, le dopage avec Ag dans ZnO a le potentiel d'accélération du transfert d'électrons redox de ZnO à l'électrode d'un capteur de glucose.

Certaines études ont rapporté que le dopage des métaux dans le ZnO influence de manière significative les morphologies et mouillabilité des nanostructures de ZnO. Les nano tiges ZnO_Agde structures hexagonales, Ag+ occupe la position de certains Zn+2 et le rayon de AAg+(1,26 Å) est plus grand que celui d Zn+2 (0,74 Å), donc les diamètres et les longueurs des nano tiges ZnO_Ag augmentent [58]. Ag se comporte comme un accepteur dans la structure du ZnO, son niveau d‟énergie était de 0,23 eV en dessous de la bonde de conduction [57].

I.5 La photocatalyse hétérogène

I.5.1.Procédé d’oxydation avancée (AOP)

En plein essor, depuis une vingtaine d‟années, les Procédés d‟Oxydation Avancée (AOP) sont présentés comme étant des méthodes de traitements chimiques conçus pour éliminer les polluants organiques considérés comme bio-récalcitrants et/ou pour la désinfection d‟agents pathogènes émergents. Ces technologies peuvent être aussi bien utilisées pour ladépollution de l‟eau, de l‟air68 ou la mise au point de surfaces auto-nettoyantes. Les AOPsont basés sur la formation d‟une espèce oxydante très réactive : le radical hydroxyle OH°.

La génération de ces radicaux peut être induite par une activation de nature catalytique,électrochimique et/ou photochimique. Dès lors, une dizaine de procédés d‟oxydation sesont développés parmi lesquels, la photocatalyse hétérogène, la photolyse de l‟ozone (O_3/UV) ou de H_2O_2, la radio-ou sonolyse de l‟eau, la peroxonation et la photo-peroxonation (O_3/H_2O_2/UV) ainsi que les procédés Fenton et photo-Fenton. Du fait de leurfaible sélectivité, les radicaux hydroxyles très réactifs avec un potentiel d‟oxydation de +2,80 V (/ENH), peuvent oxyder de nombreuses molécules organiques et inorganiques, ce qui peut in fine conduire à leur minéralisation, avec la formation de CO_2etd‟ionsinorganiques [59].

I .5.2 La photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène implique la photoexcitation d‟un semi-conducteur parabsorption de la lumière et la réaction avec une molécule en phase adsorbée. Elle peut être décrite comme la catalyse d‟une réaction photochimique et met en jeu une interface solide/gaz ou solide/liquide 68. Le processus photocatalytique peut être divisé en cinqétapes indépendantes:

1 migration diffusionnelle des réactifs de la phase fluide vers la surface du photocatalyseur,y compris dans la porosité du photocatalyseur

2. adsorption d‟au moins un réactif à la surface du catalyseur

3. réaction en phase adsorbée (étape où se déroule la réaction photocatalytique à proprement parlé)

4. désorption des produits

5. migration diffusionnelle des produits de la surface du catalyseur vers la phasefluide[60,61].

Quand un catalyseur semi-conducteur (TiO_2, ZnO, Fe_2O_3, ZnS, CdS…) est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à l‟énergie de sa bande interdite, ou band gap,($E_g<h\nu$), il y a ainsi absorption de ces photons et création de paires électron (e-)- trou (h+)avec transfert d‟un électron de la bande de valence à celle de conduction (Figure 6 (a) et Eq.1).

Il y a alors création d‟une lacune électronique (h+) au niveau de la bande de valence (Eq.1).

Simultanément, en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), une adsorption spontanéese produit et selon le potentiel redox de chaque adsorbat, un transfert d'électron peuts‟opérer vers les molécules de caractère électro-accepteur (A) (Figure I.7 (d) et Eq.2), tandisque les photo-trous positifs sont transférés vers les molécules de caractère électro-donneur (D) (Figure I.7 (e) et Eq.3). Enfin, une recombinaison électron-trou reste possible. Elle peutavoir lieu dans le volume (Figure I.7 (b)) ou en surface du semi-conducteur (Figure I.7 (c)) et s‟accompagne d‟un dégagement de chaleur Eq.4 [62].

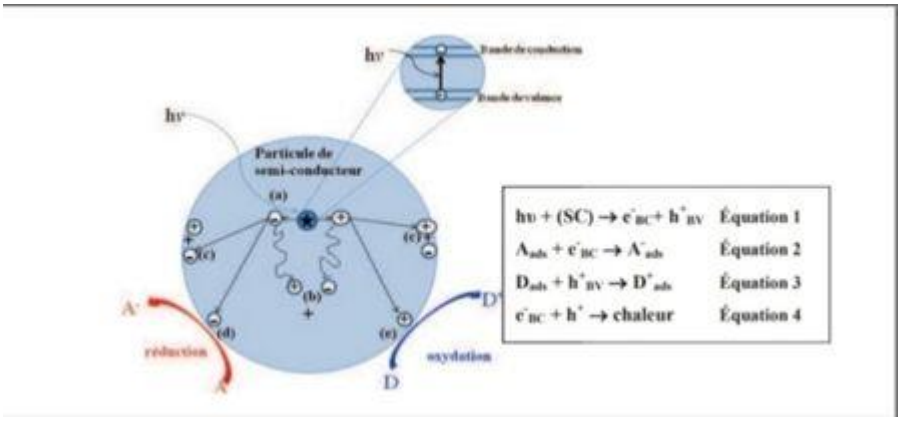


Figure I.7. Principe général de la photocatalyse. Absorption de photon et génération de paires électron-trou (a); recombinaison en volume (b) ; recombinaison en surface (c); réduction d'un accepteur d'électron (d) ; oxydation d'un donneur d'électron (e).

I.5.3. Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est basée sur la génération de paires électron/trou (e-/h+)lorsde l'excitation d'un semi-conducteur (SC), par des photons suffisamment énergétiques (h>=Eg), Eg étant le gap optique qui représente l'écart énergétique entre la bande de valence (BV) et de conduction (BC). Les électrons sont excités et passent de la bande devalence vers la bande de conduction. Simultanément, il y a formation d'une lacune (hVB+), qu'on nomme «trou», sur la bande de valence[63].

$$SC + h\nu \rightarrow e\text{-}BC + h+BV \quad (I.\ 1)$$

L'électron peut participer à des réactions de réduction et le trou à des réactions d'oxydation. L'électron peut réduire une molécule d'oxygène adsorbée et former ainsi un radical superoxyde ($\bullet O^{2-}$) capable de participer à son tour à des réactions d'oxydation :

$$O_2\ ads + e\text{-}BC \rightarrow \bullet O^{2-} \quad (I.2)$$

Le trou peut oxyder une molécule d'eau adsorbée à la surface du catalyseur pour former un radical hydroxyle très réactif [64].

$$H_2Oads + h+BV \rightarrow \bullet OH + H^+ \quad (I.3)$$

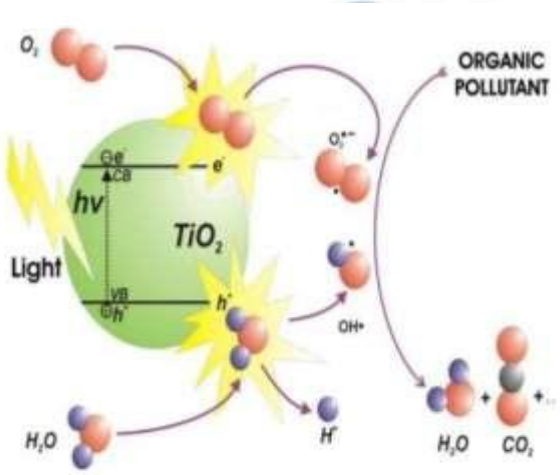


Figure I.8. Principe de la photocatalyse hétérogène [63].

I.5.4 Paramètres influençant l'activité photocatalytique

• Effet de la surface spécifique et de la taille des particules.

•Photolyse directe.

•Influence du pH.

• la concentration initiale en polluant.

•Influence du flux lumineux.

• la température.

• la concentration de catalyseur.

•la cristallinité du catalyseur [65].

Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

• C‟est une technologie destructive et non sélective

•Minéralisation totale possible: formation de H_2O et CO_2 et autres espèces

• Elle fonctionne à température et pression ambiante

•Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché

• Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants

• Elle nécessite une faible consommation d‟énergie[66].

Application de la photoctalyse

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 [66]. Dans d‟autres cas, la photo-activité du ZnOjoue 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[67].

Applications de la photocatalyse solaire

Lors de la photocatalyse, la génération de photons pour exciter les catalyseurs constitue un coût énergétique. Afin de réduire ce coût, le soleil peut être utilisé comme une source derayonnement renouvelable, propre et gratuite. Les applications de la photocatalyse solairepour la dépollution de l‟eau sont arrivées à une échelle industrielle. Plusieurs stations detraitement des eaux par photocatalyse solaire sont actuellement installées de par le monde.

Les travaux de la plateforme solaire d‟Almeria (figure I.9) ont montré l‟efficacité durayonnement solaire pour dégrader les polluants récalcitrants dans les milieux aqueux [68].

Figure I.9. Photocatalyse solaire (Almeria, Espagne).

La photocatalyse solaire est une stratégie prometteuse pour les zones à fort ensoleillement comme l‟Algérie avec l‟un des gisements solaires les plus élevés au monde avec des moyennes annuelles d‟ensoleillement variant entre 2600 heures/an dans le Nord à 3500 heures/an dans le Sud [69].

Figure I.10. Photocatalyse solaire (UDES, Algérie).

Paramètres affectant le procédé photocatalytique

Beaucoup de facteurs affectent le taux de réaction photocatalytique ; une distinction peut être faite entre les paramètres opératoires et ceux en rapports avec les caractéristiques du photocatalyseur. Les paramètres opératoires ou extrinsèques sont des facteurs externes tel que les conditions de fonctionnement qui incluent le pH de la solution, la concentration initiale du composé organique, l'intensité de la lumière, le dosage du catalyseur, la température, le débit de circulation, le débit de l'oxygène et la présence des ions ensolution. Les paramètres en rapport

avec les propriétés du photocatalyseur ou intrinsèquessont ceuxliés aux propriétés du photocatalyseur lui-même (surface spécifique, gap, tailledes cristallites et le pH pzc….) [70].

I.6.Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un composé organique dont la formule chimique est bis-(dimethylamino)- 3,7 phenazathionium chlorure, de formule brute: $C_{16}H_{18}C_lN_3S$ (Figure I.11). Sa masse molaire est de 319,852 g/mol. Il est soluble dans l'eau (50 g/L à 20 °C) et plus légèrement dans l'alcool (10 g/L dans l'éthanol à 20 °C).

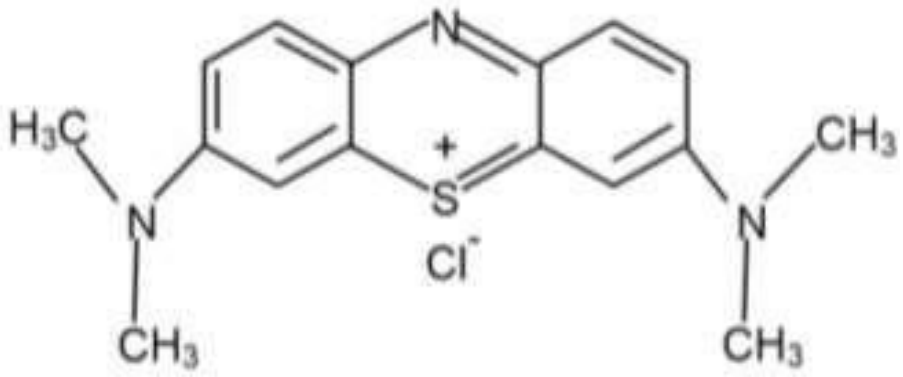


Figure I.11. Structure chimique du bleu de méthylène [72].

Il est utilisé dans divers domaines :

• Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue, tandis que sa forme réduiteestincolore,

• Il est employé comme colorant, c'est un colorant cationique (basique),

• Comme antiseptique en aquariophilie,

• Comme moyen de lutte contre la méthémoglobine. Il est nocif en cas d'ingestion et irritantpour les yeux, les voies respiratoires et la peau [71].

Chapitre II: Elaboration et techniques de caractérisation

Introduction

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

Techniques de dépôt des couches minces

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées endeux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (Figure II.1).

Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (PhysicalVapor Deposition), l'ablation laser, l‟évaporation thermique, et la pulvérisation Cathodique"Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et enphase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique (ChemicalVapor Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandisque les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin-coating et dip- coating

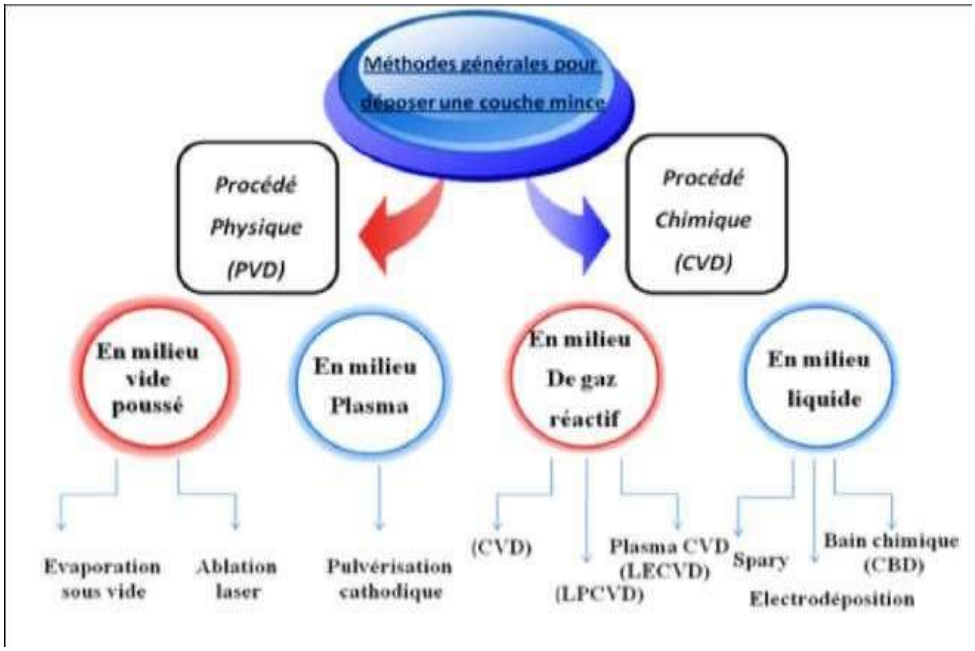


Figure II.1. Classification des procédés de dépôt de couches minces [2].

Dépôt par procédé spray pyrolyse

Définition

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

Spray : est un mot anglais qui indique jet d‟un liquide en fines gouttelettes, lancé par unpulvériseur.

La pyrolyse, a diverses définitions « la pyrolyse est un processus par lequel unsolide (ou un liquide) subit, sous l‟effet de la chaleur et sans interaction avec l‟oxygène outous autres oxydants une dégradation des produits chimiques à des plus petites moléculesvolatiles » [3]. Définition identique à la décomposition thermique d‟une source pour libérerun métal ou un composé.

Principe dedépôt spray pyrolyse (SPD)

La technique de dépôt de couche mince par spray pyrolyse a l‟avantage d‟être moins couteuse, facile à manière et permet de déposer des films minces de grandes surfaces et avec un temp de dépôt relativement court [4]. Les films minces. Sont déposés à partir dune solution de différents composés réactifs vaporisés puis projetés , à laide d‟un atomiseur. Sur un substrat chauffé [5].

La température du substrat permet l‟activation de la réaction chimique entre les composés. L‟expérience peut être réaliser à l‟air ou dans une enceinte sous vide (ou bien dans une chambre de réaction). La description de la formation des filmes par la méthode spray pyrolyse peut étre résumée comme suite (figure II.2).

1- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
2- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

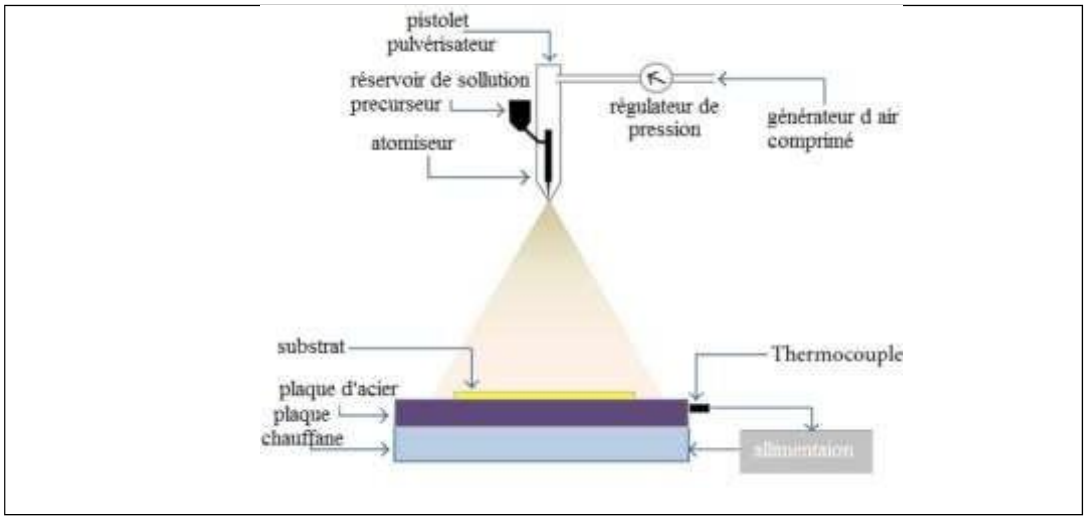


Figure II.2. Technique de dépôt de spray pyrolyse.

Pulvérisation

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

- La pulvérisation Pneumatique : La production du brouillard est réalisée par un gazcomprimé qui fait éclater le liquide.
- La pulvérisation ultrasonore : l‟aérosol est généré à partir des vibrations hautefréquence produites au sein de la solution, et localisées vers la surface libre du liquide.

Lorsqu‟un faisceau d‟ultrasons est dirigé vers une interface gaz liquide, il se forme un geyserdont la hauteur est fonction de l‟intensité acoustique. Ce geyser s‟accompagne de laproduction d‟un aérosol, résultant des vibrations engendrées à la surface du liquide et de lacavitation à l‟interface gaz liquide. C‟est le procédé pyrosol [6].

La pyrolyse

Spitz et Viguie [7], ont proposé différents modes de décomposition des gouttelettesde l‟aérosol (figure II.3).

- Dans le régime à basse température (Processus A) : la gouttelette atteint le substrat,le solvant s‟évapore en laissant un précipite qui se décompose alors à l‟état solide.
- A températures élevée (processus B) le solvant s‟évapore avant que la goutteletten‟atteigne la surface à revêtir et le précipité sec arrive sur le substrat en sedécomposant en phase solide.
- A températures plus élevées (processus C) le solvant s‟évapore également avant que lagouttelette atteigne le substrat, le précipite fond et se vaporise (ou se sublime) sansdécomposition et la vapeur atteigne le substrat pour subir un procédé CVD. Il ya doncdiffusion des vapeurs vers le substrat et production d‟une réaction en phase hétérogènelors du contact [8]. C‟est le processus classique du dépôt chimique en phase vapeur.

On peut red‟évaporation et une zone de réaction, la zone d‟évaporation présentant, ici, un profilplus complexe, puisque le solvant doit être évaporé.

- A températures très élevées (processus D), le précurseur se vaporise avant qu‟ilatteigne le substrat, et par conséquent la réaction chimique n‟a plus lieu en phasehétérogène, mais en phase homogène (gazeuse) avec production de fines particulessolides ou de poudre qui peuvent se déposer sur le substrat.

Il est admis que les processus A et D mènent aux films rugueux ou non adhérents dehaute qualité. Des films adhérents ont été obtenus par CVD à basse température T(processus C).

Cependant, les processus A ou B permettent la formation des filmsadhérents de haute qualité. La distribution homogène en taille des gouttelettesobtenues par la pulvérisation ultrasonore permet, en ajustant convenablement latempérature du substrat, de se placer uniquement dans le cas C ; les couches obtenuessont alors adhérentes et de très bonne qualité [9].

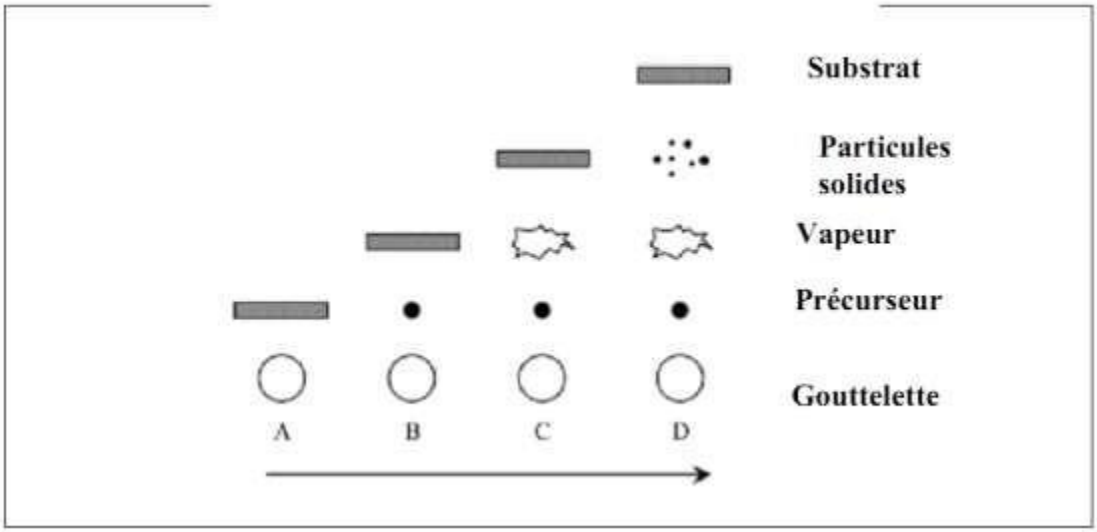


Figure IL.3. Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat [10].

Choix du substrat de dépôt

Les couches minces étudiées sont déposées sur deux types de substrats. :

Substrats en verre (solide glass)

Les propriétés des films dépendent beaucoup de l"état, de la nature du substrat et de la préparation de sa surface. En effet le processus de dépôt est directement influencé par la rugosité, les propriétés chimiques et l"énergie de surface [11, 12]. Le choix du verre comme substrat de dépôt est dû aux raisons suivantes :

- ✓ bon accord de dilatation thermique qu"il présente avec le ZnO, (α**verre**=8,5.10−6k−1 et αzno=7,2.10−6k−1) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat.
- ✓ pour des raisons économiques moins couteux et disponible.

- ✓ leur transparence qui s‟adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.
- ✓ pour procéder à l‟application de la photocatalyse de colorants.

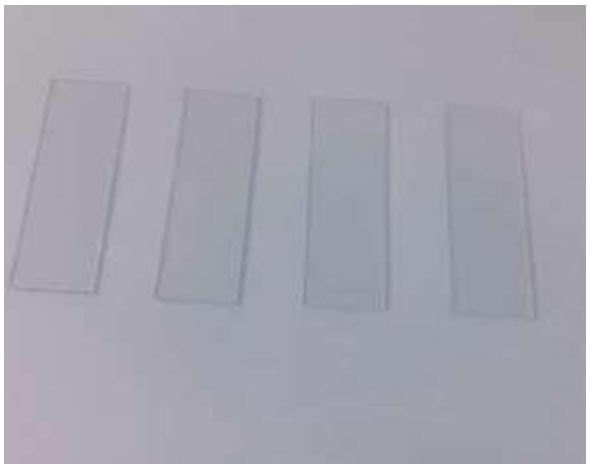


Figure IL.4. les Substrats

II.3.2.Substrats en silicium monocristallin

Ceux-ci sont adaptés avec la caractérisation optique dans le domaine de l'infrarou, ou une résistivité élevée et une épaisseur relativement importante sont indispensables pour éviter, respectivement, l'absorption due aux porteurs libres et les effets d'interférence. Dans notre étude, nous avons choisi des substrats pour l‟étude électrique de l‟hétérojonction ZnO/Si et d‟éventuel application de la détection de gaz [12].

Nettoyage des substrats

Le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour permettre lélaborationde couche minces de bonne qualité .leur nettoyage est donc une étap très importante déstinées.à eviter la contamination de la surface et le décollement des couche déposées .un nettoyage adéquat élimine toute trace de graisse et la poussiére. Aussi, letat de la surface du substrat ne doit comporter ni rayure, ni défaut de planéité[13].

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats a été réalisé au laboratoire de structures, propriétés et Interaction Inter-Atomiques **(LASPI²A**) de l‟Université Abbes Laghrour de Khenchela par un bain ultrasonique de type « Bandelin Sonorex», figureII.5.

Figure II.5. Bain ultrasonique.

Les étapes impliquées sont :

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.vvC
5- Rinçage à l‟eau distillée.
6- Bain ultrasonique à l‟éthanol 15 minPour 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.

Préparation de solution

La solution utilisée pour le dépôt de couche minces ZnO est composée d‟acétate de zinc $[Zn(C_2H_3O_2)_2.2H_2O]$ 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	$[Zn(C_2H_3O_2)_2\,2H_2O]$
La masse molaire	$219.50\ g/mol$
Etat physique	solide
Densité	1.735g/ml à20°C
Point de fusion	237°C

Tableau II.1. Propriétés physiques de l'acétate de zinc[14].

Calculer de la masse en fonction de la concentration.

Pour une concentration C on a :

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

Avec :

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

n :le nombre de mole (mole)

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

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

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

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

On combine entre les deux équations en trouve que :

$$C = \frac{m_{Zn(C_2H_3O_2)_2 2H_2O}}{V_{méthanol}.M_{Zn(C_2H_3O_2)_2 2H_2O}} \text{ (II. 3)}$$

$$m_{Zn(C_2H_3O_2)_2.2H_2O} = C.V_{méthanol}.M_{Zn(C_2H_3O_2)_2 2H_2O} \text{ (II. 4)}$$

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=10ml/h.
- Tempe de dépôt 4 h30min.

Traitement thermique

Le recuit est un traitement thermique que permet d‟améliorer la cristallisation des couches il comprend trois étapes[15] :

1- Un chauffage à une certain temperature dite de recruit.

2- Un maintien de durée variable à cette temperature.

3- Un refroidissement à leau appelé tremp, et un refroidissement lent que peut se faire à lair ou dans le four éteint[15].

Dispositif expérimental

Le dépôt de couche mince par spray pyrolyse ultrasonique (USP) a été réalisé au Laboratoire de Structures, Propriété et Iinteraction Intr-atomique (LASPI²A) de l‟Université Abbe LAGHROUR de khenchela, le matériel exprimental utilisé est présenté sur la figure II.6.

Figure II.6. Dispositif de dépôt des couches minces par spray pyrolyse ultrasonique.

Le dispositif est composé des éléments suivants :

1- Alimentation électrique de l atomiseur à ultra sons.
2- Transducteur piézoélectrique et sonde d atomisation.
3- Un porte substrat +chaufage par effet joule + régulateur de temperature.
4- Bloc de mesure de la temperature.
5- Chambre à compte gouttes.

Diffraction des rayons X

Cette étude a pour but de préciser la structure des couches, de mesurer les paramètresde maille et la taille des grains. Elle doit aussi permettre d‟examiner l‟état de contrainte des dépôts[16].

Principe

Lorsqu‟un faisceau de rayons X frappe un cristal sous un angle θ (Figure II.7), des interférences constructives et un pic dans l‟intensité de réflexion sont observés si la loi deBragg est vérifiée.

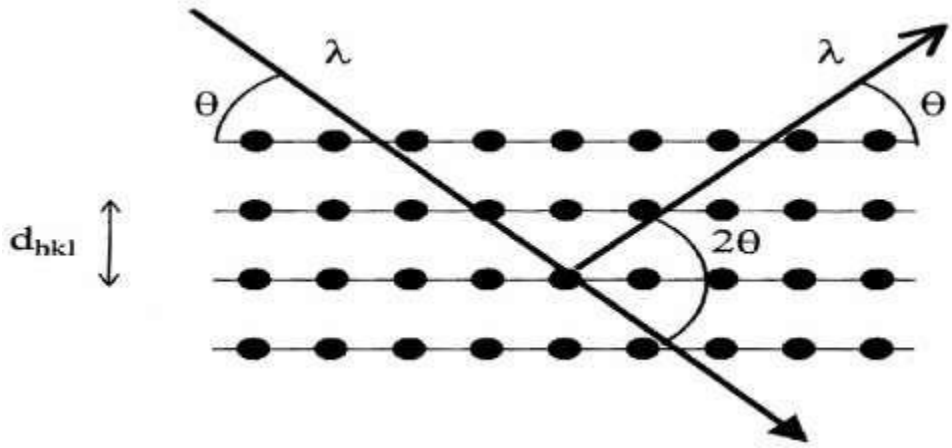


Figure II.7. Géométrie (θ-2θ) pour la diffraction des rayons X.

Cette loi relie la distance *d* entre les plans cristallins parallèles, la longueur d‟onde λ des rayons X et l‟angle θ par :

$$2.d.\sin\theta = n\lambda \qquad \text{(II. 5)}$$

n=1,2,…ordre de la diffraction.

L‟analyse des spectres de rayons X permet d‟obtenir des informations sur :

- la ou les phases cristallines (position des pics);
- la taille des cristallites et/ou le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur);
- les défauts d‟empilement (forme des pics);
- l‟orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions) [17].

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètresdu réseau cristallin. L‟étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter auréseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l‟échantillon. Une fois le réseaudéterminé, les positions angulaires des raie permettent de calculer les distancesinterréticulaires des plans atomiques difractant et ainsi d‟accéder aux paramètre de la maille.

Les positions et intensités des raies de diffraction de plupart des matériaux connus ont été étudiées et elle répertoriées dans des bases de données. La comparaison d‟un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l‟échantillon [18].

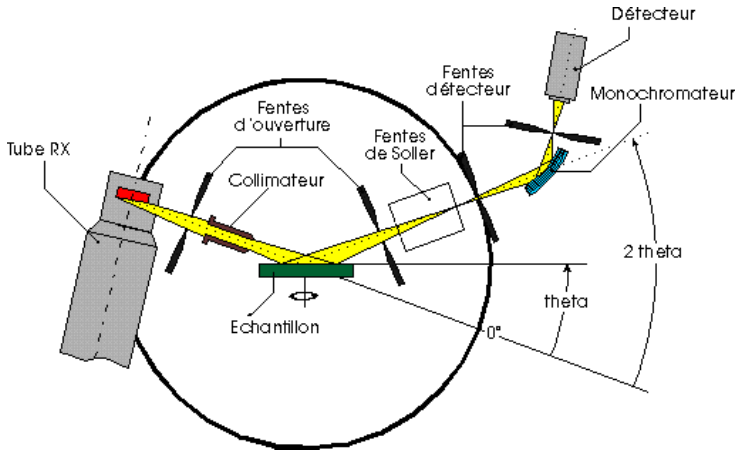


Figure II.8. Schéma d'un diffractomètre[19].

Dans notre étude, on a été utilisés : diffractomètre D8 ADVANCE(figure (II.9), lesrayons ont été produits à partir d‟une source de radiation Cuk_a à anode en cuivre ayant unelongueur d‟onde de λ= 1.54183 A°.

Figure II.9. Diffractomètre de type (D8 ADVANCE).

Détermination de la taille des cristallites et des contraintes

II.9.2.1 Taille des cristallites

La taille des gains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir desspectres des diffractions. Afin de s'assure de ces valeurs de taille de grains de nos films, nousavons utilisé la relation de Scherrer :

$$D = \frac{(0.94.\lambda)}{\Delta\theta_{hkl}.\cos\theta_{hkl}} \qquad \text{(II. 6)}$$

Où: D est la taille des grains

λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X

θ est l'angle de diffraction et $\Delta\theta_{hkl}$ est la largeur à mi-hauteur (exprimes en radian) [19] Figure (II.10).

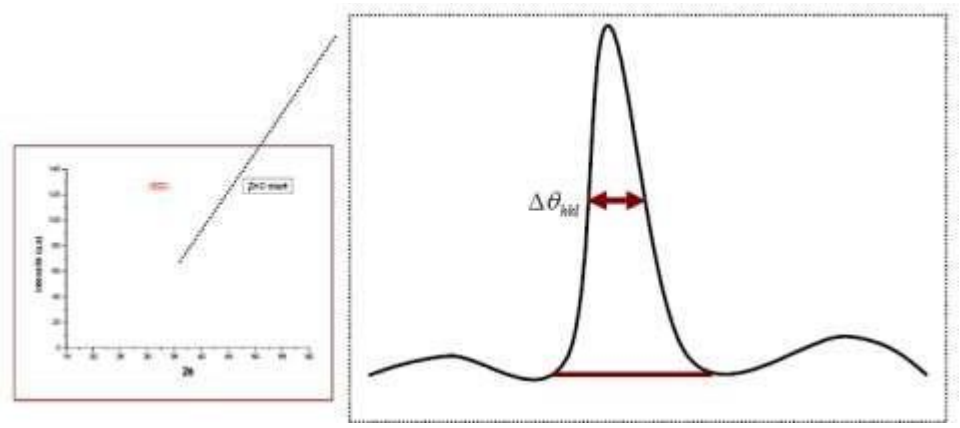


Figure II.10. Illustration montrant la définition de $\Delta\theta_{hkl}$ à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

Détermination des contraintes

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite estsoumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui sesuperposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformationélastique), elles vont faire varier les distances interréticulaires dhkl, et donc décaler la positiondes pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte del'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections [20].

L‟enregistrement du spectre de l‟échantillon nous permettra de déterminer lesparamètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire(h, k, l) et une distance d par la formule de Bragg. Or nous savons que pour une maille, ilexiste une relation reliant les plans (h, k, l) et la distance interréticulaires dhkl intervenir desparamètres de maille de l‟échantillon [18].

Dans notre cas il s‟agit de la maille hexagonale du ZnO dont l‟expression est donnéesous la forme suivant a et cétant les paramètres de maille.

:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad \text{(II. 7)}$$

Par cette formule, on peut déterminer le paramètre **C** en prenant dans la mesure dupossible les plans pour lesquels h=k=0, l=2.

La mesure des paramètres de maille donnera une indication sur l'état de contraintesdes couches déposées si les comparaisons aux valeurs théoriques C0=5.205 A° paramètre demaille de ZnO [21].

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

$$\sigma = [2c_{13} - \frac{(c_{11} + c_{12})c_{33}^{couche}}{c_{13}}]e_{zz} \quad \text{(II. 8)}$$

$$c_{33}^{ouche} = \frac{0.99c_{33}^{cristal}}{(1-e_{zz})^4} \text{ et : } e_{zz} = \frac{c - c_0}{c} \quad \text{(II. 10)}$$

Pour les constantes élastiques c_{11} , c_{12} et c_{13} , c_{33} apparaissant dans ces formules, nous avons utilisé respectivement les valeurs 209,7, 121,1, 105,1 et 210,9 GPa[16].

Détermination des paramètres de maille

L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permet de déterminer les paramètres de maille. En effet, d'après la formule de Bragg, à chaque angle θ de diffraction correspond un plan réticulaire (*hkl*) et une distance inter réticulaire *dhkl*. Ces grandeurs sont reliées aux paramètres de maille de l'échantillon.

Les constantes de réseau (*a* et *c*) à la fois de ZnO et CO_3O_4 phases ont été calculées selon l'équation (I.6) dans le cas de la structure hexagonale [22], et l'équation (I.7) pour la structure cubique [23]

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2\frac{a^2}{c^2}}} \quad \text{(II. 11)}$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad \text{(II. 12)}$$

Détermination des déformations

En général, les déformations sont reliées aux contraintes par la formule : Tji = Cijkl .εkl. Cette méthode nécessite la connaissance des constantes d'élasticité Cijkl. Ces dernières sont quelquefois non disponibles dans la littérature. Une autre approche pour déduire l'information de

la déformation dans le film, sans avoir recours à ces constantes. Cette dernière relie la déformation à la largeur à mi-hauteur β du pic de diffraction [24-25].

$$\varepsilon = \frac{\beta.\cos\Delta\theta}{4} \qquad \text{(II. 13)}$$

Spectrometrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une méthode non destructive dont le principe consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent de générer un continuum d‟émission sur toute la gamme de longueur d‟onde UV-Visible (Figure II.11). Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d‟ondes et on peut donc faire un balayage de la gamme en déplaçant le réseau de ce monochromateur. Le faisceau de photons de longueur d‟onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l‟échantillon et la référence, et enfin un amplificateur permet de comparer l‟intensité en sortie par rapport à l‟intensité d‟émission [26].

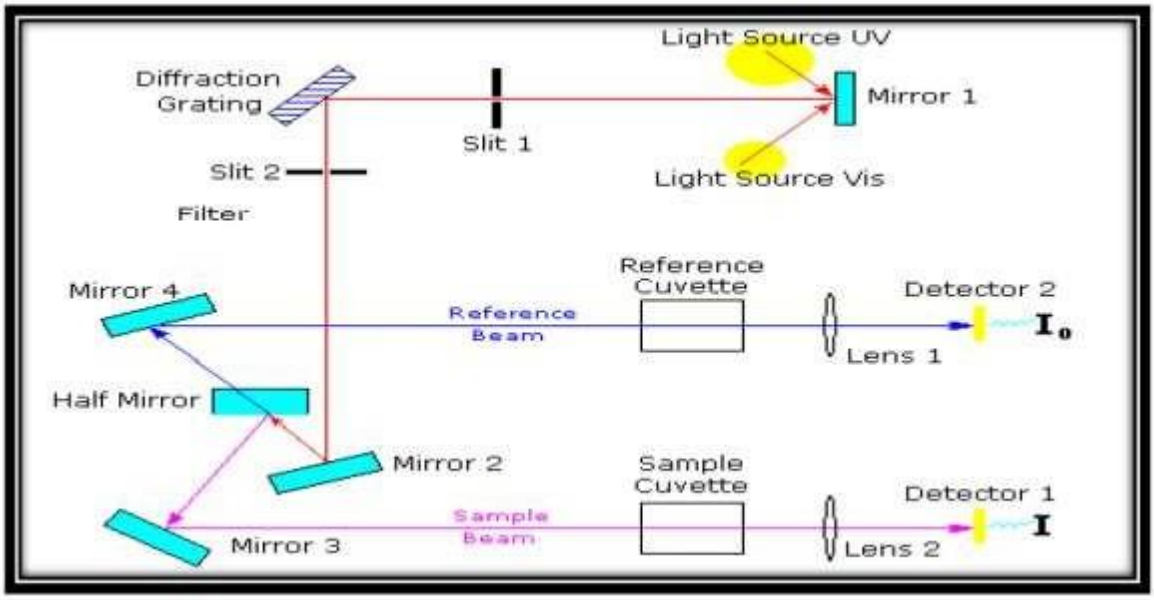


Figure II.11. Schéma de principe dun spectrotométre à double faisceau.

Les spectres de transmission UV/visible des dépôts ont été réalisée au sien du laboratoire (LASPI²A)de l‟université de khenchela sur un spectrophotomètre de type SpectroScan 8D(Figure II.12).

Figure II.12. Spectrophotomètre de type Spectro scan 80D.

Détermination du coefficient d'absorption

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur delacouche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de latransmittance T en (%) qui correspond à une énergie par la loi de Beer-lambert [27].

$$T = \frac{I}{I_0} x100 \text{ Où} \qquad \text{(II. 14)}$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = \frac{T}{100} = e^{-\alpha d} \qquad \text{(II. 15)}$$

I0 est l'intensité de la lumière incidente, I l'intensité lumineuse transmise, α le coefficient d'absorption et d l'épaisseur de la couche. Cette relation peut s'écrir dans le cas où la transmittance T est exprimée en (%), le coefficient d'absorption est donnépar la formule :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \qquad \text{(II. 16)}$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes lesinterfaces ; air/couche, air/substrat et couche/ substrat [28].

Connaissant l'épaisseur d de la couche, il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance correspondant à une énergie.

Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap optique)

La dépendance entre l‟énergie du photon et le coefficient d‟absorption optique (α)pour les transitions directes est exprimée par la relation suivante [29, 30].

$$\alpha(h\upsilon) = A(h\upsilon - E_g)^{1/2} \qquad \text{(II. 17)}$$

A: constante Eg [eV] : gap optique.

hυ : l‟énergie d‟un photo

En balayant tout le domaine d‟énergie on a tracé (αhυ) 1/2 en fonction de l‟énergie d‟unphoton E= hυ (hυ (eV)) et on prolongeant la partie linéaire de α jusqu‟ à l‟axe des abscisses(c'est-à-dire pour α = *0*), on obtient la valeur de Eg (Figure II.13).

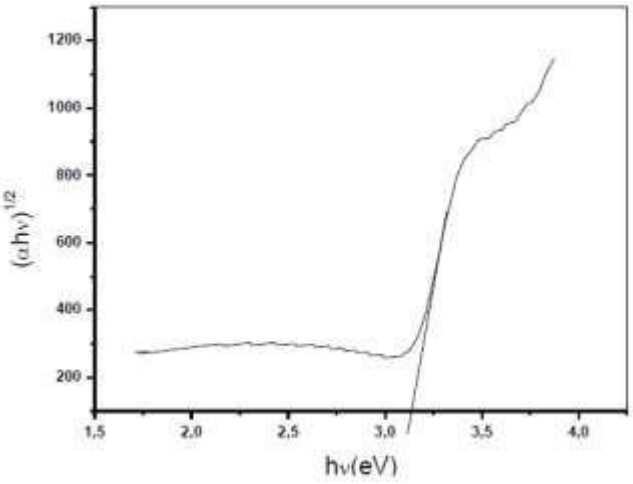


Figure II.13. Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc [31].

L'énergie d'Urbach

Dans les matériaux cristallins, l‟énergie qui sépare la bande de valence et la bande deconduction est une bande interdite. Lorsque dans un matériau se produisent des variations dedistances interatomiques de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu‟on appelle un «désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins etdélimités par Ev et Ec peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisésformés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et deconduction. Pour des énergies supérieures à Ec et inférieures à Ev, se trouvent les état sétendus (figure II 14). Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avecl'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvents'empiéter. Nous définirons alors la notion de paramètre d‟Urbach (E00) qui correspond à destransitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande deconduction.

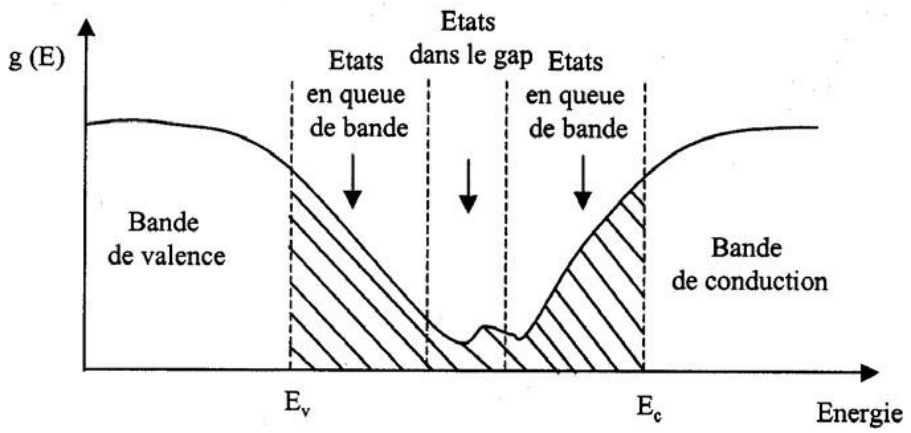


Figure II.14. Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [32].

D"après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [33]

$$\alpha = \alpha_0 \exp\frac{h\nu}{E_{00}} \qquad \text{(II. 18)}$$

Pour trouver la valeur de E_{00} ; en traçe lnαen fonction de hν.

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \qquad \text{(II. 19)}$$

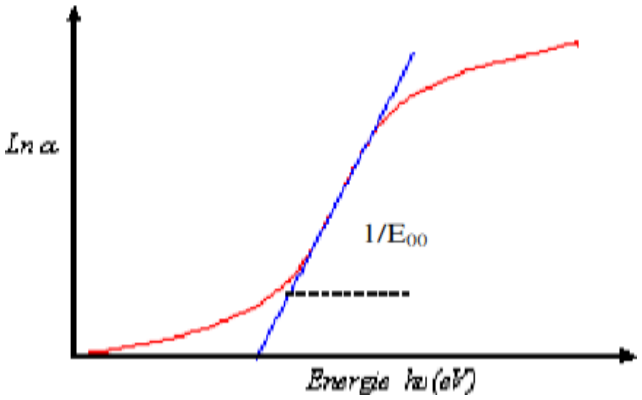


Figure II.15. Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de ln αen fonction de hυ.

Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'IR concerne le nombre et le type de liaisons chimiques. Son domaine s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} . Chaque liaison d'une molécule vibre en permanence à une fréquence qui dépend : Du

type d'atomes et de type de la liaison. Seules les vibrations qui font varier le momentdipolaire de la molécule (puisque Moment Dipolaire = Charge×Distance) absorbentlesradiations infrarouges. Et donc les molécules qui n'absorbent pas dans l'IR sont celles quin'ont pas de moment dipolaire permanent. Par ailleurs, dans la zone du proche infrarouge, les absorptions ne sont pas dues aux vibrations fondamentales des molécules, mais auxvibrations harmoniques et aux vibrations de combinaisons. Chaque pic d'absorption est donc caractéristique d'un certain type de liaison et on distingue les vibrations de stretching, généralement intenses de 4000-2000 cm^{-1} les vibrations de bending de 2000-1500 cm^{-1} , larégion de 1500-600 cm^{-1} étant en général qualifiée d'empreinte digitale [34].

Lorsque la fréquence de la radiation infrarouge est égale à la fréquence de résonance de laliaison, il y a absorption de l'énergie lumineuse et amplification des vibrations. La fréquence de vibration entre deux atomes dépend de la force de la liaison qui les unit et de leur masse atomique respective(m_2 et m_2) selon la loi de Hooke (qui décrit les mouvements d'unressort) :

$$\bar{\upsilon} = \frac{1}{2\pi C}\sqrt{\frac{f(m_1+m_2)}{m_1 m_2}} \quad \text{(II. 20)}$$

Oûῡ = fréquence de vibration (cm^{-1}), C= vitesse de la lumière ($cm\ \sec^{-1}$), f = constante de force de la liaison (dyne cm^{-1}), m_1 et m_2 = masse (g) des atomes 1 et 2.

Chaque type de liaisons possède une fréquence de vibration propre. Le spectre IR est doncextrêmement important par son habilité à identifier les groupements. Certains d‟entre eux possèdent une fréquence extrêmement caractéristique qui permet de les identifier à coup sûr, comme -OH et C=O.

Les énergies utilisées en spectroscopie IR sont moins importantes qu'en spectroscopie UVvisible. Cette énergie ne sert plus à exciter les électrons de valence mais à exciter les différents modes de vibrations des liaisons. En effet, quand on soumet une molécule à une radiation infrarouge, la structure moléculaire se met à vibrer : ceci à pour effet de modifier les distances interatomiques (vibrations de valence ou d'élongation) et les angles de valence(vibrations de déformation). La déformation nécessite moins d'énergie que l'élongation. On trouve en effet les vibrations de déformations pour un nombre d'onde compris entre 600 et 1500 cm^{-1} , tandis que les vibrations d'élongations se trouvent entre 1500 et 4000 cm^{-1}

Modes de vibration

Dans la plupart des ouvrages, les modes de déformation sont donnés en anglais. Nous les feront figurer entre parenthèses : les vibrations d'allongement (stretching) et les vibrations de déformation (bending).

Deux familles de modes de vibrations sont observables en IR : les modes d‟élongation(symétrique ou antisymétriques) et les modes de déformation (torsion, cisaillement…). Cesderniers mettent en jeu des variations d‟angles entre les liaisons atomiques [35].

II.11.1.1. Vibrations d'allongement ou d'élongati

Pour un système à trois atomes non alignés on a 2 modes de vibrations d'allongement : une vibration symétrique et une antisymétrique. Il existera une fréquence pour chacun de ces deux modes.Vibrations d‟allongements symétrique et antisymétrique6Vibration symétrique (νs)Vibration antisymétrique (νas)

2.Vibrations de déformation

On distingue les déformations dans le plan et les déformations hors du plan.

- Déformations dans le plan. Il s'agit de la modification de l'angle de liaison [35].

Vibrations de déformation β et δ

Rotation β (rocking) Cisaillement δ (scissoring)

- Déformation hors du plan.

Vibrations de déformation hors plan

Balancement ω (wagging) Torsion τ (twisting)

Sachant qu'à chaque vibration correspond une bande sur le spectre, un spectre IR devient rapidement complexe.

Certaines bandes sont néanmoins atténuées ou éliminées, à cause des faits suivant :

- si la vibration n'entraîne pas de variation du moment dipolaire (cas des molécules à haute symétrie),
- si les vibrations se produisent à des fréquences trop proches,
- si l'absorption est trop faible.

Condition d'obtention de pics

La mécanique quantique nous montre que seules les transitions vibrationnelles au cours desquelles il y variation du moment dipolaire de la molécule peuvent faire apparaître un pic d'absorption en IR. Une technique complémentaire de la spectroscopie IR, la spectroscopie Raman, peut elle faire apparaître ces pics. On précise que la spectroscopie Raman est basée sur une technique de diffusion ; la diffusion se fait avec échange d'énergie et cette variation d'énergie (quantifiée) est mesurée par un détecteur [35].Modélisation des liaisons

Le modèle utilisé est celui de l'oscillateur harmonique. Ce modèle est limité mais permet defaciliter la compréhension des phénomènes observés en spectroscopie IR. Energie de vibration

L'énergie de vibration E_V est quantifiée :

$$E_V = h\upsilon_V (n_V + \frac{1}{2}) \qquad \text{(II. 21)}$$

υ_V fréquence vibratoire ; n_V : nombre quantique de vibration, Vn= 0, 1, 2, 3...

Dans l'état fondamental : $E^0_V = \frac{1}{2} h\upsilon_V$ (II. 22)

L'énergie de transition entre le niveau vibrationnel fondamental $n_V = 0$ et un niveau vibrationnel Vnquelconque : $E = h\upsilon = h\upsilon_V (n_V + \frac{1}{2}) - \frac{1}{2} h\upsilon_V = h\upsilon_V n_V$ (II. 23)

Un spectre d‟absorption (IR) est donc constitué de la fréquence fondamentale ; 0pour la transition $n_V = 0 \rightarrow n_V = 1$ (souvent la plus intense) et les harmoniques :υ_V = 2N, 3N, etc.

Le nombre de modes de vibrations dépend du nombre de degrés de liberté de la molécule (3n - 5 pour les molécules linéaires, 3n - 6 pour les autres), c‟est-à-dire du nombre d‟atomes qui composent la molécule :

Molécules diatomiques : 1 vibration d‟allongement

H_2O : 3n - 6 = 9 - 6 = 3 modes de vibrations : 1 élongation symétrique, 1 élongation antisymétrique, 1 déformation.

Remarque : on distingue les modes de vibration d‟allongement des modes de vibration de déformation [36].

Interprétation d'un spectre

Le spectre IR s'étale en général de 4000 à 600 cm^{-1} . Certains spectroscopes descendent en dessous des 600 cm^{-1} . De nombreuses bandes sont dues aux différents modes de vibration des liaisons. Le spectre IR se complique encore davantage à cause des harmoniques (overtone en anglais) et desrésonances de Fermi. Les harmoniques apparaissent à des fréquences qui sont des multiples de la vibration fondamentale. Par exemple, la vibration de déformation de la liaison ≡ C-Hdes alcynes absorbe entre 610 et 700 cm^{-1} . Et bien sur le même spectre on observe un pic entre 1380 et 1220 cm^{-1} qui correspond àune harmonique. Les pics attribués aux résonances de Fermi sont dus à un couplage entreune fréquence fondamentale et une harmonique.Nos spectres IR ont été enregistrés à laboratoire (LASPI²A) de l‟université Abbes laghroure khenechela, sur un spectromètre à transformée de Fourier, FTIR – Perkin Elmer voir figure II.16.

Figure II.16. Spectromètre FTIR – 8400 Sperkin.

Les spectres IR mesurent donc l‟absorbance A, grandeur dépendante du rapport entre l‟intensité de départ Io et l‟intensité transmise It (loi de Beer-Lambert), en fonction de la fréquence de vibration.

$$A = -\log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) \text{(II. 24)}$$

Il est possible d‟exprimer la variation d‟absorption due à l‟échantillon avec le rapport

$T = I_t / I_0$ où T est appelé la transmittance [37].

La spectrométrie d‟absorption infrarouge a connu un regain d‟intérêt avec l‟apparition des spectromètres à transformée de Fourier. Mais son usage s‟est souvent limité à l‟étude dessubstances organiques, alors qu‟elle est nettement sous-utilisée pour l‟analyse des produitsinorganiques. De nos jours, l'obtention de spectres complets est beaucoup plus rapide,fournissant des informations sur l‟hydratation des produits, les différentes matières organiques et les divers types de composés inorganiques présents. Cependant la recherchede produits inorganiques peut se faire de manière très efficace, sur de faibles quantités parmicro prélèvement, à condition d‟avoir des produits soigneusement broyés. Les pastilles de diamètre 5 mm analysent en routine de 10 à 100 μg de produit ; en dessous, on travaille en3 mm (ou moins).

L‟utilisation d‟un support en bromure de césium et d‟un spectromètre allant dans l‟infrarouge lointain jusqu‟à 200 cm^{-1} , permet d‟identifier la plupart des produitsinorganiques, que ceux-ci soient amorphes, mal ou bien cristallisés. La spectrométrieinfrarouge ne fait, elle, aucune différence entre composés organiques et inorganiques. Ellevoit seulement les mouvements (vibrations par exemple) des atomes les uns par rapport aux autres. L‟important est que les informations concernant les divers types de composés se trouvent être séparées, la fréquence dépendant de la masse des atomes aussi bien que de la longueur des liaisons. Ces informations peuvent être traitées indépendamment. De manière générale, la masse des groupements d‟atomes à l‟origine d‟une bande augmente de l‟infrarouge proche à l‟infrarouge lointain, c'est-à-dire de $\lambda = 2{,}5\,\mu m$ à 50 μm en longueur d‟onde, ou encore, en prenant $1/\lambda$, de 4 000 à 200 cm^{-1} en nombre d‟ondes (v *).

Schématiquement, les groupements O-H sont les premiers à apparaître entre 4000 et 3000 cm^{-1} , suivis des liaisons organiques (surtout entre 3000 et 1000 cm^{-1}), puis les groupements CO3, SO4, SiO4, de 1550 à 600 cm^{-1} , et enfin les oxydes métalliques entre 600 et 200 cm^{-1} . Par ailleurs, cette technique prend en compte la symétrie des groupements d‟atomes et dela maille cristalline, ce qui permet de distinguer les variétés allotropiques d‟un mêmecomposé chimique. La spectroscopie infrarouge complète ainsi les informations obtenues à partir de méthodes d'analyse dites classiques telles que la diffraction de rayon X ou lamicroscopie électronique à balayage. C'est la conjugaison de toutes les données qui permetde comprendre, d'analyser et d'affiner au mieux la structure des films [37].

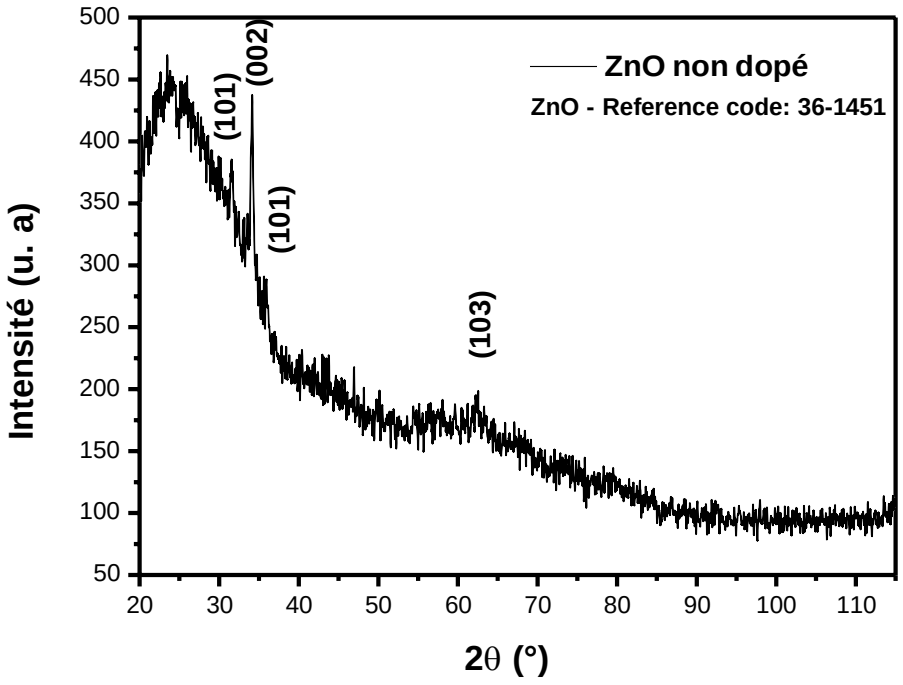
Chapitre III:

Résultats et discussion

L‟objet de ce chapitre est de présenter et discuter dans une première partie, les résultats expérimentaux des caractérisations par la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV_ Visible et infrarouge FTIR des films de l‟oxyde de zinc non dopé et dopés par l‟argent effectués par différents pourcentages. En seconde partie, l‟application des différents films obtenus comme photo-catalyseurs est également présentée.

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

Le diagramme de diffraction des rayons X de la couche mince de ZnO non dopé déposée sur substrats de verre est reporté sur la figure(III.1). Le spectre DRX, illustré sur la figure (III.1) a confirmé que le film est poly cristallins avec une structure hexagonale de type Wurtzite, 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 2θ = 31,605°, 34,157°, 35,973° et 62,505°, respectivement conformément à la carte JCPDS 00-036-1451, annexe A.On remarque que le pic le plus intense est selon le plan (002).



FigureIII.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 dopé a été déterminée à partir du plan (002) 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 estnoté dans le tableau III.1 :

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

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

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

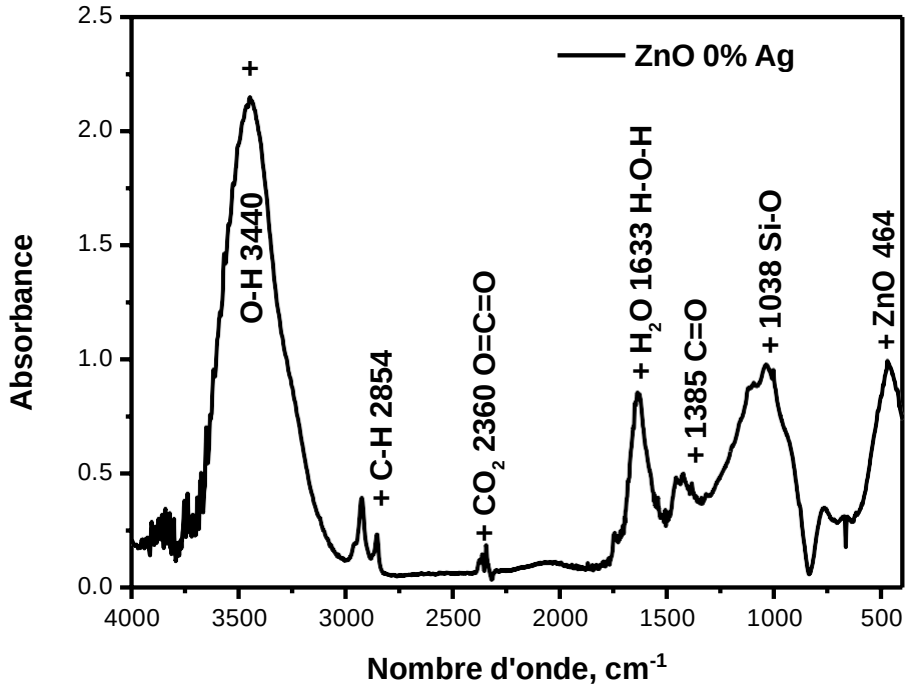
Où λ, $\theta_{(hkl)}$ et $\beta_{(hkl)}$ sont, respectivement, la longueur d'onde des rayons X (0,15418 nm), l'angle de diffraction de Bragg en degrés et la largeur de ligne à mi-hauteur en radians. mum). $d_{(hkl)}$est la distance interticulaire entre plan d‟indices (hkl).

	Position 2 θ(°)	$d_{h\,k\,l}$ **(Å)**	**h k l**	**FWHM (Q(°))**	**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 de la DRX.

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 ZnO est centré à environ 420 cm^{-1} et décalé vers le rouge par rapport à celui du matériau massif (464 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.



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

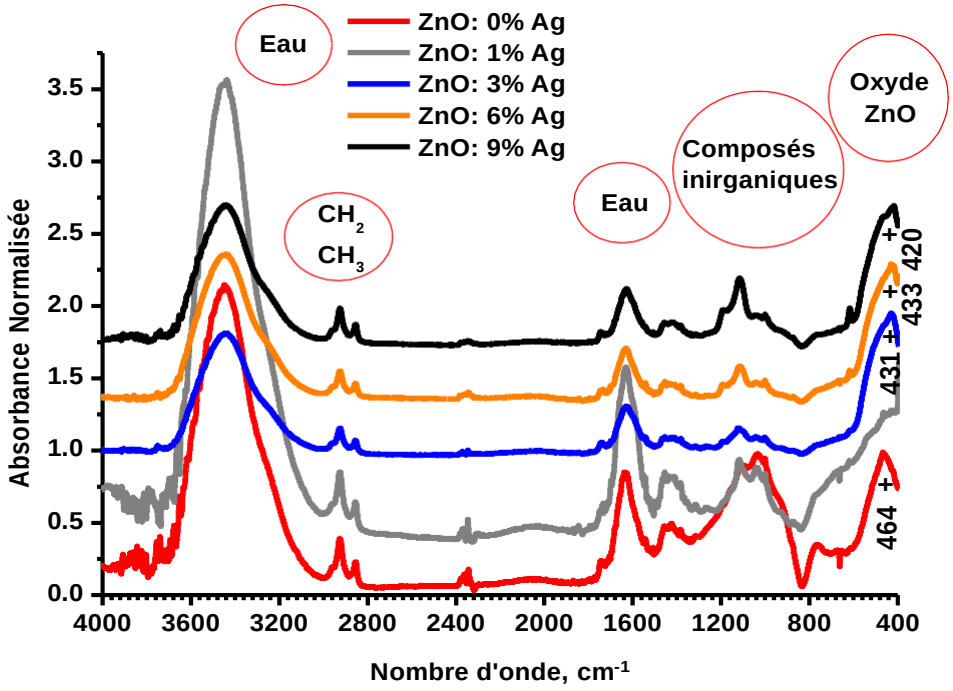


Figure III.3. Superposition des spectres FTIR des films (ZnO : 0, 1, 3, 6 et 9% Ag).

La figure (III.3) représente une superposition des courbes FTIR des films ZnO non dopé et dopés à 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 le taux de 6% un décalage plus important (433 cm^{-1}). L‟intensité des bandes d‟absorption la liaison C-O diminue à (2400 cm^{-1}) pour la concentration 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 ZnOest 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 fente est associée au bord d‟absorption dans ZnO.Le film reflète une seule limite d‟absorption renvoyant à la pureté de l‟oxyde déposé.

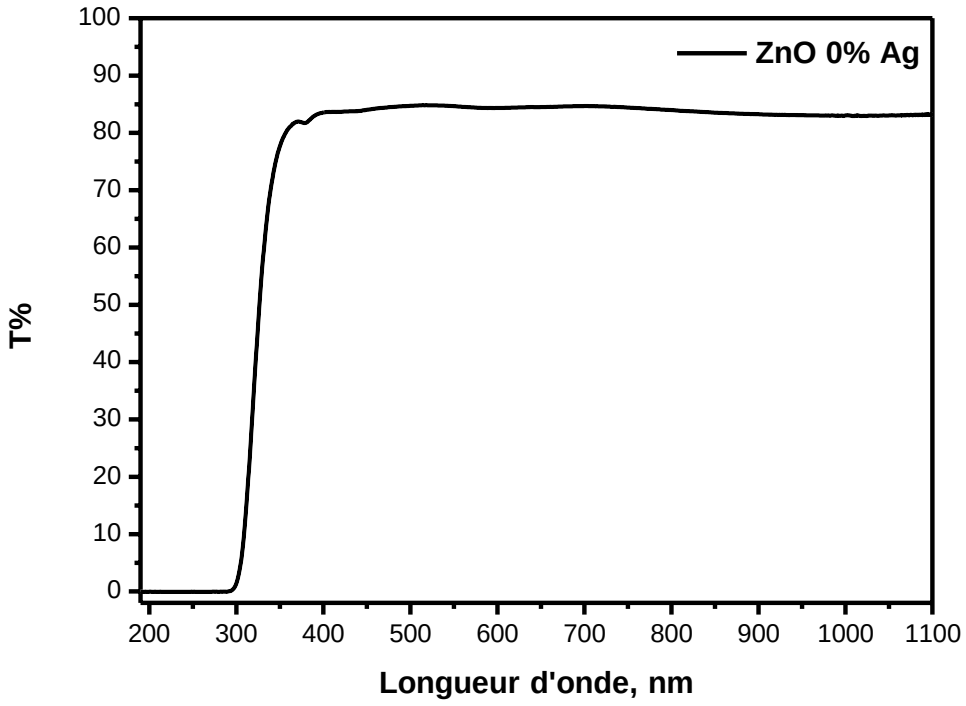


Figure III. 4. Courbe de transmission dufilm mince ZnO pur.

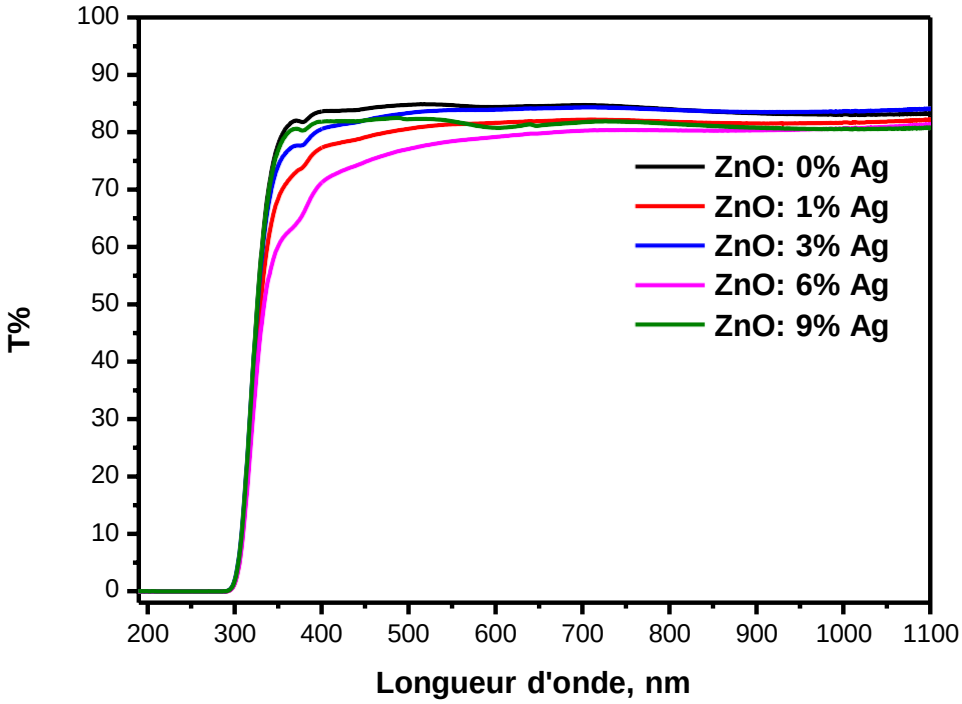


Figure III. 5. Superposition des spectres de transmission des couches minces ZnO non dopé et dopés à l'argent par (1, 3, 6 et 9%).

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

Tous les films ZnOsont 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 dopée et dopées entre 1 et 9% Ag.L"augmentation de la quantité d"Ag entraine 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.

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 ZnOpur 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 λ = 664 nm pour le BM.

Cinétique de la dégradation photocatalytique

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

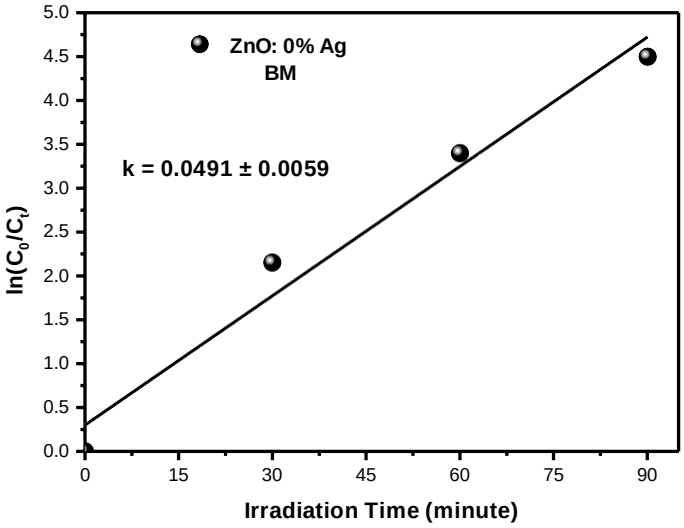
$$Ln\ (C_0/C) = kt \qquad \text{III.4}$$

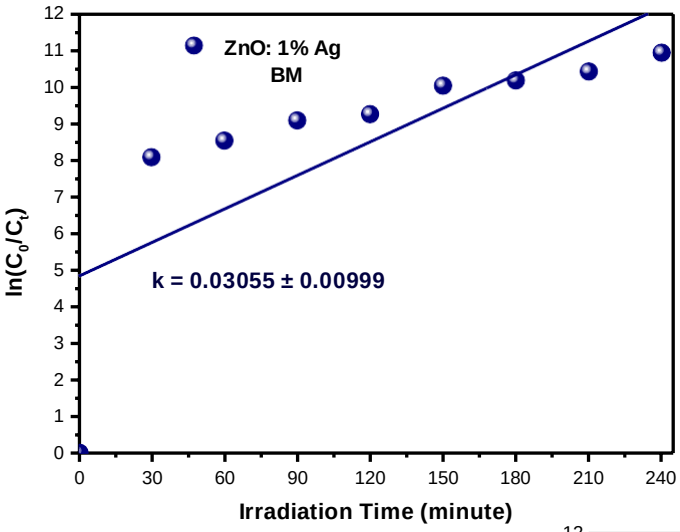
K : la constante de vitesse de la réaction sur le site actif.

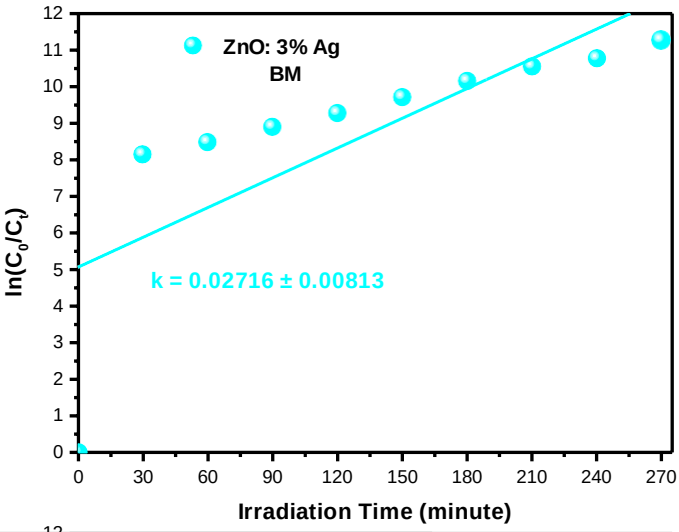
La variation de $\ln(\frac{c_0}{c})$ en fonction du temps est une droite. La pente de cette régression linéaire donne la constante de vitesse premier ordr-ek.

x 10^{-2} (min^{-1})	Taux de dopage en Ag(%) du ZnO
4,91 ± 0,59	**0**
3,055 ± 0,999	**6**
2,716 ± 0,813	**1**
4,645 ± 1,675	**9**
3,023 ± 0,883	**3**

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







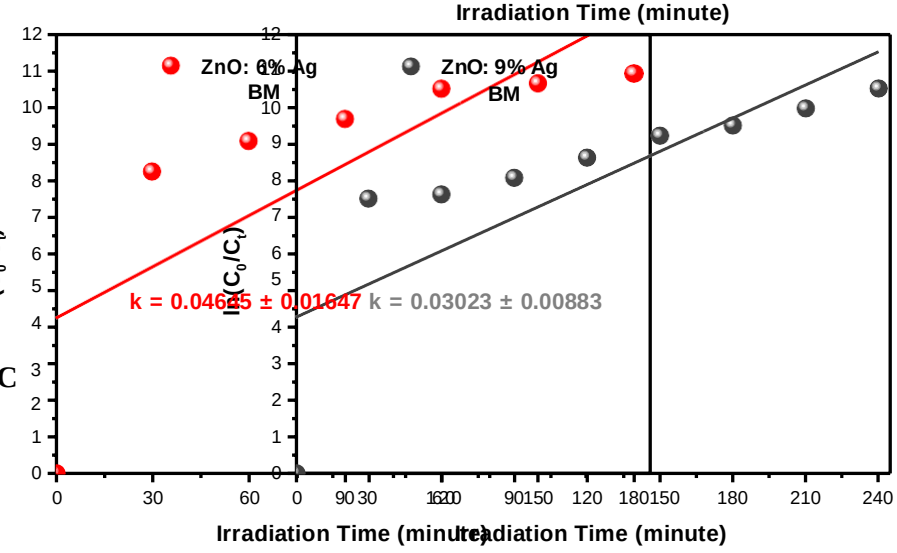


Figure III. 6 Tracés de ln (C_0/C) en fonction du temps d'irradiation des films ZnO : Ag (0, 1, 3 6 et 9%). C_0 est la concentration initiale du BM et C est la concentration après irradiation en minute.

La figureIII. 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 lnC_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 photocatalyque a été obtenue en utilisant ZnO (0%Ag) à taux constant K = 0.0491 min^{-1}puis ZnO (6%Ag) à taux constant K = 0.04645 min^{-1}, ZnO (1%Ag) avec K = 0.03055 min^{-1}et ZnO (9%Ag) avec K=0.03023, ces trois valeur améliorent la réponse photocatalyque des photocatalyseurs et éliminer le BM et enfin ZnO (3%Ag) à un constant K = 0.02716 min^{-1}.

Taux de dégradation et efficacité des photocatalyseurs

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] :

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

Avec :

C_0 : absorbation initiale du BM et : absorbation à l‟instant t.

Minutes	T(%) 0%Ag	T(%) 1%Ag	T(%) 3%Ag	T(%) 6%Ag	T(%) 9%Ag
0	0	0	0	0	0
30	88.39	69.12	71.2	73.88	45.76
60	96.65	80.36	79.38	88.62	51.64
90	98.88	88.69	86.45	93.75	69.27
120		90.48	90.69	97.25	82.29
150		98.61	93.97	97.69	90.25
180		96.2	96.13	98.21	92.63
210		97.02	97.4		95.39
240		98.2	97.92		97.32
270			98.74		

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

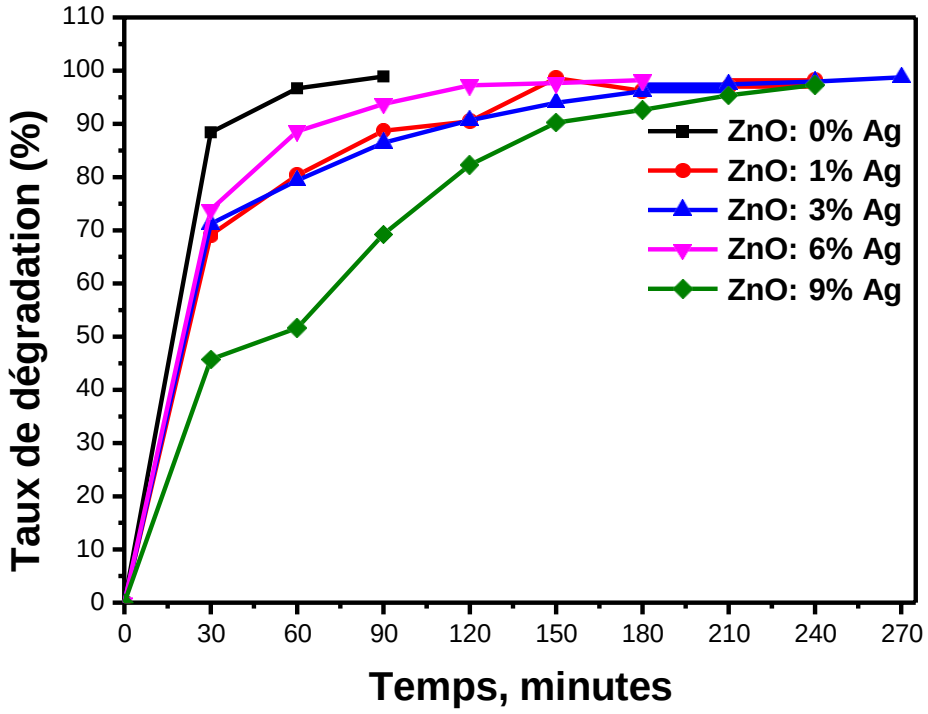


Figure III.7 Normalisation du taux de la dégradation du BM en fonction du temps d'irradiation par les différents oxydes.

Nous remarquons que le taux de dégradation augment avec laugmentation du temp de traitement catalyseur.

On remarque dans les premières minutes que la dégradation du BM est très avancée par ZnO(0%Ag) avec une efficacité moyenne pour le système ZnO(3%Ag), et avec une efficacité moindre pour les deux s ZnO(1%Ag)et ZnO(9%Ag), et avec une très efficacité moindre pour le ZnO(3%Ag).les oxydes présentent des proportion quelque peu variables jusqu‟ à la fin du temps, que est de 270 minutes . on note que T(0%Ag=98,88) après 90minutes de dégradation deBM est la plus importante , c‟est donc un bon catalyseur, suivi par (3%Ag=98.74) ,ce que a pris la plus longue durée en eux estde 270minutes et ZnO(1%Ag)et ZnO(6%Ag) avec le pourcentage 98,2,après 240 et 180minutes, respectivement. Les quatre valeurs sont très proche, et enfin ZnO(9%Ag)avec le pourcentage 97,32 après 240minutes.

Conclusion

Conclusion générale

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

Dans ce travail nous avons élaborés des couches minces d‟une molarité de 0,2 Mde ZnO et de ZnO dopé par l‟Ag avec différents pourcentages massiques (0, 1, 3, 6 et 9%) par sprayultrasonique. Lesproduits chimiquesde synthèse utilisés sont : l‟acétate de zinc (précurseur), leméthanol etl‟éthanol (solvants).

La préparation des solutions se fait à une température proche de l‟ambiante par un mélange des produits chimiques su-cités auparavant, dans des proportionsmassiques 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 a pas recours au vide. Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité etprésentent une excellente adhérence.

Les couches minces ZnOont été caractérisées par des méthodes variées : la diffraction de rayons X (DRX) pour l‟étude structurale, la spectroscopie infrarouge (FTIR) et spectrophotométrieUV-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 typiquedu 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 rouge464 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% Agdans la région du visibled‟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 (99%) est obtenue après 90 minutesavec le film deZnO non dopé. Un effet inverse à été noté avec le dopage en argent du ZnO. Néanmoins tous les films Zn : Ag dégradent le BM jusqu‟à des taux de 98% pendant des temps variés.La constante de dégradation pour le meilleur film photocatalyseur est k = 0,0491 min^{-1} suivie des films, ZnO : 6, 1, 9 et 3% Ag avec des vitesses k = 0,0465 min^{-1}, k = 0,0306 min^{-1}, k = 0,0302 min^{-1} et k = 0,0271 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 dopéde bonnequalité cristalline. Comme perspectives à ce travail, le ZnO est un matériau excellent pourla décolorisation du BM.

*BIBLIOGRAPHIQUES

Index des références bibliographiques :

Introduction générale

[1] T. Brouri, « Elaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nano fils de ZnO». Thèse de doctorat, Université Paris-Est, Français 2011.

[2] A. Hafdallah, F. Ynineb, W. Daranfed, N. Ataf et M.S. Aida, Revue « Nature & Technologie »Janvier 2012.

[3] W.T. Yen, Y. C. Lin, J. H. Ke. Appl Surf Sci 257 (2010).

[4] O. Lupan, S. Shishiyanu, V. Ursaki, H. Khallaf, L. Chow, T. Shishiyanu, V. Sontea, E. Monaico, S. Railean, Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (2009).

[5] M.C. Carotta, A. Cervi, V. di Natale, S. Gherardi, A. Giberti, V. Guidi, D. Puzzovio, B. Vendemiati, G. Martinelli, M. Sacerdoti, D. Calestani, A. Zappettini, M. Zha, L. Zanotti, , Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 137, Issue 1, 2009.

[6] J. Chunming, Growth and caracterisation of ZnO and ZnO-based Alloys_$Mg_xZn_{1-X}O$ and $Mn_xZn_{1-X}O$, Thèse de doctorat, (2003).

[7] B. JOSEPH, P. K. MANOJ and V K VAIDYAN, Bull. Mater. Sci, Vol. 28, No. 5, (2005)487–493.

[8] S. Major, A. Banerjee, and K. L. Chopra. Thin Solid Films (1983) 108, 333.

[9]W. Fang-Hsing *, C.Hung-Peng ,T. Chih-Chung , C.Cheng Huang, H. Liu.Current Applied Physics 11 (2011) S12eS16.

[10] B. Ahn, J. Kim, H. Kang, C. Lee, S. Hoon; O.K.W. Kim, G. Jang, S. Yeol Lee. Thin Solid Films 516 (2008) 1382 ñ 1385.

[11] S. Kim, H.Yoon, D. Kim, S.Kim, J. Leem. O.Materials35 (2013) 2418ñ2424.

[12] C. Charpentier, P. Prod'homme, P. Roca i Cabarrocas. Thin Solid Films 531 (2013) 424ñ 429.

[13] H. von Wenckstern, H. Schmidt , M. Brandt, A. Lajn, R. Pickenhain, M. Lorenz, M. Grundmann, D.M. Hofmann, A. Polity, B.K. Meyer, H. Saal, M. Binnewies, A. Bˆrger, K.-D. Becker, V.A. Tikhomirov, K. Jug. Progress in Solid State Chemistry 37 (2009) 153ñ172

[14] Lei L. Kerr, Xiaonan Li, Marina Canepa, Andre J. Thin Solid Films, 515 (2007) 13.

Index des références bibliographiques :

Premier Chapitre

[1] M. Abdelhafid, Etude des couche minces doxyde de zinc dopé aluminium et cobalt élaboré par la tecnique sol gel-spin caoting. Application à la photodétéction etau phooo courant, thése doctorat, université freres menourl –constantine,(2015)

[2] A. valour, Synthése doxyde de zinc dopé azote sous formes de poudre e de couche mince.caractérisaion du type e semi-conductivié, thése doctorat, université de rennes, (2017)

[3] S. Brochen, propriété électrique du zno monocristallin, Thése de doctorat, université de Grenoble, (2012)

[4] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider et H. Kalt. « 65 years of ZnO research - old and very recent results ». *physica status solidi (b)* 247.6 (avr. 2010), p. 1424–1447 (cf. p. 22, 27).

[5] C. Klingshirn. « ZnO: From basics towards applications ». *physica status solidi (b)* 244.9 (sept. 2007), p. 3027–3073 (cf. p. 22–23).

[6] S. Abed, « Elaboration et Caractérisation de Couches minces d‟‟Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse ». Mémoire de magister, Université Constantine, page 09.

[7] S .Boulmelh, « Élaboration et caractérisation d‟‟un dépôt de couches minces d‟‟oxyde de zinc par spray pyrolyse ». Mémoire de magister, Université de Frères M‟‟entourai- Constantine, 2015

[8] K .L. Chopra . S. Major, and D.K . Panday, Thin Solid Films , 102 , 102-105 ,1983.

[9] J. Joussot , Dubien , Nouveau Traité de Chimie Minérale , Vol. 5, Masson , Cie , Paris, 1962.

[10] A.F. Kohn , G. Ceder , D. Morgon , C.G. Van de Walle , Phys. Rev.B., 61, 15019 ,2000 . page 10, 11,12et16

[11]E. Abdellah, Contribuion au développement des matériaux nano-composies àbase de zno et polymére etude structural et optique,mémoire magister,université constantine,2015, page 6.

[12] Design of solution-grown ZnO nanostructures. Chapter book in Lecture Notes on Nanoscale Science and Technology volume7, «Towards Functional Nanostructures », Z.M. Wang (Ed.), springer books, à paraître en 2008.

[13] A. Dutta, S. Basu, Mater. Chem. Phys. 34 (1993) 41.

[14] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d‟‟oxyde de zinc.application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse doctorat, Université BlaisePascal, (2004).

[15]A. Hafdallah, Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par sprayUltarasonique, Thèse de magister, Université de Constantine, (2007)

[16]S. MAJOR .,A.. BANERJEE . etK;L. CHOPRA , Thin solid films 108 (1983) 333

[17] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J.Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, A. V. Rodina, Phys. Stat. Sol. (b) 241(2004) 231.

[18]A.F. KOHAN.,G. CEDER, .,D. MORGAN.,First-principles study of native point defects in ZnO. Physical Review B, 2000, vol. 61, no 22, p. 15019.

[19] K.TOMINAGA, Takakazu. M. Ichiro,Effect of insertion of thin ZnO layer in transparent conductive ZnO: Al film. Thin Solid Films, 2001, vol. 386, no 2, p. 267-2700.

[20] A.MOUSTAGHFIR, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydede zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. 2004. Thèse de doctorat.
Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.

[21]A. HAFDALLAH, Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées
par spray ultrasonique. 2007.

[22] V. A. Coleman, Thesis submitted for the degree of doctor of philosophy of the australian nationale university 2006.

[23]D.Vogel, P. kruger and J. Pollmann,phys. Rev. B.1995,R14316.

[24]U.Ozgur. Ya. I. Alivov, C. liu, A, Teke.M. A. Reshchikov, S. Dogane, V.Avruin, S.J. cho and H. Morkoç, J. Apple. Phys,2005.98,041301(1).

[25]I. B.Kobiakov, Sol. Stat. Commm. ,1980, 35,305.

[26]G.C. Bond, (heterogeneoeus catalysise, Principles and applications), oxford chemistry series, Clarendon press, oxforde, 1978.

[27]J. M. Davidsone, C. H.Laurie and K Sohail, Ind.Eng. Chem. Res.,1995, 34,2981.

[28]G. Gordillo and C. Calderon, Ady. Mat. Sci. and Tech.,1997, 70, 2230.

[29]T.R. Rubin, J, G. Calvert, G. T.Tankin, W . Mac-Nevvin, J. Am. Chem.,1953,57,280.

[30]M.C. Markham, M.C. Hannan, S. W. Evans, J. Am. Chem. Soc., 1954,76, 820.

[31] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, Journal of Applied Physics, 98, 041301(2005).

[32]A.S. Perl , Ceram. Soc. Bull ., 73(1994) 140.

[33] K. Mukae , Ceramic Bulletine, 66 (1987) 1329.

[34] A. Dal –corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci , phy. Rev . B 50 (1994), 10715.

[35] T. J.Bukowski ,K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J. T. Dawley, and B. J.J Zelinski, Intergrated Ferroelectrices, 17 (1997) 339.

[36] C.R. Gorl a, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y . Lu, M. Wraback, and H Shen, J .App. Phys., 85 (1999) 2595.

[37] H. Kitaboyashi , and P.M. Smith, IEEE. Trans. Ultrson. Ferroelectr. Feq.Control, 48 1 (2001) 249.

[38] J. Muller, S. Weissenrieder, Fresenius J.Anal . Chem., 349 (1994) 380.

[39] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Ki agawa, M. Harara, J. mater. Sc., 29 (1994) 6529.

[40] F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, M. H. Fujioka, H. Ohmo, H. koinuma, and M.kawasaki. J.App. Phys., 94(2003) 7768.

[41] J.F. Guillemoles, A. Lusson, P. Cowache, S. Massacceci, J. Vdel, D. Lincot, Advanced Materiale, 6 (1994) 379.

[42] F . Ding, Z. Fu, and Q. Qin, El ectrochemical and solid-state Letters, 2 (1999) 418.

[43] N. Bouaouadja , matériaux métallique ,éd . O.P.U.,chap.6 (1992).

[44] Y .Chen, D.M. Bagnall , and T . Yao, Mat. Sci. Eng., B75 (2000) 190.

[45] D. C. Look, J. W. Hemsky, J. R. Sizelove, Phys. Rev. letters **82 (**12) (1999) 2552.

[46] Günter Horst, thèse de doctorat intitulée: « *The characterization of bulk as-grown and annealed ZnO by Hall effect* », Université de Pretoria, Afrique de sud (2007

[47] Xiao Wei Sun and Yi Yang, *ZnO Nanostructures and Their Applications*, Pan Stanford Publishing, Taylor & Francis Group, Boca Raton (2012)

[48] K. H. Kim, K. C. Park, D. Y. Ma, Journal of Applied Physics 81(12) (1997) 7764.

[49] V. Assunçao, E. Fortunato, A. Marques, H. A. Guas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, and R. Martins, Thin Solid Films 427(1-2) (2003) 401-405.

[50] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. B. Fernandes, P. Vilarinho, R. Martins, Vacuum 64(2002) 28.

[51] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoçd, journal of applied physics **98** (2005) 041301.

[52] Günter Horst, thèse de doctorat intitulée: « The characterization of bulk as-grown and annealed ZnO by Hall effect », Université de Pretoria, Afrique de sud (2007).

[53] B. N. Pawar, S. R. Jadkar, M. G. Takwale, Journal of Physics and Chemistry of Solids 66(10) (2005) 1779.

[54] C. Jagadish and S. J.Pearton, Zinc Oxide Bulk, Thin films and Nanostructures, Elsevier Science Edition (2006).

[55] C. H. Park, S. B. Zhang, S.-H. Wei, Phys. Rev. B 66(2002) 073202

[56] S. Tüzemen, E. Gür, Optical Materials 30(2007) 292–310.

[57]F. Lekoui,« élaboration et caractérisation d‟un système en couches minces fonctionnelles Zn −Ag −Mg –O »thèse de doctorat, université 20 aout 1955,Skikda, 2019, page 22, 23, 29, 30.

[58]A, gaddari, « nouvelle méthode d‟élaboration par vois sol-gel des couches minces de dioxyde d‟étain : application à la détection à température ambiante d‟ozone et d‟ammoniac ». Thèse de doctorat, université France, 2013, page 12.

[59]S.Malato ,P. Fernandez-Ibanez,M .Maldonado ,J Blanco , W.Gernjak ,Decontamination anddisinfection of water by solar photocatalysis:recent overview and trends. Catalysis Today 2009, 147:1 - 59.

[60] J-M. Herrmann, Environmental photocatalysis: perspectives for China. Science China Chemistry 2010, 53(9):1831-1843.

[61] G.Scacchi ,M..Bouchy ,J-F Foucaut , O.Zahraa ,Cinétique et catalyse; 1996.

[62] D. Bahnemann, Photocatalytic water treatment: solar energy applications. Solar energy 2004, 77(5):445-459.

[63] A. Ibhadon et P. Fitzpatrick, « Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications », Catalysts, vol. 3, no1, p. 189-218, mars 2013.

[64] M. Buchalska, M. Kobielusz, A. Matuszek, M. Pacia, S. Wojtyła, et W. Macyk, « On Oxygen Activation at Rutile- and Anatase-TiO2 », ACS Catalysis, vol. 5, no12, p. 7424-7431, déc. 2015.

[65] F. Bosc, Synthèse et caractérisation des couches minces et de membranesphotocatalytiques mésostructurées à base de TiO2 anatase. Matériaux. UniversitéMontpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2004.

]22[S. Helali. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l‟eau en utilisant des catalyseurs irradiés par desphotons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012.

[67] 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.

[68] S. Malato, M. I. Maldonado, P. Fernández Ibáñez, I. Oller, I. Polo, et R. Sánchez-Moreno, « Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria », Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 42, p. 15-23, févr. 2016.

[79] K. Gairaa et Y. Bakelli, « Solar Energy Potential Assessment in the Algerian South Area: Case of Ghardaïa Region », Journal of Renewable Energy, vol. 2013, p. 1-11, 2013.

[70] Z. Ache, « Application de la photocatalyse pour la dégradation d'un polluant récalcitrant dans l'eau en utilisant l'énergie solaire», thèse d'ingéniorat, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, Algérie, 2014

[71] I. Gulkaya, G.A Surucu, F.B Dilek,« Importance of H2O2/ Fe2+ ratio in Fenton‟streatment of a carpet dyeing waste water ». J. Hazardous Materials. Vol 136, 2006, P 763769.

Index des références bibliographiques :

Deuxième Chapitre

[1] F.Ynineb, Contribution à l‟élaboration de couches minces d‟Oxydes TransparentsConducteurs (TCO) », mémoire de Magister en physique, univ-Mentouri- Constantine,(2010).

[2] S.Guitouni, « Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et lespropriétés des couches minces déposées par le procédé spray », mémoire de magisteruniv-Mentouri- Constantine, (2010)

[3] E. Stauffer. Science & justice 43(2003)29_40.

[4] K. Ellmer. J. phys.D Appl. Phys. 33 (2000) 17_32.

[5] C. Guilde, S. Biswas,Y .Menge, T .Jafari, A.M. Gaffney, S.L.Suib, Catal , Todaye 238 (2014) 87-94.

[6] T. Adel. (Etude structural et optique de films mince ZnO élaborés par vois physique et/ou chimique), thése doctorat, université mentouri- Constantine,(2015).

[7] J.C Viguie et J.Spitz, J. Electrochem.Soc., 122(1975)585.

[8] J.C.Viguie, London1972.Edité par B.N.Chapman and J.C.Anderson.Pergamon Press. London-New York, p-169.

[9] M. Gaid, Thèse de doctorat, UMR 568 CNRS- ENSPG (1977).

[10] A Mosbah, Thèse de doctorat, Université de Constantine, (2009).

[11]S. Boulmelh « Élaboration et caractérisation d‟un dépôt de couches minces d‟oxyde de zinc par spray pyrolyse ».Mémoire de magister, Université de Constantine, 2015 page 20,43, 47, 48,50 et 54.

[12]A.Derbali « L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO) ».Mémoire de magister,Université Biskra, 2011 page 26.

13] S. Rabaste, Microcavités optiques élaborées par voie sol-gelapplications aux ions terre rare d'Eu3+ et aux nanocristaux semi-conducteurs de CdSe, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2003.

[14] S.Hafri (Etude de la croissance des nanostructures de ZnO déposés par le technique spray ultrasonique). Mémoire de Magistre, Université Doran, 2015.

[15] A.Assia &M.Imene,(Elaboration par spray pyrolyse et caractérisation optique et électrique de couche minces d‟oxyde métallique : effet de la molarité et du recuit) ,mémoire mastre , Université oum El Boughi(2017).

[16] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d‟oxyde de zinc.application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse doctorat, Université BlaisePascal, (2004).

[17] C. Ballif, Propriétés électriques et optiques de couches minces de WS_2 etMoS2 en vue d'applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, É cole PolytechniqueFédérale De Lausanne, (1998).

[18] O. Daranfed, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparépar spray ultrasonique, Thèse de Magister, Université de Constantine, (2007)

[19] M.S.Aida, Thèse d‟état, Constantine (1994).

[20] Z. Sofiani, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, Thèse doctorat, Université d'Angers-

[21] A. Hafdallah, Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par sprayUltarasonique, Thèse de magister, Université de Constantine, (2007).Université d'Ibn Tofail, (2007).

[22]A. Hafdallah, Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2007.

[23] N. Kouidri, S. Rahmane, A. Allag, Substrate temperature-dependent properties of sprayed cobalt oxide thin films, Journal of Materials Science: Materials in Electronics , 2018,

[24] L.A.Goodman, RcA, Rev 35(1974)613.

[25] C.M.Lampert, Sol. Energy. Mater, (1981)6-11

[26] A. Sihem, Elaboration et caractérisation de couche minces doxyde dezinc Obtenues par spray pyrolyse , Mémoire de magister, Université constantine.

[27] S . charles. W and O. Bechlund, A Short Course for Engineers andScientists, John Wiley et Sons (1972).

[28] D. Mencanaglia, Thèse de Doctorat d‟‟Etat, Paris VI (1987).

[29] T. Gungor, H. Tolunay, J. Non- Cryst. Solids. 282. (2001) 197- 202.

[30] T. Gungor, Ph. D. Thesis, Department of Physics Engeneering, Hacettepe University(2001).

[31] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol., 8-10 (1972) 569.

[32] A. Moustaghfir, Thèse de doctorat, université Blaise Pascal, (2004).

[33] F. Urbach, Phys. Rev., 92 (1953) 1324.

[34] P. Hamm, M. H. Lim, R. M. Hochstrasser, „‟Structure of the amide I band of peptides measured by femtosecond nonlinear-infrared spectroscopy‟‟‟, Journal Physical Chemistry B102 (1998) 6123.

[35] S. Mukamel, „‟Multidimensional Fentosecond Correlation Spectroscopies of Electronicand Vibrational Excitations‟‟‟, Annual Review of Physics and Chemistry, 51 (2000) 691.

[36] N. Demirdöven, C. M. Cheatum, H. S. Chung, M. Khalil, J. Knoester, A. Tokmakoff,„‟Two-dimensional infrared spectroscopy of antiparallel beta-sheet secondary structure‟‟‟, Journalof the American Chemical Society, 126 (2004) 7981.

[37] P. Gans, „‟Vibrating molecules‟‟‟, Chapman and Hall (1971).

Troisième Chapitre

[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/$ZnAl_2O_4$ 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 $ZnAl_2O_4$ 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 $ZnSnO_3$ hollow cubes for efficient photocatalytic degradation 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/SnO_2 heterostructure for self-cleaning applications‟‟‟, Journal of Sol-Gel Science and Technology, (2019) https://doi.org/10.1007/s10971-019-05127-8.

Résumé

Study of Doping and characterization of zinc oxide in thin films

Abstract

In this work memory,thin films of functional oxide of zinc ZnO Unproked and doping with transparent silver have been successively synthesized by ultrasonic pyrolysis spray on glass substrate. The non-doped Zno layers and doped by AG (0, 1, 3, 6 and 9%) of good properties have been synthesized. X-ray diffraction analysis (DRX) 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. An inverse effect has been noted with ZnO silver doping. Nevertheless all Zn films : Ag degrade the BM up to 98% rates for various times.The degradation constant for the best photocatalyst film is k = 0.0491 min-1 followed by movies, ZnO: 6, 1 , 9 and 3% Ag with speed $k = 0.0465\ min^{-1}$, $k = 0.0306\ min^{-1}$, $k = 0.0302\ min^{-1}$and $k = 0.0271\ min^{-1}$, respectively.

Key words: Zinc oxide, Ag doped ZnO, photocatalysis of BM, DRX , spray pyrolysis.

المنشطات وتوصيف أكسيد الزنك في الأغشية الرقيقة

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 الطيفي 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 (99٪) 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 98٪ في أوقات مختلفة ، الثابت للتدهور للحصول على أفضل فيلم محفز ضوئي هو $k = 0.0491\ min^{-1}$ تليها الأفلام ZnO:3%، 6 ، 1 ،9 و Ag مع السرعات $K = 0.0465\ min^{-1}$ ، $K = 0.0306\ min^{-1}$،
$k = 0.0302\ min^{-1}$ و $k = 0.0271\ min^{-1}$، على التوالي.

الكلمات الدالة:أكسيد الزنك، الإسقاط بالموجات فوق الصوتية، ZnO مخدر ،Ag التحفيز الضوئي BMو DRX.

Etude du dopage et caractérisation de l'oxyde de zinc en couches minces

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 pyrolyseultrasonique 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 é révélé que les couches de l'oxydede 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 (99%) est obtenue après 90 minutesavec le film deZnO non dopé. Un effet inverse à été noté avec le dopage en argent du ZnO. Néanmoins tous les films Zn : Ag dégradent le BM jusqu'à des taux de 98% pendant des temps variés.La constante de dégradation pour le meilleur film photocatalyseur est k = 0,0491 min^{-1} suivie des films, ZnO : 6, 1, 9 et 3% Ag avec des vitesses k = 0,0465 min^{-1}, k = 0,0306 min^{-1}, k = 0,0302 min^{-1} et k = 0,0271 min^{-1}, respectivement.

Mots clés : Oxyde de zinc, ZnO dopé Ag, photocatalyse de BM, DRX, spray pyrolyse.