



**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE
ET POPULAIRE**
**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**
UNIVERSITÉ ABBES LAGHROUR – KHENCHELA
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE

N° de série :

Mémoire de Fin d'Études
Pour l'obtention du diplôme de Master
(L.M.D)
Spécialité : Physique
Option : Physique des Matériaux

**Développement de l'oxyde
métallique fonctionnel ZnO :
Synthèse, caractérisation et**

Réalisé par :

➤ Nadjat MOUSSA

Dirigé par :

Dr. Sabrina IAICHE

Membres de jury :

➤ **Président Pr. Chahinaz SIAD**

➤ **Examineur Dr. Mourad GUENOUCHE**

Présenté le : 19 /06 / 2023

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

A mes très **Chers parents**, pour
leur **Amour**, leurs **Sacrifices** et leur
Encouragement.

A celui que j'aime mes **frères**, mes
belles **sœurs**.

A tous ce qui m'ont encouragé
d'être ici.

Remercîments

Je remercie en premier lieu **ALLAH** de m'avoir donné la force, la patience, la santé et la volonté pour éditer ce modeste travail.

L'étude présenté réalisé dans le cadre de ce mémoire de Master a été réalisé sous la direction de Madame **S.IAICHE**, Maître de Conférences –A- au département des Sciences de la Matière de l'Université Abbes Laghrour –Khenchela, d'avoir proposé le sujet de ce mémoire, pour m'avoir dirigé depuis la début jusqu'à la fin de ce travail et pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, sa disponibilité et surtout pour ses judicieux conseils, je m'adresse mes vifs et sincères remerciements à vous.

Je remercie et mes plus vives reconnaissances vont à l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont donné pour ce travail :

Je commence à remercier Madame **S .Chahinaz**, Professeur au département des Sciences de la Matière de l'Université Abbes Laghrour –Khenchela, pour me donner l'honneur par sa présence et présider le jury.

Merci à Monsieur , **M .Guenouche** Maître de Conférences –B- au département des Sciences de la Matière de l'Université Abbes Laghrour –Khenchela- qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examine ce travail.

Mes gratitudes et mes sincères remerciements s'adressent également à mes professeurs qu'ils m'ont enseigné durant la période universitaire pour leur gentillesse et leurs efforts.



Table de matières

Introduction générale	01
Index des références bibliographiques	03

Chapitre I :L'oxyde de Zinc (ZnO) : Propriétés et applications

Introduction.....	07
I. Les oxydes transparents et conducteurs(TCOs).....	07
I.1.Définition.....	07
I.2. Les propriétés des TCO.....	08
A. Propriétés optique	08
A.1. Facteur de transmission(T).....	08
A.2 .R(Réfléctance ou facteur de réflexion).....	08
A.3.A(absorbance ou facteur d'absorption).....	08
B. Propriétés électriques.....	09
II. Propriétés de l'oxyde de Zinc.....	09
II.1. Propriétés structurales.....	09
II.2.Propriétés électrique.....	12
II.3. Propriétés optiques et luminescence.....	14
II.4. Propriétés chimique et catalytiques.....	16
III. Caractéristiques de l'élément Argent (Ag).....	16
IV. Le dopage de ZnO	17
❖ Dopage de type N.....	17
❖ Dopage de type P.....	17
❖ Le dopage par l'argent.....	17
V.I. Application à la photocatalyse	19

V.I.1. Définition de la photocatalyse hétérogène.....	19
V.I.2. Principe et mécanisme de la photocatalyse hétérogène.....	20
V.I.3. Avantages de la photocatalyse	22
V.I.4. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	22
VI. Colorant du bleu de méthylène	23
VII. Conclusion.....	24

Chapitre II: Méthodes expérimentales: d'élaboration et de caractérisation des couches minces de ZnO non dopé et dopé par l'Argent

Introduction.....	30
I. La technique de spray pyrolyse (pyrolyse).....	30
I.1. Choix de la technique spray ultrasonique.....	30
I.2. Principe de la technique.....	30
I.2.1. L'importance de la température du substrat.....	31
I.2.2. Génération et transport des gouttelettes.....	33
I.3. Montage expérimental de déposition.....	34
I.4. Préparation pour dépôt de couches minces.....	35
I.4.1. Préparation et nettoyage des substrats.....	35
I.4.2. Préparation des solutions de dépôt.....	36
I.4.3. Les conditions expérimentales utilisées pour préparer nos couches minces d'oxyde de Zinc pur et dopée Ag.....	36
I.5. Déposition des couches minces.....	36
II. Techniques de caractérisation et méthodes d'analyse	37
II.1. Diffraction des rayons X.....	37
II.1.1. Détermination de la taille des cristallites.....	38

III.1.1. Détermination de paramètre de maille.....	39
III.1.2. Les contraintes.....	40
III.2.Spectroscopie UV-Visible.....	41
III.2.1.Détermination des coefficients d'absorption et d'extinction.....	42
III.2.2. Energie de queue d'Urbach.....	43
II.3. Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	44
Conclusion	45
Index des références	46

Chapitre III: Résultats et discussion

Introduccion.....	48
III.1.Effet de dopage.....	48
III.1.1.Analyse par la diffraction des rayons X(DRX).....	48
III.1.2.Taille des cristallite.....	50
III.1.3.Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR).....	52
III.1.4.Analyse de transmittance par spectrométrie UV-Visible.....	52
III.2.Effet de la molarité.....	53
III.2.1.Analyse par diffraction des rayons X(DRX).....	53
III.2.2.Analyse de transmittance par spectrométrieUV-Visible.....	55
III.3.Effet du taux de surfactant.....	56
III.3.1.Analyse par diffraction des rayons X(DRX).....	56
III.3.2.Analyse de transmittance par spectrométrie UV-Visible.....	56
III.3.4.Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	58
III.3.5.Analyse de transmittance par spectrométrieUV-Visible	58
III.4.Effet du temps de dépôt	60
III.4.1.Analyse par diffraction des rayons X(DRX).....	60
III.4.2.Analyse de transmittance par spectrométrie UV-Visible.....	60
III.5.Dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène (BM).....	63
III.5.1.Cinétique de la dégradation photo-catalytique.....	63
III.5.1.1.Evolution du spectre UV-Visible en fonction du temps d'irradiation-effet de surfactant	63
III.5.2. Taux de dégradation et efficacité des photocatalyseurs	69
III.5.2.1.Application –Effet du surfactant.....	69
III.5.1.2.Evolution du spectre UV-Visible en fonction du temps d'irradiation-Effet de la molarité....	71
III.5.2.Application –Effet de la molarité.....	73
III.5.1.3.Evolution du spectre UV-Visible en fonction du temps d'irradiation –Effet du temps de dépôt	74
III.5.2.3.Application –Effet du temps de dépôt.....	75
III.5.3.3.Evolution di spectre UV-Visible en fonction du temps d'irradiation –Effet du dopage	76
Annexe	77
Index des références.....	83
Conclusion générale.....	84

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux multifonctionnels tels que les oxydes métalliques attirent les chercheurs dans le domaine des couches minces grâce à leurs propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytique exceptionnelles. L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) [1] qui sont utilisés séparément dans des domaines très divers tels que les industries pharmaceutique, électronique, cosmétique et médicale etc...[2]. La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants font de lui un candidat idéal pour les utilisations environnementales [1], il occupe aussi une place prépondérante dans l'industrie microélectronique et optoélectronique. Ainsi, en raison de leurs propriétés optoélectroniques, les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme diodes [3] électroluminescentes [4], réacteurs photocatalytique [4], fenêtres optiques dans les cellules solaires [5], capteurs à gaz conducteurs [3], photopiles et comme fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Ces couches minces de ZnO peuvent être élaborées par plusieurs techniques telles que : sol gel [6, 7], spray pyrolyse [8], dépôt chimique en phase vapeur [1] et pulvérisation [2].

Les différentes caractéristiques intéressantes du ZnO nous ont conduit à la préparation des séries de couches minces d'oxyde de zinc non dopées et dopées en Ag variant différents paramètres de dépôt (molarité, temps de dépôt...) pour une optimisation de ses propriétés physico-chimiques et photocatalytiques. La méthode de spray pyrolyse est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie environnementale. Cette technique de dépollution quitte les laboratoires et s'introduit dans plusieurs secteurs industriels, notamment les systèmes de purification de l'air et de l'eau. Les principaux avantages de la photocatalyse sont les suivants : faible coût, facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, variété de polluants dégradables, faible consommation d'énergie et haute efficacité de la minéralisation des polluants. Par contre, son application reste limitée aux faibles débits et aux faibles concentrations des polluants. La photocatalyse semble présentée les avantages d'être simple, facile et rapide [4].

Notre travail s'est effectué au niveau du «*Laboratoire de Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques*» (LASPI²A) de l'université Khenchela. Nous nous sommes intéressés à l'étude des caractéristiques optiques, microstructurales, morphologique en utilisant différentes techniques de caractérisation telles que la spectrophotométrie UV-visible, la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR).

Ce mémoire de master est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les différentes propriétés de l'oxyde de zinc et ses applications, aussi quelques notions de dopage et l'élément Ag comme dopant.

Le deuxième chapitre présente une explication bien détaillée de la technique d'élaboration utilisée pour la préparation de nos échantillons qui est «le spray pyrolyse» et les conditions de préparation ainsi que le principe des différentes techniques de caractérisation utilisées ; DRX, FTIR et l'UV-visible.

Dans le troisième et dernier chapitre, nous présentons, les résultats obtenus de la caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX), optique (par spectroscopie UV-visible) ainsi que l'application des différents oxydes à la photo-dégradation du bleu de méthylène comme modèle de polluant organique. Une riche discussion de ces résultats est rapportée.

Enfin, nous terminerons le manuscrit par une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats obtenus et un résumé de notre travail.

Index des références bibliographiques :

Introduction générale

- [1] A. Herzi, « Elaboration et caractérisation des couches minces du semi-conducteur ZnO non dopé et dopé par l'Argent », Thèse de doctorat, Université de Frères M'entourai-Constantine 1, 2020.
- [2] A. Taabouche, « Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique », Thèse de doctorat, Université de Frères M'entourai-Constantine, 2015.
- [3] A. Taabouche, « Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique », Thèse de doctorat, Université de Frères M'entourai-Constantine, 2015.
- [4] A. Mills, S. Le Hunte, J. Photochem. Photobiol. A Chem., 108 (1997) 1–35.
- [52] A. Moustaghfir, « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc application à la photoprotection du polycarbonate », Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal France, 2004.
- [6] H. Abdelkarim, « Elaboration et caractérisation des couches minces du semi-conducteur ZnO non dopé et dopé par l'Argent », Thèse de doctorat, Université de Frères M'entourai-Constantine 1, 2020.
- [7] A. Benaboud, « Etude des propriétés optiques, morphologiques, et photocatalytiques des couches minces de l'oxyde zinc «ZnO» dopé au Fer », Thèse de doctorat, Université Larbi ben M'Hidi - Oum el Bouaghi, 2018.
- [8] A. Gaddari, « Nouvelle méthode d'élaboration par voie 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 de Franche –Comté, 2013.

Chapitre I

Etude Bibliographique

Introduction

L'étude de l'oxyde de zinc a été redémarrée depuis une dizaine d'année en raison de ses caractéristiques et propriétés fondamentales, ce qui lui permet d'être utilisé dans différents domaines industriels (chimie, optoélectronique, microélectronique et micromécanique) [1].

Dans ce chapitre seront exposées un petit rappel sur les oxydes transparents et conducteurs, aussi les structures du réseau cristallin, la structure des bandes électroniques et les caractéristiques optiques générales, catalytiques et chimiques. De même seront évoquées les plus importantes applications de cet oxyde.

I. Oxydes transparents et conducteurs (TCOs)

I.1. Définition

Les oxydes transparents conducteurs (TCO : Transparent Conductive Oxide) forment une classe de matériaux combinant deux propriétés : une conductivité électrique élevée d'environ $10^3(\Omega.cm)^{-1}$ et une bonne transparence supérieure à 80%. L'existence de cette double propriété fait de ces matériaux des candidats très prometteurs pour des applications en optoélectronique et en photovoltaïque [2].

Un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications éditées par année portant sur ces matériaux. La figure I.1 montre l'évolution des publications concernant l'oxyde de zinc, d'indium et d'étain depuis les années 70 jusqu'en 2008. Ces trois oxydes métalliques sont les plus étudiés car ils ont démontré les meilleures propriétés. Nous remarquons que l'oxyde de zinc est le plus étudié récemment. L'explication peut venir du fait que l'oxyde de zinc est aussi utilisé dans de nombreuses applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes (LED) émettant dans les UV [3].

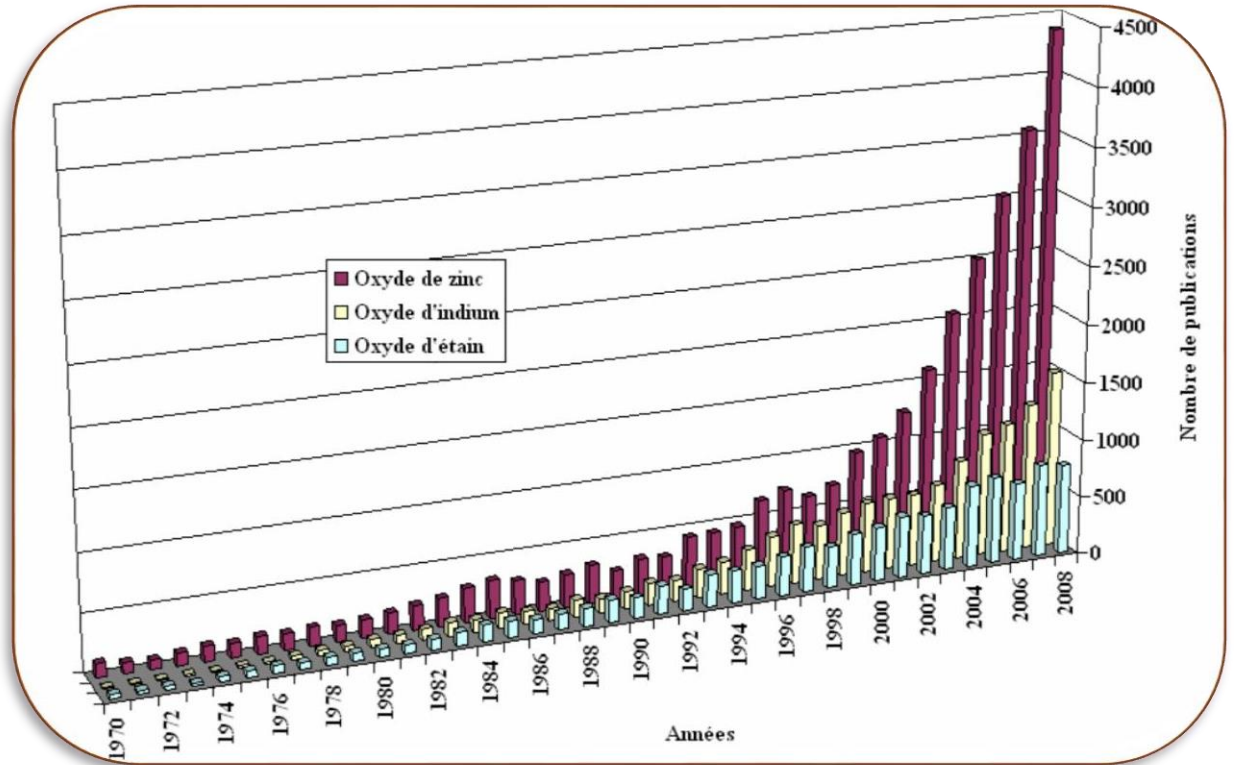


Figure I.1. Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In₂O₃ et SnO₂ depuis 1970 à 2008 (Recherche effectuée sur la base de données Scopus).

I.2. Propriétés des TCO

- Propriétés optiques

La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré. Les propriétés optiques des matériaux sont régies par trois phénomènes essentiels qui sont : la transmission, la réflexion et l'absorption, ces phénomènes étant caractérisés par les paramètres T (Transmittance ou facteur de transmission), R (Réflectance ou facteur de réflexion), A (absorbance ou facteur d'absorption) et α (coefficient d'absorption).

- Facteur de transmission (T)

Le rapport entre l'intensité de la lumière transmise (φ_T) à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface (φ_0) :

$$T = \varphi_T / \varphi_0$$

➤ **R (Réflectance ou facteur de réflexion)**

La réflectance d'un matériau est l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface (Φ_R) par rapport à l'intensité lumineuse incidente (Φ_0) :

$$R = \Phi_R / \Phi_0$$

➤ **A (absorbance ou facteur d'absorption)**

La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis à la distance **d** au coefficient d'absorption illustré par l'équation :

$$\alpha = 1/d \ln 1/T$$

où T est la transmission du film TCO et α le coefficient d'absorption du film.

• **Propriétés électriques**

La physique des semi-conducteurs à large gap décrit les propriétés électriques des TCOs. La conductivité σ , s'exprimant en $(S.cm^{-1})$ ou $(\Omega.cm)^{-1}$, est le produit de la densité de porteurs de charge n (cm^{-3}), de la mobilité de porteurs de charge μ ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$), et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (C). La résistivité ρ , définie comme étant l'inverse de la conductivité, s'exprime en $(\Omega.cm)$:

$$\sigma = q.nv.\mu = 1/\rho$$

La conductivité des TCO, de type *n* ou *p*, est due soit à la présence de défauts de structure induisant une non-stœchiométrie de l'oxyde, soit à un dopage approprié [2]. En plus de bonnes propriétés optiques et électriques, d'autres critères influencent les choix des matériaux et des méthodes de dépôt. La gravure des couches, le coût de production ou encore la toxicité sont importants [3].

II. Propriétés de l'oxyde de zinc

II.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc (ZnO), connu sous le nom *Zincite* à l'état naturel, peut exister soit sous forme de poudre soit sous forme de cristal massif [1]. L'oxyde de zinc peut être présent sous trois différentes formes cristallines voire la (figure I.2) : la structure hexagonale Wurtzite B4, cubique Zinc blende B3 ou la structure sel gemme cubique

Page | 9

métastable B1 (sel de Rochsalt, avec la même structure que le chlorure de sodium) qui est formé à haute pression (10^{-1} GPa).

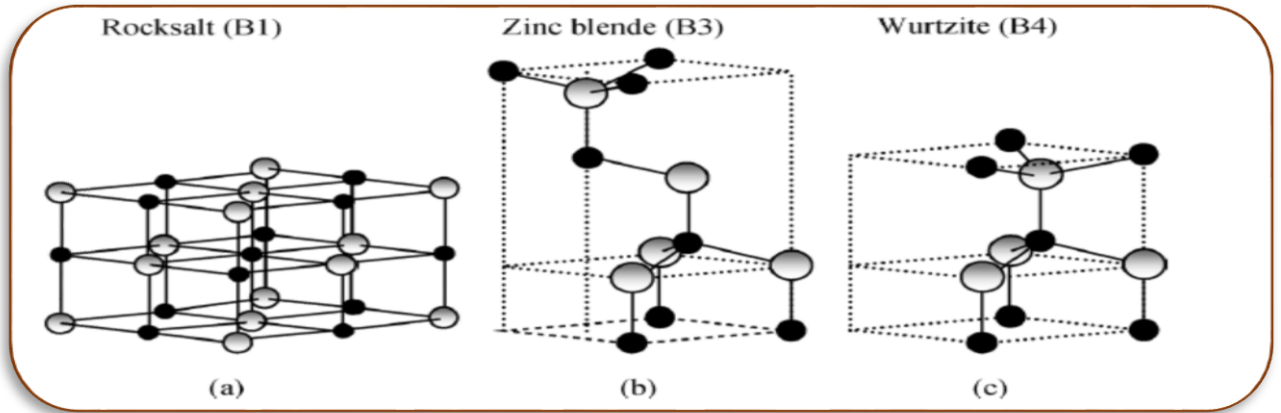


Figure I.2. Représentation des structures cristallines en ZnO à l'aide d'un bâtonnet et d'une boule : (a) du sel de roche cubique (B1), (b) du mélange cubique de zinc (B3), et (c) de la wurtzite hexagonale (B4). Les sphères grises et noires ombrées représentent respectivement les atomes Zn et O [4].

avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 3,25 \text{ \AA}, \quad c = 5,12 \text{ \AA}.$$

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions :

$$\text{Zn} : 0,0,0 ; 1/3, 2/3, 1/2$$

$$\text{O} : 0,0,\mu ; 1/3, 2/3, \mu+1/2 \text{ avec } \mu = 0,375$$

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de $0,11 \text{ \AA}$ dans une direction parallèle à l'axe c [5]. Cette structure est une pile de couches doubles compactes (Zn et O), selon la direction $[0002]$ aussi appelée axe c .

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène et vice versa. La coordination 4 est typique des liaisons covalentes de type sp^3 [4].

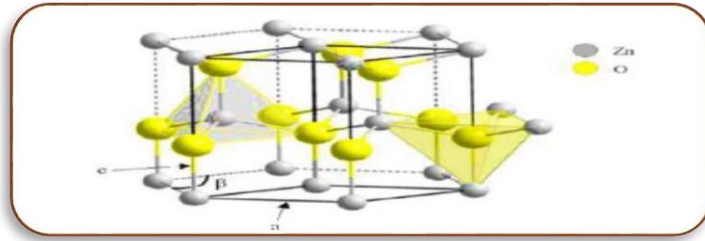


Figure I. 3. Structure de wurtzite du ZnO représentant la coordination tétraédrique du ZnO et O [4].

Réseau		Héxagonal Wurtzite
Paramètres de Maille		a = 3.2499
		c = 5.2060
		c/a = 1.6019
Distance entre O ²⁻ et Zn ⁺² les plus proche voisins	Suivants l'axe c	d = 1.96
	Pour les autres axes	d = 1.98
Rayon ionique pour une coordination Tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = 1.31, O neutre = 0.66
	Liaison ionique	Zn⁺² = 0.60 , O²⁻ = 1.38
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		Zn²⁺ = 0.70
		O²⁻ = 1.24

Tableau I.1. Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [4]

On constate d'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion données dans le tableau I.1 que la structure de l'oxyde de zinc est relativement ouverte, car les atomes de zinc et d'oxygène occupent seulement 40% laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces, c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde ZnO, liées aux phénomènes de la semi conductivité, la photoconductivité, la luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques [6].

II.2. Propriétés électriques

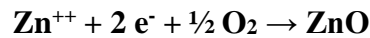
L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe AVI B II. Les configurations électroniques des atomes d'oxygène et de zinc sont les suivantes :

O: $1s^2 2s^2 2p^4$,

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

Les états 2s et 2p de l'oxygène forment la zone de valence, les états 4s du zinc constituent la zone de conduction [1]. La (figure I.4) montre l'allure de la structure de bande de ZnO.

La réaction de formation du ZnO est la suivante :



Dans le cas du ZnO, la structure de bande montre que c'est un semi-conducteur à gap direct de 3.437 eV à 1.6 K. L'énergie de ce gap (E_g) a tendance à diminuer en augmentant la température [7]. Ceci est dû à une augmentation du paramètre de maille engendré par la dilatation thermique, mais c'est aussi lié aux interactions électrons-phonons où la densité des phonons et leur couplage avec les électrons augmentent aussi avec la température la relation semi-empirique de Varshni qui met en évidence la diminution de l'énergie du gap des semi-conducteurs avec la température :

$$E_g = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T}$$

Où α et β sont deux variables qui dépendent de la nature du matériau. Dans le cas du ZnO, $\alpha = 0.00067$ et $\beta = 672$.

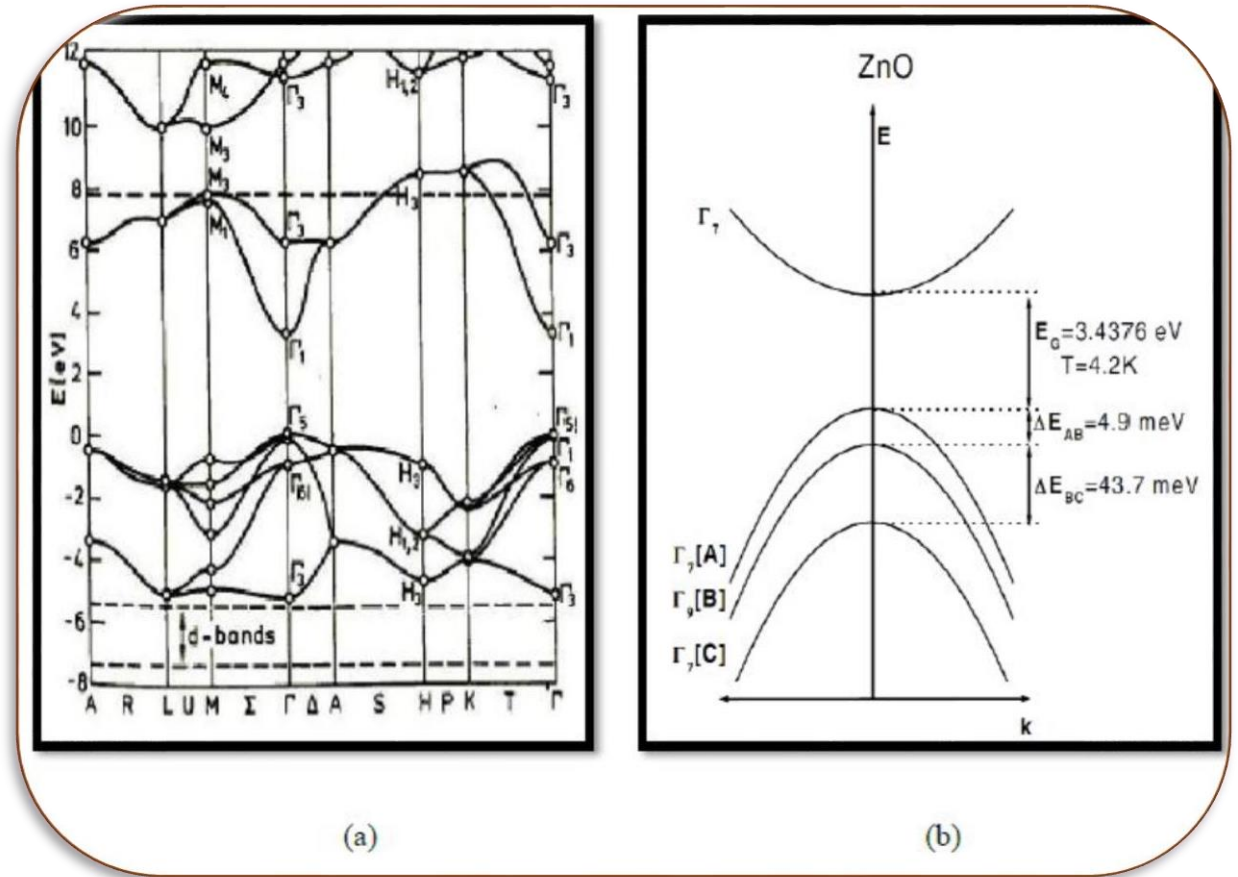


Figure I.4. a) structure de bande de ZnO b) Structure de la bande de valence du ZnO près du point Γ [8]

Il est possible de modifier largement les propriétés de l'oxyde de zinc par dopage :

- Soit en partant de la stœchiométrie ZnO, principalement en introduisant des atomes de zinc supplémentaires dans les positions interstitielles, ou en produisant les lacunes d'oxygène (les centres résultants agissent comme donneurs d'électrons) [9].
- Soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F⁻, Cl⁻). En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω.cm) [5].

II.3. Propriétés optiques et luminescence

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau transparent dans le domaine visible en raison de son grand écart, ce qui lui permet d'être classé comme oxyde conducteur transparent (TCO) lorsqu'il est dopé. Ce matériau est susceptible de laisser passer jusqu'à 90 % de la lumière visible [4]. L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut bien expliquer les propriétés optiques d'un matériau, L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs. L'amélioration de la stœchiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite. Sous l'effet d'un champ électromagnétique intense, d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite (dans notre cas supérieure à 3,37 eV), l'oxyde de zinc émet des photons, c'est ce qu'on appelle la photoluminescence. En pratique différentes émissions (bandes de luminescence) peuvent être observées en fonction des méthodes d'élaboration et de traitement [10,7].

La transparence optique de ZnO dans les régions visible et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son grand gap ($E_g = 3.37$ eV), le seuil fondamental d'absorption de ZnO est situé dans l'ultraviolet. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption. Il a été montré une montée abrupte du coefficient d'absorption aux environs de $\lambda = 385$ nm ($E_g = 3.37$ eV) le voit sur la figure I.5 ci-dessous [3].

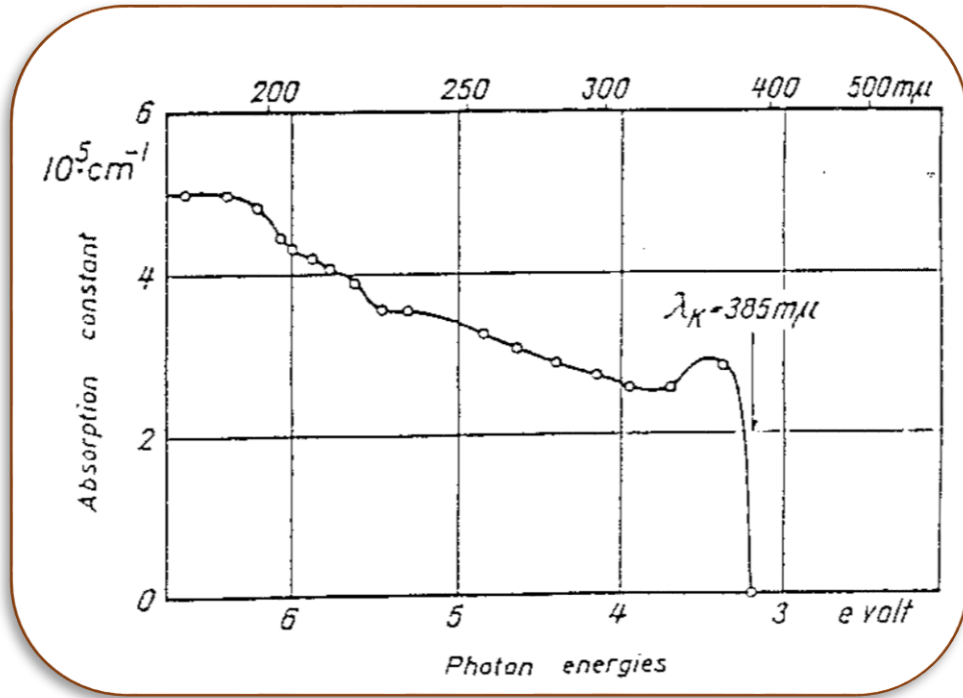


Figure I.5. Le spectre d'absorption à la température ambiante, après recuit [3]

Le tableau I.2 regroupe quelques propriétés électriques de ZnO :

Largeur de la bande interdite à 4.2 k	3.4 eV
Largeur de la bande interdite à 300 k	3.34 ± 0.02
Type de conductivité	n et (p)
Mobilité maximale des électrons	$200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Masse effective des électrons	$0.28 m_0$
Masse effective des trous	$0.60 m_0$
Densité d'états dans BC	$3.71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Vitesse thermique des électrons	$2.2 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
Vitesse thermique des trous	$1.5 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
Résistivité électrique	$10^{-1}-10^6 \text{ } \Omega.\text{cm}$

Tableau I.2. Quelques propriétés électriques de ZnO Nature de la bande interdite directe [10]

II.4. Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [1]. L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont également été utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre. Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour des applications comme catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques. Un nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $Zn(OH)_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $Zn(OH)_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [8].

III. Caractéristiques de l'élément Argent (Ag)

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

L'argent possède une structure cristalline cubique à faces centrées (figure I.4) de dimension unitaire $a = b = c = 4.086 \text{ \AA}$. Quelques propriétés physiques de ce métal sont présentées dans le Tableau I.3.

Numéro atomique	47
Masse atomique	107.87

Configuration électronique	[Kr] 4d105s1
Structure cristalline	CFC
Rayon atomique (Å)	1.6
Densité (g.cm-3)	10.5
Température de fusion (°K)	1235.43
Température d'ébullition (°K)	2485

Tableau I.3. Propriétés physiques de l'argent métal [8]

IV. Dopage de ZnO

Le dopage est une impureté ajoutée en petites quantités à un matériau pur afin de modifier ses propriétés de conductivité. Le semi-conducteur est intrinsèque ou pur quand il n'y a aucun atome dopant. Les atomes dopants vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons (type n) ou de trous (type p), ce qui augmente la conductivité [8].

❖ Dopage de type N

Dans ce cas, on introduit dans le réseau cristallin, des donneurs d'électrons de produire un excès d'électrons porteurs dans le semi-conducteur près de la bande de conduction [11].

❖ Dopage de type P

C'est l'inverse du type n, en remplaçant les atomes donneurs par des atomes accepteurs qui aussi sont substitués dans le réseau. Ce dopage est pour produire un excès de trous qui deviennent des porteurs majoritaire et les électrons des porteurs minoritaires [11].

❖ Le Dopage par l'argent

En comparaison avec les éléments du groupe V, les études sur les dopants du groupe IB, tels que Cu ou Ag, dans ZnO a été assez limitée. Selon les premiers comptes, la substitution

Ag produit un état d'accepteur profond à 0,23 eV en dessous du bas de la bande de conduction.

Une étude récente a rapporté une énergie de liaison des états accepteurs de seulement 200 MeV pour les états Ag 3d10. Une autre étude du comportement d'Ag en masse dans ZnO suggère que Ag agit comme un amphotère dopant, fournissant un état accepteur pour la substitution de Zn et un état fournisseur pour les défauts interstitiels. La formation de matériaux de type p était limitée à des températures de dépôt de 200 à 250°C. Des études sur le ZnO implanté en Ag déterminent que la substitution par Ag sur le site de Zn devient instable à des températures supérieures à 600°C [10].

Le dopage Ag a réduit la bande interdite énergie de ZnO, conduisant à l'absorption dans la lumière visible gamme. Les films Ag/ZnO ont révélés de bons résultats photocatalytiques décoloration de trois colorants réactifs azoïques (Reactive Rouge 195, Jaune réactif 145, seo et al [12].

L'insertion d'argent dans le réseau cristallin de ZnO a reçu une grande attention pour rendre le catalyseur actif sous lumière visible synthétisé ZnO dopé à l'argent. Ag a une grande affinité dans la substitution des ions Zn^{+2} dans le cristal semi-conducteur treillis ; cet effet a provoqué l'inclusion d'états énergétiques au sein de ZnO, ce qui a diminué le niveau de Fermi modifiant ainsi l'absorption du semi-conducteur vers les régions les plus éloignées loin du spectre électromagnétique d'après william et al. [13].

Comme propriétés optiques, les films minces ZnO : Ag montrent que la transparence diminue avec l'augmentation du contenu agricole [14].

V. Applications de l'oxyde de zinc

ZnO est utilisé dans une variété d'industries, y compris l'optoélectronique (diodes électroluminescentes), la photovoltaïque (les cellules solaires), l'esthétique (crèmes de protection solaire), la photocatalyse (purification de l'air et de l'eau). C'est dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique que les propriétés du ZnO paraissent les plus prometteuses [10,11].

V.I. Application à la photocatalyse

V.I.1. Définition de la photocatalyse hétérogène

Par définition la photocatalyse est un type de processus d'oxydation poussé qui utilise les photons pour dépolluer l'air ou l'eau. Les photons sont absorbés par un photocatalyseur[15], qui définit comme : «un matériau capable d'absorber la lumière, produisant des paires électron-trou qui permettent transformations chimiques des participants à la réaction et régénérer sa composition chimique après chaque cycle de tels interactions » ; le plus souvent dans un milieu hétérogène liquide-solide ou gaz solide [16,17]. Ainsi, elle peut être définie comme «l'accélération d'une réaction chimique induite par la lumière» [10].

La photocatalyse se compose de deux parties : l'aspect «photo» et l'aspect «catalyse» Le premier aspect "photo" dépend des mécanismes de la dynamique des porteurs de charge :de plus puisque la réaction photocatalytique se produit à la surface des matériaux , plus le nombre de porteurs de charge arrivant en surface du semi-conducteur est important et plus la photocatalyse est efficace, Le deuxième aspect "catalyse" est semblable à un mécanisme de type catalyse hétérogène ; Le terme hétérogène est également associé à l'état physique du photocatalyste et du polluant , ce qui implique que le photocatalyseur est dans un état physique différent de celui du polluant [10, 18]. Dans notre étude, le photocatalyseur est de nature solide et est utilisé en solution aqueuse.

Les TCO peuvent être utilisés comme catalyseurs dans la photocatalyse hétérogène, par exemple TiO_2 , SnO_2 , ZnO , CdS , ZnS ,etc[19]. Ces TCO peuvent être activés et absorber une partie de la radiation du spectre solaire qui arrive à la surface de la terre ($\lambda > 310$) qui correspond à la lumière visible (400 à 700) et une partie du rayonnement UV (UVA 315-400) [20].

De ces différents matériaux, l'un des plus utilisés et étudiés c'est l'oxyde de zinc, il présente une dégradation photocatalytique supérieures au TiO_2 [21]. Il est stable contre l'agrégation et possède un rapport surface-volume plus élevé est toujours une tâche importante pour ses applications de réparation environnementale [18].

V.I.2. Principe et mécanisme de la photocatalyse hétérogène

La dégradation photocatalytique des polluants organiques est respectueuse de l’environnement car au cours du processus, les polluants organiques sont convertis en CO₂ et H₂O sans générer de sous-produits nocifs [22].

La photocatalyse hétérogène consiste à irradier naturellement par le soleil ou artificiellement par une lampe UV un matériau semi-conducteur intrinsèque ou extrinsèque tel que ZnO ou TiO₂ (Figure I.10). Ce semi-conducteur est photo-excité par des photons d’énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite (énergie de gap optique), qui permet à un électron de la bande de valence de transiter vers la bande de conduction du semi-conducteur[23]. Lors de cette transition, des lacunes électroniques communément appelées des trous notés h⁺ et une surcharge d’électron notée e⁻ sont créées dans le matériau suivant cette relation [20] :

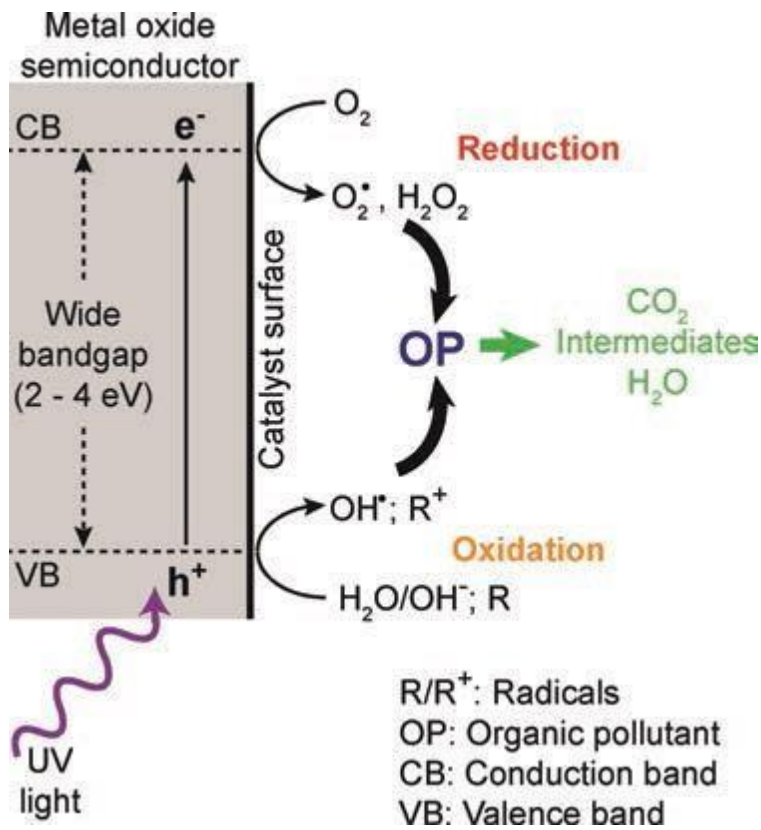
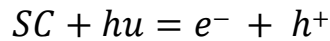
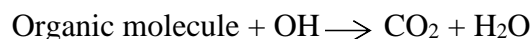
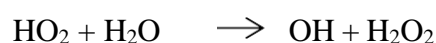
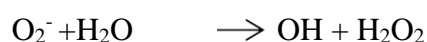
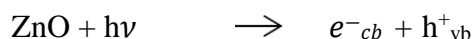


Figure I.6. Recombinaison des charges photo-induites en surface et en volume[24]

L'influence du type de métal dopant et de la concentration sur toute amélioration du comportement de photocatalyse des films ZnO a été évaluée par la dégradation du polluant colorant méthylène bleu (MB). Le processus implique l'irradiation des films à base de ZnO avec des photons ayant une énergie égale ou supérieure à l'énergie de l'écart de bande des films. Les électrons sautent de la bande de conduction à la zone de valence laissant derrière eux un trou. Alors que la plupart de ces électrons et trous se recombinent, quelques-uns se diffusent à la surface où ils sont soit piégés, soit réagissent pour créer des radicaux. Les électrons et les trous oxydent ou réduisent les particules adsorbées sur la surface par transfert de charge inter faciale. Les radicaux hydroxyliques sont l'une des espèces les plus actives qui oxydent les molécules organiques attachées à la superficie.

Les réactions chimiques représentent la génération assistée par photons d'une paire d'électrons et de trous et leurs rôles ultérieurs vers la formation de $\cdot\text{OH}$, qui favorisent ensuite la décomposition des molécules de teinture en eau et en dioxyde de carbone, comme résumé ci-dessous [20 ,25] :



Une augmentation du nombre de molécules d'hydroxyle sur la surface des films fins entraîne une augmentation de l'activité photocatalytique. Les groupes hydroxyles (après irradiation) agissent en tant que sites de réaction, pièges de trous et source de radicaux hydroxylés.

Le procédé photo catalytique peut être divisé en cinq étapes [26 ,27 , 13] :

L'activité photocatalytique du ZnO vis-à-vis de la photodégradation des polluants organiques consiste principalement en quatre étapes :

- l'induction de porteurs de charge,
- la capture de porteurs de charge,
- la recombinaison de porteurs de charge,
- et la dissociation des polluants organiques.

Après le transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface ducatalyseur ; Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur

La réaction photocatalytique comprend généralement la photo-excitation, la séparation et la migration des charges et les réactions d'oxydo-réduction en surface.

V.I.3. Avantages de la photocatalyse [10]

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

Les avantages de la photocatalyse sont entravés par quelques inconvénients comme indiqué précédemment :

- ✓ La recombinaison des charges photogénérées peut diminuer l'efficacité du processus.
- ✓ Elle nécessite une consommation d'énergie (UV irradiation), ce qui limite l'efficacité de cette technologie dans le visible.

V.I.4. Facteurs influençant la photo catalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photo catalyse hétérogène sont :

- ✓ La concentration en catalyseur
- ✓ La concentration initiale du polluant
- ✓ Le pH
- ✓ Le flux lumineux

- ✓ La structure cristalline
- ✓ La taille des particules
- ✓ La composition aqueuse
- ✓ L'oxygène dissous
- ✓ La température
- ✓ Le débit
- ✓ L'humidité

VI. Colorant du bleu de méthylène

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est $(C_{16}H_{18}N_3SCl)$ et sa masse molaire est de 319.85 mol/g. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique représente dans la figure (I.1)

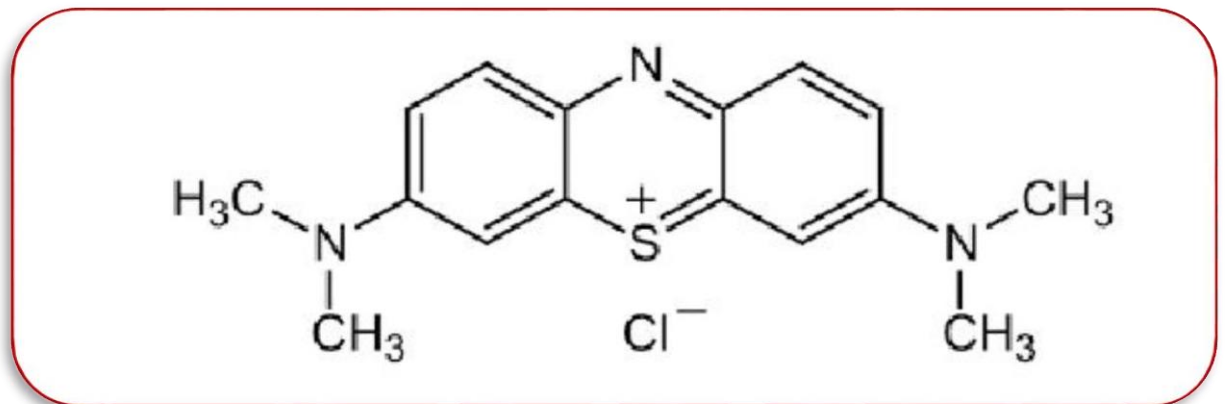


Figure I.5. Structure chimique du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les

- ❖ Organismes vivants et les eaux. L'exposition aigue à ce produit causera:

- ❖ Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux.
- ❖ Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.
- ❖ Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [28].

Selon la loi de Beer-Lambert, la concentration du colorant organique ou du polluant industriel (MB/RhB) est directement proportionnel à son absorbance dans la solution. L'efficacité de la dégradation peut être calculée à l'aide de l'équation,

$$\text{Efficacité de dégradation} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

où C_0 , C , A_0 et A sont les valeurs de concentration et d'absorbance MB initialement (à $t = 0$) et après 4h de temps de réaction, respectivement. À partir de l'équation de réaction du premier ordre, la vitesse de réaction de photocatalyse (k_{app}) peut être déterminée comme suit :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kKt = k_{app}t$$

où K , k et t sont les constantes d'adsorption, la constante de vitesse de réaction de premier ordre et le temps d'irradiation, respectivement. A partir de la droite de meilleur ajustement du graphique semi-logarithmique $\ln(C/C_0)$ en fonction de t , la valeur de k_{app} en tant que constante de vitesse apparente du premier ordre peut être calculée [21,29].

Conclusion

L'oxyde de zinc se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle, il est un semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV) à la température ambiante) qui possède une importante énergie de liaison des excitons (60 MeV). C'est un matériau piézoélectrique, transparent dans le visible, possédant une mobilité électrique élevée, une bonne conductivité thermique et une forte luminescence à la température ambiante.

Puisque la réaction photocatalytique se produit à la surface des matériaux, le semi-conducteur nanosisé augmentera le taux de décomposition en raison de la surface accrue. Par conséquent, la synthèse de la nouvelle nanostructure ZnO qui est stable contre l'agrégation et possède un rapport surface-volume plus élevé est toujours une tâche

importante pour ses applications de réparation environnementale [18] aussi il présente une dégradation photocatalytique supérieure à celles d'autres oxydes (TiO_2) [21].

Index des références bibliographiques :

Premier Chapitre

- [1] L .Herissi « Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semiconductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt », Mémoire de magister, Université Larbi ben M'hidi - oum el bouaghi ,2008.
- [2] F. Bouraba, « Etude de l'effet de vieillissement sur les propriétés structurales et optoélectroniques des couches minces des oxydes transparents conducteurs (TCO)», Thèse de doctorat, Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2017.
- [3] Jérôme Garnier, «Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques», Thèse de doctorat ,Université de Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers ,Paris ,2009.
- [4] L.Baghriche «Elaboration et caracterisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique», Thèse de doctorat ,Université de Frères M'entourai- Constantine, 2015.
- [5] A.Moustaghfir «Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate » , Thèse de doctorat , Université BlaisePascal France , 2004.
- [6] A.Taabouche«Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique », Thèse de doctorat, Université de Frères M'entourai-Constantine, 2015.
- [7] B. Yin, S. Zhang, D. Zhang, Y.Jiao,Y.Liu,F.Qu, and X .Wu«ZnO Film Photocatalysts», Journal of Nanomaterials ,Volume 2014.
- [8] A. Benaboud «Etude des propriétés optiques, morphologiques, et photocatalytiques des couches minces de l'oxyde zinc « ZnO » dopé au Fer », Thèse de doctorat, Université Larbiben M'hidi - oum el bouaghi, 2018.
- [11] Z .Sofiani «Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », Thèse de doctorat, Université de d'Angers, Université d'Ibn Tofail , 2007.

- [10] H. Abdelkarim « Elaboration et caractérisation des couches minces du semi-conducteur ZnO non dopé et dopé par l'Argent », Thèse de doctorat ,Université de Frères M'entourai- Constantine 1 , 2020 ». Thèse de doctorat, Université de Franche –Comté, 2013.
- [11]M.Balkanski, R, F.Wallis, semiconductor physics and applications, 1st published (Oxford), New York, 2000.
- [12] W. Vallejo , A.Cantillo, and C.Díaz-Uribe«Méthylene Blue Photodegradation under Irradiation on Ag-Doped ZnO Thin Films», International Journal of Photoenergy,Volume 2020, Article ID 1627498.
- [13] A. K. Azfar, M. F. Kasim, I. M. Lokman, H. A. Rifaie and M. S. Mastuli«Comparative study on photocatalytic activity of transition metals (Ag and Ni)-doped ZnO nanomaterials synthesized via sol–gel method »R. Soc. open sci.7: 191590.
- [14] H. Sutanto, S. Wibowo, L.Nurhasanah, E.Hidayanto and H.Hadiyanto«Ag Doped ZnO
Thin Films Synthesized by Spray Coating Technique for Methylene Blue Photodegradation
under UV Irradiation», International Journal of Chemical Engineering,Volume 2016.
- [15]Omo Ibhaddon,and P.Fitzpatrick «Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advancesand Applications », doi:10.3390/catal3010189 , 2013.
- [16]V. Kumari,A.Mittal,J.Jindal,S.Yadav,and N.Kumar«S-, N- and C-doped ZnO as semiconductor photocatalysts:A review »,Front. Mater. Sci. 2019.
- [17]Production and hosting by Elsevier «Metal oxides as photocatalysts ». Journal of Saudi Chemical Society,King Saud University,2015,page.
- [18]A. Mills, S. Le Hunte, J. Photochem. Photobiol. A Chem., 108 (1997) 1–35.
- [19] R.Shidpour, A.Simchi, F.Ghanbari, M.Vossoughi «Photo-degradation of organic dye by zinc oxide nanosystems with special defect structure: Effect of the morphology and a temperature ». DOI: 10.1557/opl.2014.727, January 2014,page.

- [20] M.Robotti « Functional surfaces obtained by thermal spray techniques » . PhD Thesis,University Of Barcelona ,page.
- [21] A.Riaz, A.Ashraf, H.Taimoor , S.Javed, M.Aftab Akram ,M.Islam , Mohammad Mujahid , Iftikhar Ahmad ,and Khalid Saeed «Photocatalytic and Photostability Behavior of Agand/ or Al-Doped ZnO Films in Methylene Blue and Rhodamine B Under UV-C Irradiation ». Coating 2019
- [22] Aby H, Kshirsagar A and Khanna PK* « Plasmon Mediated Photocatalysis by Solar Active Ag/Zno Nanostructures: Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Conditions ». Journal of Materials Science & Nanotechnology,Volume 3,page .
- [23] R.Shidpour, A.Simchi, F.Ghanbari, M.Vossoughi «Photo-degradation of organic dye by zinc oxide nanosystems with special defect structure: Effect of the morphology and annealing temperature ». DOI: 10.1557/opl.2014.727, January 2014,page.
- [24] M.Robotti « Functional surfaces obtained by thermal spray techniques » . PhD Thesis,University of Barcelona ,page.
- [25] T.Bora and J.Dutta«Applications of Nanotechnology in Wastewater Treatment—A Review».Journal of Nanoscience and Nanotechnology»,Vol. 14,page.
- [26] M.Imran Din, J.Najeeb & G.Ahmad : Recent advancements in the architecting schemes of Zinc oxide based photocatalytic assemblies, Separation & Purification Reviews, DOI:10.1080/15422119.2017.1383918,2017, page
- [27] V.Kumari,A.Mittal,J.Jindal,S.Yadav,and N.Kumar«S-, N- and C-doped ZnO as semiconduct photocatalysts:A review ».Front. Mater. Sci. 2019,page.
- [28] X.Chen, Z.Wu, D.Liu and Z.Gao«Preparation of ZnO Photocatalyst for the Efficient and Rapid Photocatalytic Degradation of Azo Dyes ».DOI 10.1186/s11671-017-1904-4,2017,page.
- [29] A. K. Azfar, M. F. Kasim, I. M. Lokman, H. A. Rifaie and M. S. Mastuli«Comparative study on photocatalytic activity of transition metals (Ag and Ni)-doped ZnO nanomaterials synthesized via sol–gel method »R. Soc. open sci.7: 191590.
- [30] Melle Fatima Zahra SAIDI . Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Mémoire de magister en chimie Université Abou Bakr Belkaid –

Tlemcen). 2013, p11.

[31] B.Ergin, E.Ketenci, F.Atay«Characterization of ZnO films obtained by ultrasonic spray pyrolysis technique».doi:10.1016/j.ijhydene.2008,page.

- [10] Aby H, Kshirsagar A and Khanna PK* « Plasmon Mediated Photocatalysis by Solar Active Ag/Zno Nanostructures: Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Conditions », Journal of Materials Science & Nanotechnology, Volume 3.
- [11] R. Shidpour, A.Simchi, F.Ghanbari, M.Vossoughi «Photo-degradation of organic dye by zinc oxide nanosystems with special defect structure: Effect of the morphology and annealing temperature ». DOI: 10.1557/opl.2014.727, January 2014,page.
- [12] M. Imran Din, J.Najeeb & G.Ahmad : Recent advancements in the architecting schemes of Zinc oxide based photocatalytic assemblies, Separation & Purification Reviews,DOI: 10.1080/15422119.2017.1383918,2017, page.
- [13] M. Robotti « Functional surfaces obtained by thermal spray techniques », PhD Thesis,University of Barcelona ,page.
- [14] Production and hosting by Elsevier «Metal oxides as photocatalysts », Journal of SaudiChemical Society,King Saud University,2015.
- [15] T. Bora and J.Dutta«Applications of Nanotechnology in Wastewater Treatment—A Review».Journal of Nanoscience and Nanotechnology», Vol. 14.
- [16] B. Ergin, E.Ketenci, F.Atay«Characterization of ZnO films obtained by ultrasonicspray pyrolysis technique»,doi:10.1016/j.ijhydene.2008.
- [17] S. Lacombe et T .Tran-Thi ,C.Guillard, J.Herrmann, V.Keller-Spitzer,N.Keller, M.Maurette, P.Pichat, T. Pigot,C.Pulgarin, A.Rincon et D.Robert«La photocatalyse pour l'élimination des polluants », l'actualité chimique - mai-juin 2007 - n° 308-309.
- [18] A. Riaz, A.Ashraf, H.Taimoor , S.Javed, M.Aftab Akram ,M.Islam , Mohammad Mujahid , Iftikhar Ahmad ,and Khalid Saeed «Photocatalytic and Photostability Behavior of Agand/ or Al-Doped ZnO Films in Methylene Blue and Rhodamine B Under UV-C Irradiation », Coating 2019.
- [19] A. Mills, S. Le Hunte, J. Photochem. Photobiol. A Chem., 108 (1997) 1–35.
- [20] V. Kumari,A.Mittal,J.Jindal,S.Yadav,and N.Kumar«S-, N- and C-doped ZnO as semiconductor photocatalysts:A review »,Front. Mater. Sci. 2019.

- [21] X. Chen, Z. Wu, D. Liu and Z. Gao, «Preparation of ZnO Photocatalyst for the Efficient and Rapid Photocatalytic Degradation of Azo Dyes»,DOI 10.1186/s11671-017-1904-4, 2017.
- [22] F. Bouraba, « Etude de l'effet de vieillissement sur les propriétés structurales et optoélectroniques des couches minces des oxydes transparents conducteurs (TCO)», Thèse de doctorat, Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2017.
- [23] Jérôme Garnier, «Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques», Thèse de doctorat ,Université de Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers ,Paris ,2009.
- [24] Fayssal Ynineb, «Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)», Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine,2010.
- [25] A. Sihem, «Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse», Mémoire de magister, Université Mentouri - Constantine.
- [26] B. Yin, S. Zhang, D. Zhang, Y.Jiao,Y.Liu,F.Qu, and X .Wu«ZnO Film Photocatalysts », Journal of Nanomaterials ,Volume 2014.
- [27] Melle Fatima Zahra SAIDI «Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée », Mémoire de magister en chimie Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen), 2013.
- [28] W. Vallejo , A.Cantillo, and C.Díaz-Urbe«Méthylène Blue Photodegradation under Irradiation on Ag-Doped ZnO Thin Films», International Journal of Photoenergy,Volume 2020, Article ID 1627498.
- [29] A. K. Azfar, M. F. Kasim, I. M. Lokman, H. A. Rafaie and M. S. Mastuli«Comparative study on photocatalytic activity of transition metals (Ag and Ni)- doped ZnO nanomaterials synthesized via sol–gel method »R. Soc. open sci.7: 191590.
- [30] H. Sutanto, S. Wibowo, L.Nurhasanah, E.Hidayanto and H.Hadiyanto«Ag Doped ZnO Thin Films Synthesized by Spray Coating Technique for Methylene Blue Photodegradation under UV Irradiation», International Journal of Chemical

Chapitre II

Elaboration et techniques de caractérisation

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter la méthode de «pulvérisation pyrolytique» et les méthodes de caractérisation optique par spectroscopie UV, structurale par DRX et physico-chimique par FTIR de nos échantillons.

II. Technique de spray pyrolyse

II.1. Choix de la technique de spray

Il existe de nombreuses techniques de dépôt pour réaliser des couches minces de ZnO mais nous avons choisi dans notre travail la technique de spray ultrasonique pour les raisons suivantes :

- C'est une technique très simple, facile à manier et moins coûteuse.
- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- C'est une méthode convenable pour les dépôts des oxydes conducteurs.
- Toute la technique est pareille.
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé [1].

II.2. Principe de la technique

Le spray pyrolyse est une technique de synthèse simple et délicate utilisée principalement pour la poudre, les revêtements en céramique et la synthèse d'oxyde épais et minces et de film supraconducteur [2].

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée en gouttes fines, soit par un système pneumatique normal ou par un atomiseur alimenté par un générateur à ultrasons. Ces méthodes permettent de transformer la solution en un jet de goutte extrêmement mince avec un diamètre de quelques dizaines de micromètres (μm). Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés à une température suffisante [3], La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air ou dans une enceinte sous un vide, environ, de 50 Torr [2]. Pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer

les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. La description de la formation des films par la méthode de la pulvérisation pyrolytique «Spray pyrolyses» peut être résumée comme suit :

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse [3].

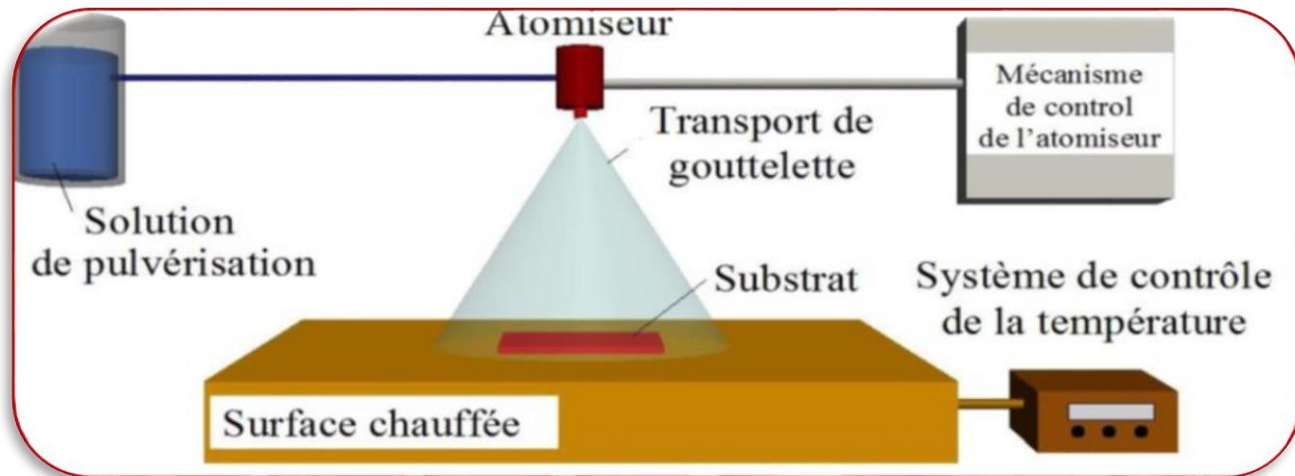


Figure II.1. Représentation schématique du procédé de dépôt de spray pyrolyse.

II.2.1. L'importance de la température du substrat

Le problème majeur de cette technique est le contrôle de l'évaporation du spray généré. En fait, une évaporation trop rapide ou trop lente provoque une réaction indésirable des précurseurs, modifiant les propriétés du dépôt. Lorsque le dispositif de pulvérisation n'est pas placé dans un récipient isolé, de nombreux contaminants peuvent pénétrer dans la solution ou le dépôt sur la surface du substrat, ce qui provoque un changement des propriétés des échantillons. Quatre processus alternatifs peuvent se produire en fonction de l'endroit où l'évaporation se produit.

- Processus I : . Les gouttes de solution sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et le précurseur se décompose pour former la couche de produit. Pour obtenir des films denses ($<1 \mu\text{m}$). La procédure implique un dépôt consécutif pour des films épais Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse [4].

- **Processus II** : Le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit avec la surface, en se décomposant ou en subissant des réactions chimiques pour générer la couche de matériau appropriée [5].
- **Processus III** : Pendant l'approche de la surface du substrat, le solvant s'évapore également. Près de la surface chaude, le précurseur entre dans une phase gazeuse. La vapeur précurseur adsorbe sur la surface, se diffuse, puis réagit pour générer le produit en décomposant et/ou en suivant des processus chimiques. Ce mécanisme est analogue au dépôt hétérogène des procédés CVD [5].
- **Processus IV** : Si la température de dépôt est très élevée, [6]. La décomposition et/ou les réactions chimiques se produisent dans la phase de vapeur à des températures de dépôt élevées, ce qui entraîne une nucléation homogène (similaire à une réaction homogène de CVD). La production de particules de produits fines se produit dans la Phase gazeuse. Ils adhèrent ensuite au substrat. Le film résultant est poreux et a très peu d'adhérence au substrat. La poudre peut être collectée directement dans la PHASE GASÉE pour produire des particules ultrafines [5].

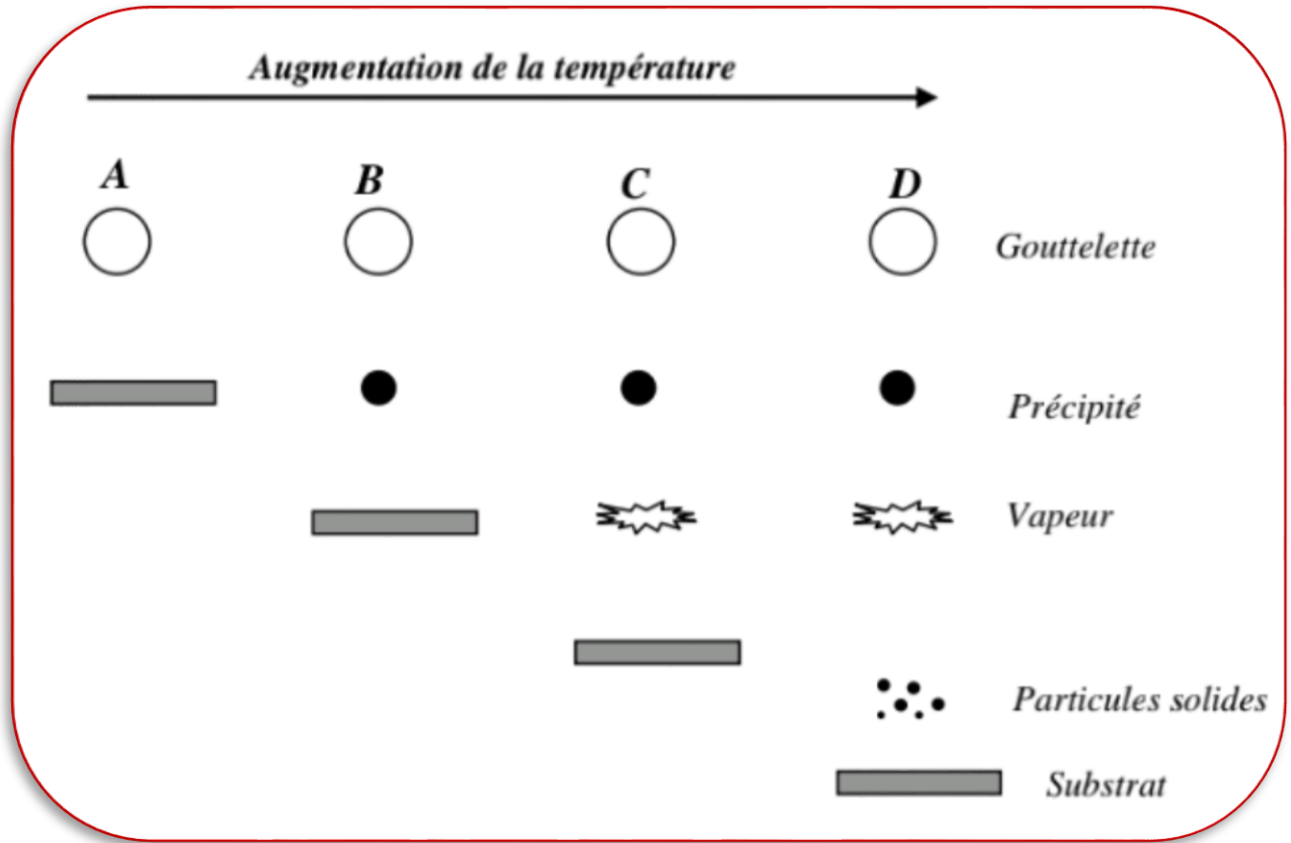


Figure II.2. Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température de substrat.

II.2.2. Génération et transport des gouttelettes

Le générateur à ultrasons transforme la tension du secteur de 50/60 Hz en énergie électrique à haute fréquence (40 kHz). Cette énergie électronique haute fréquence est transférée au transducteur piézoélectrique du convertisseur, où elle est convertie en vibration mécanique. Au cours de la phase de pression négative, ce processus forme des millions de petites bulles (cavités), qui se propagent et s'implosent violemment au cours de cette phase. Ce phénomène, connu sous le nom de cavitation, libère une quantité significative d'énergie à la pointe de la sonde, permettant une agitation élevée des molécules dans le liquide. Enfin, des gouttelettes minces d'un diamètre d'environ 40 μ m sont obtenues. Lorsque les gouttelettes s'approchent de la surface du substrat chauffé, la vapeur qui les entoure inhibe le contact direct entre la phase liquide et la surface de substrat. Parce

que l'évaporation de goutte permet une régénération continue de vapeurs, les gouttelettes subissent une dégradation thermique et le développement d'une couche collante forte [5, 6].

II.3. Montage expérimental de déposition

Ce travail a été réalisé au niveau du «*Laboratoire de Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques*» (LASPI²A) de l'université de Khenchela. Nous avons utilisé un système de dépôt de couches minces par la méthode de pulvérisation pyrolytique ou spray pyrolyse et caractériser des couches minces d'oxydes métalliques (ZnO). La photographie (Figure II.2) montre le montage expérimental utilisé.



Figure II.2. Montage de spray pyrolyse expérimental utilisé.

1. Atomiseur.
2. Pousse-seringue et débitmètre.
3. Régulateur de pression.
4. Pompe à vide.
5. Substrat.
6. Plaque chauffante.
7. Support.
8. Deuxième atomiseur pour le dopage.

II.4. Préparation pour dépôt de couches minces

II.4.1. Préparation et nettoyage des substrats

Les substrats que nous avons utilisés pour déposer sont des lames de verre de surface

de 2.5 x 2.5 cm² et de 1 mm d'épaisseur. Nous découpons ces lames à l'aide d'un stylo à pointe et nous nettoyons tous les substrats (pour éliminer toute trace de graisse et de poussière) avec les différents bains à ultrasons par l'ordre suivant :

- Un bain d'eau distillée
- Un bain d'acétone
- Un bain de méthanol
- Puis un bain d'éthanol,

Enfin un rinçage intensif à l'eau distillée. Le dégraissage dans chaque bain dure 15 min, on sèche les lames sur un papier Joseph.



Figure II.3. Nettoyage des substrats.

II.4.2. Préparation des solutions de dépôt

Dans ce travail, nous avons utilisé l'acétate de zinc dihydrate $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ dont la masse moléculaire est $M = 219.49 \text{ g/mol}$ et le nitrate d'argent $[AgNO_3 \cdot 3H_2O]$ dont la masse moléculaire $M = 169,937 \text{ g/mol}$. Nous avons préparé deux solutions comme suit : On mélange une quantité d'acétate de zinc dihydraté ($m = 1/15 \text{ g}$) dans un volume d'eau distillée ($V = 50 \text{ ml}$).

On mélange des différents quantité $[AgNO_3 \cdot 3H_2O]$ pour les différents dopages :

- 1% (Ag) de masse ($m = 0,561 \cdot 10^{-3} \text{ g}$)
- 3% (Ag) de masse ($m = 1,699 \cdot 10^{-3} \text{ g}$)
- 6% (Ag) de masse ($m = 3,339 \cdot 10^{-3} \text{ g}$)

Tous dans un volume de ($V = 5 \text{ ml}$).

II.4.3. Conditions expérimentales utilisées pour préparer nos couches minces d'oxyde de zinc pur et dopé Ag

Températures de substrat (°C)	550
Distances Bec-Substrat (cm)	20
Volume de la solution initiale(ml)	10
Pression (bar)	7
Taux de dopage ZnO : Ag (%)	1, 3, 6
Solutions de précurseurs	$[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$, $[AgNO_3 \cdot 3H_2O]$
Temps de dépôt (min)	15
Temps de couche tombant (min)	< 15 min
Débit (ml/h)	10
Recuit (min)	< 15 min

Tableau II.1. Les conditions expérimentales de dépôt

II.5. Déposition des couches minces

Pour les couches minces de ZnO non dopées, On met le substrat sur une plaque chauffante reliée à une pompe à vide, tel que la température augmente progressivement de la température ambiante jusqu'à 600°C. Ensuite, on déclenche le débitmètre du pyrolyse et

l'opération de pulvérisation de la solution sur le substrat chaud commence pendant 5 min pour la création d'une couche, puis on met en pause pour un recuit de 3 min, après on relance le flux et une couche se forme sur la surface du substrat pendant 15 min. On laisse ensuite le substrat refroidir jusqu'à la température ambiante. Et pour les couches minces de ZnO dopées Ag, après la création de la couches pompant et le recuit, on met la solution de nitrate d'argent en fonction avec la solution d'acétate de zinc pour les 15 min.



Figure II.4. Couches minces ZnO non dopées

III. Techniques de caractérisation et méthodes d'analyse

III.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation qui permet de déterminer la structure cristalline, les paramètres et l'orientation cristallographiques des échantillons étudiés. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la qualité cristalline (monocristalline, polycristalline, amorphe) des matériaux sous forme massive ou en couche mince [4].

La diffraction X se produit lorsque la condition de Bragg est réalisés pour un rayonnement X incident de longueur d'onde λ cette condition répond à [7] :

$$2d \sin\theta = n \lambda$$

Avec :

$n = 1, 2$, ordre de la diffraction

d : distance inter-planaire.

' θ ' : l'angle de diffraction.

' λ ' : la longueur d'onde.

La diffraction par rayons X (DRX) est une technique permettant de déterminer la structure cristalline, les paramètres et l'orientation cristallographique des échantillons examinés. Cette approche peut être utilisée pour déterminer la qualité du cristal (monocristalline, polycristalline ou amorphe) des matériaux sous forme de couche en massive ou mince. L'étude des diffractogrammes offre un accès à une richesse d'informations :

- la ou les phases cristallines (position de l'image).
 - la taille du cristallin et / ou la tension interne (largeur des pics à la moitié de la hauteur).
 - les défauts d'accumulation (forme de la photo)
 - l'orientation cristalline (reflets présents ou absents)
- Le spectre de diffraction des rayons X (XRD) d'une poudre de ZnO stœchiométrique standard est utilisé comme référence pour identifier les différents pics de diffusion détectés sur nos échantillons de ZnO [6]. Le spectre de diffraction des rayons X (XRD) d'une poudre de ZnO stœchiométrique standard, ce spectre est utilisé comme référence sur laquelle nous nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons de ZnO.

III.1.1. Détermination de la taille des cristallites

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

la relation :

$$D = \frac{(0,9\lambda)}{\beta \cos \theta}$$

où :

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

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ (figure II.6.d); en anglais FWHM (Full width half maximum).

θ : est l'angle de diffraction en degrés.

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

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer .

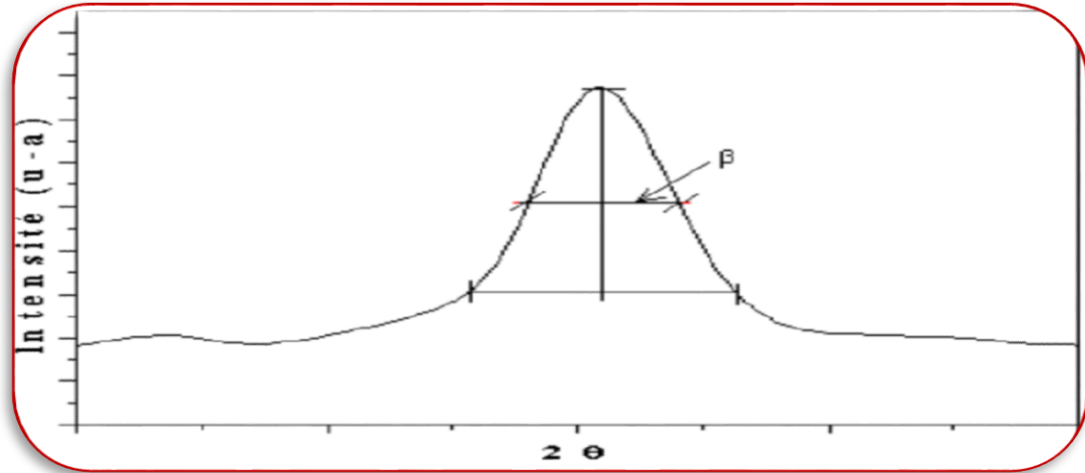


Figure III.6. Illustration montrant la définition de $\delta\theta_{hkl}$ à partir de la courbe de Diffraction des rayons X.

III.1.2. Détermination de paramètre de maille

La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance d par la formule de Bragg. Or nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (h, k, l) et la distance inter réticulaire (d_{hkl}) d'intervenir les paramètres de maille de l'échantillon. Dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression de la distance entre plans (hkl) est donnée sous la forme suivante [1 ,8] :

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{2}{3}(h^2+k^2+hk) + \frac{3}{4}\left(\frac{a^2}{c^2}\right)l^2}}$$

a et c étant les paramètres de maille.

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

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

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

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta}$$

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

$$C = \frac{\lambda}{\sin \theta}$$

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

III.1.2. Les contraintes

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte déférente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances inter réticulaires d , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections [9].

Les contraintes internes C peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [10] :

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

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

Où :

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

Coefficient de texturation :

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

$$T_{C_{hkl}} = \frac{\frac{I_{hkl}}{I_{0hkl}}}{\frac{1}{N} \sum I_{0hkl}}$$

Avec :

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

I_{hkl} : Intensité de la raie (hkl).

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

N : Nombre de pics considérés.

III.2. Spectroscopie UV-visible

La spectrométrie UV-visible, qui est basée sur l'interaction des rayonnements électromagnétiques et des matériaux dans la gamme infrarouge proche UV à très proche entre 190 et 1100 nm [5, 6], a été utilisée pour les dépôts d'oxyde de zinc. Les spectres enregistrés donnent la transmittance ou l'absorbance en fonction de la longueur d'onde [2]. Les spectres de transmission UV/visible des dépôts ont été réalisés au sein de notre laboratoire (LASPI²A) de l'université de Khenchela sur un spectrophotomètre de type Spectro Scan 80D.

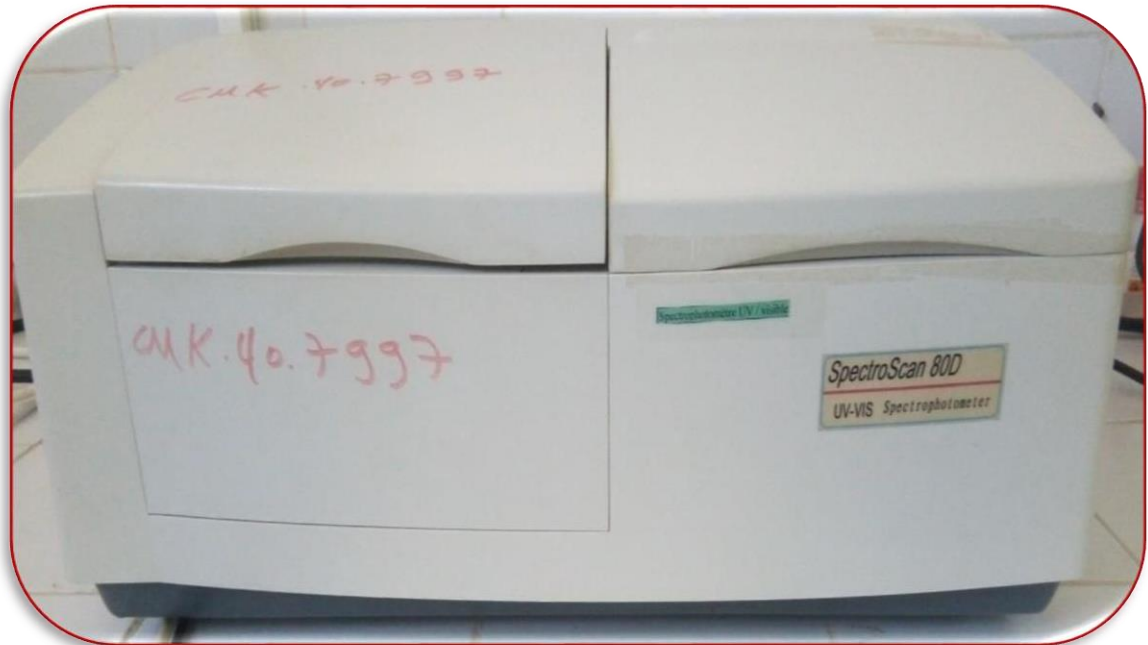


Figure II.7. Spectrophotomètre de type Spectro Scan 80D.

II.2.1. Détermination des coefficients d'absorption et d'extinction

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T en (%) [4]. La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis et l'épaisseur de la couche "e" avec le coefficient d'absorption. On donne le coefficient d'absorption par la formule suivante :

$$\alpha = -\frac{1}{I} \cdot \frac{dI}{de}$$

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

On fait une séparation de la variable

$$\alpha \cdot de = -\frac{1}{I} \cdot dI$$

On intègre on trouve :

$$\int_0^e \alpha \cdot dx = \int_{I_0}^I -\frac{1}{I} \cdot dI$$

$$I = I_0 e^{-\alpha \cdot e}$$

Donc :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{T}{100} = e^{-\alpha \cdot e}$$

Tel que :

T : la transmittance.

I_0 : Intensité de la lumière incidente.

I : Intensité lumineuse transmise.

α : Coefficient d'absorption.

e : Epaisseur de la couche déposée.

Le coefficient d'absorption du film est lié au coefficient d'extinction K par la relation :

$$K = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi}$$

Détermination du gap optique :

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

$$\alpha h\nu = A \cdot (h\nu - E_g)^{1/2}$$

A: Constante.

E_g : Gap optique en eV.

$h\nu$: L'énergie d'un photon eV.

Sachant que :

$$h(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.24}{\lambda(\mu m)}$$

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

II.2.2. Energie de queue d'Urbach

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

D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme :

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right)$$

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

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_U}$$

Tel que :

α : coefficient d'absorption.

α_0 : est une constante.

E_U : énergie d'Urbach.

$h\nu$: l'énergie d'un photon eV.

La pente logarithmique $1/E_U$, dans la région de forte absorption (3 eV- 4 eV), permet d'évaluer le désordre du film Eu (l'inverse de cette pente) [8,10].

II.3. Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'IR concerne le nombre et le type de liaisons chimiques sont mentionnés par l'IR. Il a une plage de 4000 à 400 cm^{-1} . Le lien de chaque molécule vibre continuellement à une fréquence déterminée par le type d'atomes et le genre de connexion. Seules les vibrations qui changent le moment dipolaire de la molécule (parce que Moment Dipolaire = Charge x Distance) absorbent la lumière infrarouge. En conséquence, les molécules qui n'absorbent pas dans l'IR n'ont pas de potentiel dipolaire permanent. En outre, dans la région proche de l'infrarouge, les absorptions sont causées par des vibrations harmonieuses et de combinaison plutôt que par les vibrations de base des molécules. Chaque pic d'absorption représente donc une forme spécifique de vibration de liaison et d'étirement, qui est typiquement intense 4000-2000 cm^{-1} . Les vibrations d'inclinaison 2000-1500 cm^{-1} sont reconnues, la plage 1500-600 cm^{-1} étant en générale désignée comme une empreinte digitale [5, 6, 2].



Figure II.7. Spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) modèle – Perkin Elmer.

Conclusion

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

Index des références bibliographiques :

Deuxième Chapitre

[1] I.Bouchikhi«Etude numérique des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde du zinc comme un matériau conducteur transparent», Mémoire master, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen 2019 .

[2] S.iaiche« Etude des couches minces ZnAl₂O₄,corrélation élaboration-propriétés et application », Thèse doctorat,Université Larbi ben M'hidi - oum el bouaghi ,2008.

[3] A.Taabouche «Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique», Thèse de doctorat,Université de Frères M'entourai- Constantine, 2015.

[4]A.Gaddari«Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain : Application à la détectio à température ambiante d'azone et d'ammoniac», Thèse doctorat ,Université Franche-Comté,2013 .

[5] L.Herissi, Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc: Perfectionnement du système de dépôt,thèse de magister, Université Larbi Ben M'hidi -Oum El Bouaghi, (2008).

[6] H. Abdelkarim « Elaboration et caractérisation des couches minces du semi-conducteur ZnO non dopé et dopé par l'Argent », Thèse de doctorat, Université de Frères M'entourai-Constantine 1 , 2020.

[7]L. Baghriche « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique »,Thèse de doctorat, Université Constantine, 2015.

[8] K.Kamili « Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain », Mémoire de magister, Université Biskra, 2013.

Chapitre III

Résultats et discussion

Introduction

Principalement, le bon choix des différents paramètres d'élaboration des couches minces est très important pour la maîtrise des différentes propriétés de ces dernières. Après la synthèse, les couches minces de ZnO purs et dopés par différentes concentrations d'argent (Ag : 0, 1, 3 et 6% en poids) ont été caractérisées par différentes techniques à savoir : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infra-rouge à transformé de Fourier et la spectroscopie UV-Visible. L'investigation du potentiel photo-catalytique à la dégradation du bleu méthylène (BM) comme modèle de polluant textile.

III.1. Effet du dopage

III.1.1. Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)

Le diagramme de diffraction des rayons X du film mince ZnO pur déposé sur substrat de verre est reporté sur la figure (III.1). Le film déposé est polycristallin par la présence de plusieurs pics de diffraction avec une structure hexagonale de type Wurtzite, tel que le spectre DRX illustre. Le film de ZnO ne comporte aucune impureté ou seconde phase. Ce résultat concorde avec la bibliographie [1]. La cristallisation du ZnO est notée par la présence des pics sur le spectre correspondants principalement aux plans atomiques (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112) positionnés aux angles de diffraction $2\theta = 32,035^\circ$, $34,604^\circ$, $36,421^\circ$, $47,511^\circ$, $56,214^\circ$, $62,505^\circ$ et $67,529^\circ$ respectivement conformément à la carte JCPDS 00-036-1451 (qualité Star), annexe A.

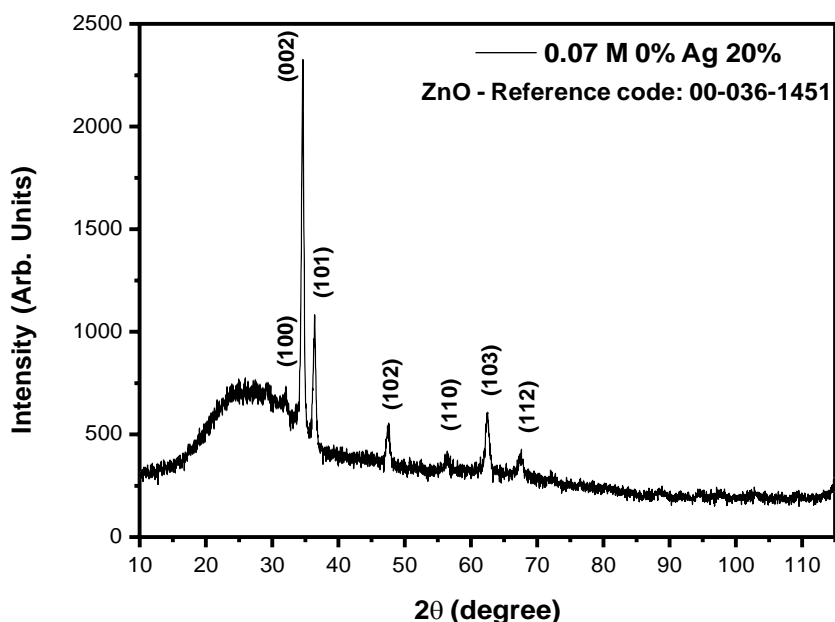


Figure III.1. Spectre DRX du film ZnO non dopé. Phase de l'oxyde ZnO pur.

La DRX indique que le pic le plus intense est selon le plan (002). Les cristallites ont possiblement une orientation préférentielle suivant le plan (002) le long de l'axe c . L'énergie de surface se trouve être la plus faible pour le cristal dans le cas d'une orientation (002). Habituellement, lorsque la température (de recuit thermique ou du chauffage du substrat augmente), les atomes ont suffisamment d'énergie pour diffuser et occuper une position normale dans le réseau, ce qui a pour conséquence une augmentation de la cristallinité et de la taille des grains qui composent la couche.

La superposition des spectres de diffraction des rayons X des films dopés par Ag (0, 1, 3 et 6% en poids) reflète la présence du ZnO pur et l'insertion de l'Ag dans la matrice ZnO. Une faible détérioration de la cristallinité de l'oxyde est notée après le dopage à 3% Ag.

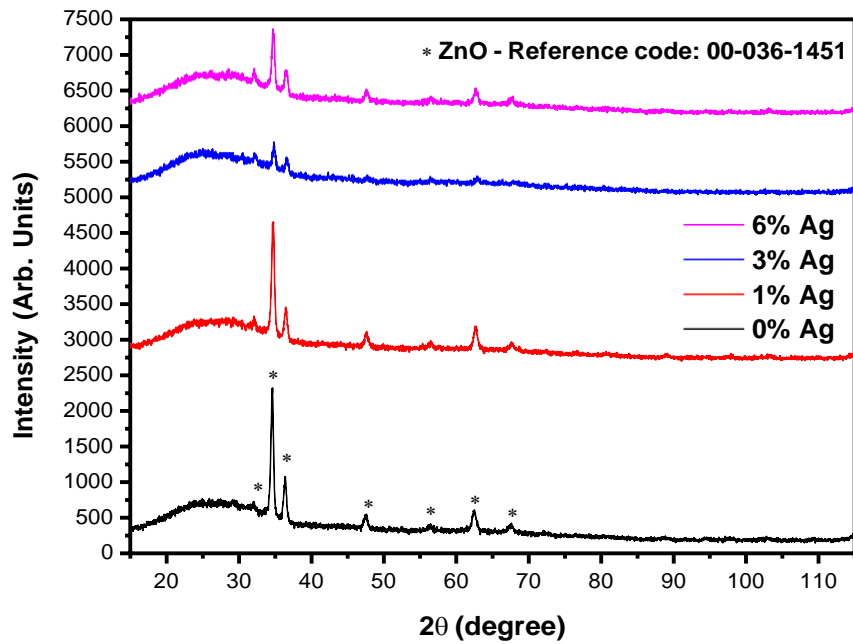


Figure III.2. Superposition des spectres DRX des films ZnO : Ag (0, 1, 3 et 6%) pur et dopés. Diffraction de ZnO en phase unique.

III.1.2. Taille des cristallites

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

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

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

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

$$\text{et } \varepsilon = \frac{\Delta c}{c}, \quad \text{III.4}$$

Où λ , $\theta_{(hkl)}$ et $\beta_{(hkl)}$ sont, respectivement, la longueur d'onde des rayons X (0,15406 nm), l'angle de diffraction de Bragg et la largeur de ligne à mi-hauteur en radians. $d_{(hkl)}$ est la distance intertriculaire entre les plans d'indices (hkl). Et où a , et c sont les constantes de réseau, ε est la microdéformation, et d_{hkl} est la distance interréticulaire.

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

Le calcul de la contrainte du film est basé sur le modèle de contrainte bi-axiale [4, 5, 6]. La microdéformation $\varepsilon = (c_{film} - c_{massif} / c_{massif})$ dans la direction de l'axe c , c'est-à-dire perpendiculaire à la surface du substrat mesurée par DRX avec c_{massif} et c_{film} sont les constantes de la maille de la poudre ZnO standard (sans contrainte ; $c_{massif} = 0,52069 \text{ nm}$) et des films préparés. Pour calculer la contrainte σ_{film} du film parallèle à la surface du film, la formule suivante a été utilisée, qui est valable pour un réseau hexagonal :

$$\sigma_{film}^{XRD} = \frac{2C_{13}^2 - C_{11}C_{33}}{2C_{13}} \times \frac{c_{film} - c_{massif}}{c_{massif}} \quad \text{III.5}$$

Pour les constantes élastiques C_{ij} , les données de ZnO monocristal ont été utilisées : $C_{11} = 208,8$, $C_{33} = 213,8$, $C_{12} = 119,7$, $C_{13} = 104,2 \text{ GPa}$ [6, 7]. Cela donne la relation numérique suivante pour la contrainte provenant de la DRX: $\sigma_{film} = -233\varepsilon \text{ [GPa]}$. Les contraintes de tension sont positives et les contraintes de compression sont négatives. Les valeurs négatives du stress montrent la dilatation de la structure et les valeurs positives du stress assignent la contraction de la structure [6].

	Position $2\theta, ^\circ$	$d_{hkl},$ Å	h k l	FWHM Q, °	D, nm	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	S_{zz} %	$\sigma,$ GPa
ZnO pur	34.604	2.590	0 0 2	0.420	20.67	5.180	3.175	-0.517	1.204

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

III.1.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La Figure (III.3) illustre le modèle FTIR du film ZnO non dopé. Le mode d'étirement du Zn-O dans la structure du film ZnO synthétisé est centré à environ 464 cm^{-1} et décalé vers le bleu par rapport à celui du matériau massif ($437,33\text{ cm}^{-1}$), des chercheurs précédents ont trouvé la bande IR ZnO entre 419 et 464 cm^{-1} [8, 9, 10, 11]. 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 [12], au mode d'étirement C=O du sel précurseur d'acétate (modes de vibration du métal attachés aux groupes hydroxyle) [9] et à la déformation vibrations de Si-O (verre) [13], respectivement.

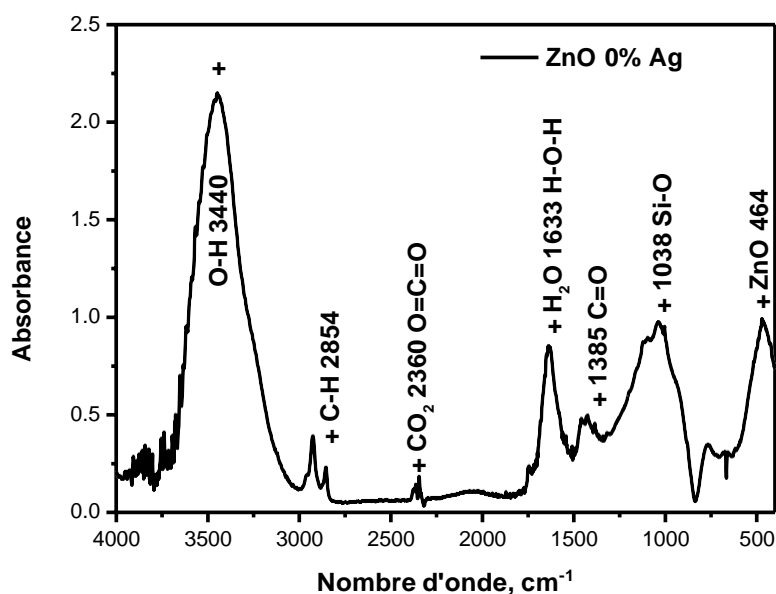


Figure III.3. Spectre FTIR du film ZnO non dopé, exhibant sa bande de vibration.

III.1.4. Analyse de transmittance par spectrométrie UV-Visible

Sur la figure III.4, on a reporté la courbe de transmission optique de la couche mince relative à l'oxyde de zinc pur. Le film ZnO est transparent dans la région visible ($400-800\text{ nm}$) et le proche infra-rouge ($800-1100\text{ nm}$), présentant une transmission moyenne d'environ 70% . La limite d'absorption est observée avec une pente à la longueur d'onde d'environ 380 nm . La position du gap est associée au bord d'absorption dans ZnO. Le film reflète une seule limite d'absorption renvoyant à la pureté de l'oxyde déposé.

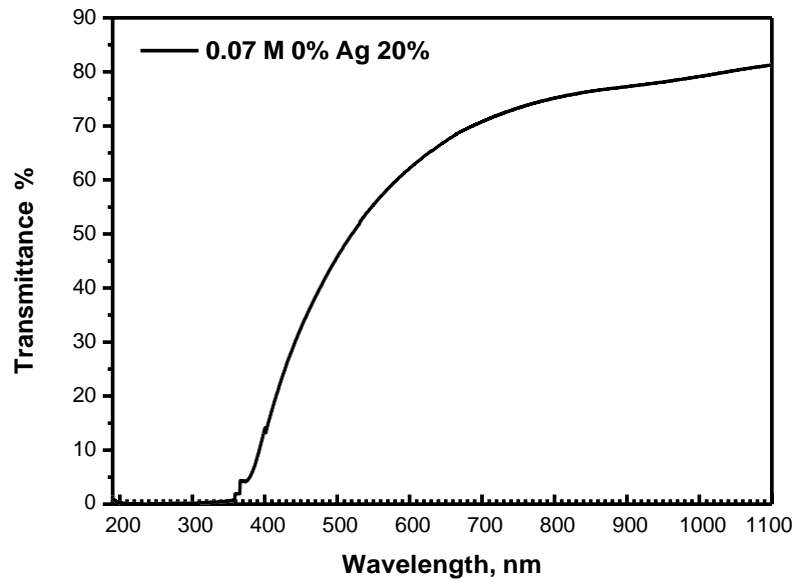


Figure III.4. Courbe de transmittance du film mince ZnO non dopé.

III.2. Effet de la molarité

III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La concentration des sels de départ ou la molarité influe sur la densité et la quantité de matière présente dans les films. C'est pourquoi on a voulu varier ce paramètre pour visualisé son effet sur l'activité photo-catalytique.

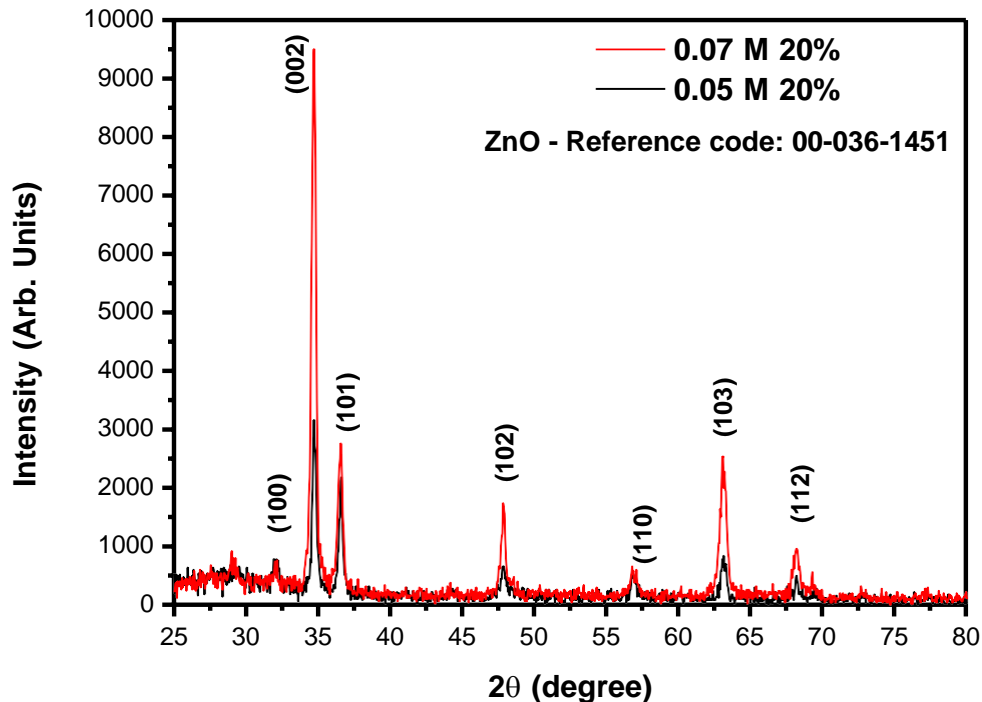


Figure III.5. Superposition des spectres DRX des films ZnO : (0.05 et 0.07 M).

La figure III.5 est la superposition des diffractogrammes de diffraction des RX des films pulvérisés à partir de la molarité 0.05 et 0.07. On remarque nettement que l'augmentation de la concentration améliore la qualité cristalline de ZnO par l'élévation de l'intensité du pic de diffraction (002) et également d'autres pics. La qualité cristalline est un paramètre prépondérant dans la photocatalyse hétérogène des polluants textiles ou organiques tels que le bleu de méthylène. Le tableau III.2 regroupe quelques paramètres microstructuraux du ZnO par la déconvolution du pic le plus intense (002). La taille des cristallites ZnO diminue quand la molarité passe de 0.05 à 0.07 environ 33 nm et 28 nm, respectivement, ce qui peut favoriser la réponse photo-catalytique, néanmoins la taille est nanométrique pour les deux cas de figure.

Molarité	Résultat de Déconvolution	Plan	
		(002)	
0.05	y_0	141.44487	
	X_c	34.77227	
	w	0.2672	
	A	884.86823	
	Sigma	0.1336	
	FWHM	0.3146	
	Height	2642.31314	
	<hr/>		
	D, nm	33	
	a, nm	0,316	
c, nm	0,516		
$\varepsilon\%$	-0,905		
σ , GPa	2.108		
0.07	y_0	107.32411	
	x_c	34.77178	
	w	0.30628	
	A	851.30441	
	Sigma		
	FWHM		
	Height		
	<hr/>		
	D, nm	28	
	a, nm	0.316	
c, nm	0.516		
$\varepsilon\%$	-0.903		
σ , GPa	2.104		
DRX	2θ (°)	34,422	
standard	I (%)	44,0	

Tableau III.2 Résultats de déconvolution du pic (002) et différents paramètres structuraux de ZnO de 0.05 et 0.07 M (20%).

III.2.2. Analyse de transmittance par spectrométrie UV-Visible

Les spectres de transmittance des couches ZnO préparées par les concentrations 0.05 et 0.07 M sont reportés dans la figure III.6. Un décalage vers les faibles longueurs d'ondes soit un décalage vers le bleu du seuil d'absorption des films ZnO est noté quand la molarité diminue de 0.07 à 0.05 M. Cela peut être dû à des changements dans leurs morphologies, la taille des cristallites (réduction qui engendre une diminution d' E_g) des particules et les microstructures de surface [14]. Tous les films ZnO sont transparents dans les régions visible (400-800 nm) et le proche infra-rouge (800-1100 nm) présentent une transmission moyenne d'environ 70 à 75 %.

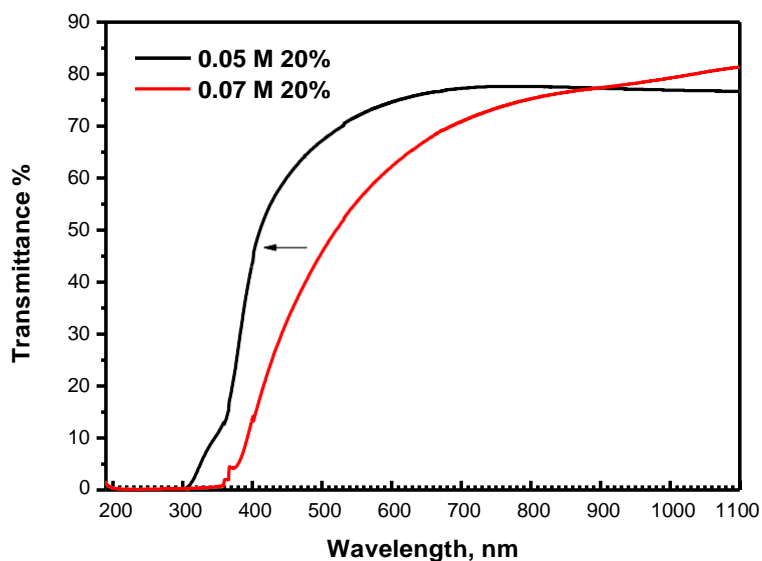


Figure III.6. Courbes de transmittance des films minces ZnO de 0.05 et 0.07 M.

III.3. Effet du taux de surfactant

III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La figure III.7 schématise la superposition des spectres de la DRX des couches élaborées par 0.05 M est deux concentrations de surfactant 20 et 25%. On remarque qu'à faible concentration de zinc, le l'ajout e l'agent de surface améliore la cristallinité de l'oxyde de zinc par l'augmentation de l'intensité du pic (002).

III.3.2. Analyse de transmittance par spectrométrie UV-Visible

Les spectres de transmittance des couches ZnO préparées par la concentration 0.05 M et 20% et 25% d'agent de surface sont reportés dans la figure III.8. Un décalage vers les grandes longueurs d'ondes soit un décalage vers le rouge (*redshift*) du seuil d'absorption des films ZnO est noté quand la concentration du surfactant est élevée de 20 à 25%. 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 ($O_{2p} \rightarrow Zn_{3d}$) [15, 16].

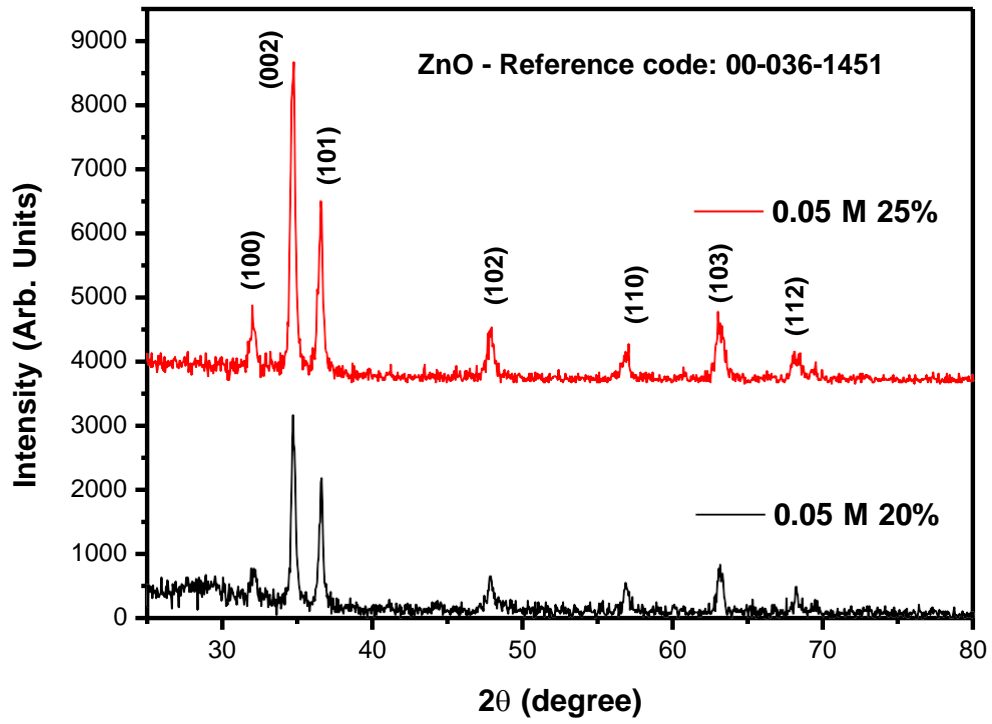


Figure III.7. Superposition des spectres DRX des films ZnO : (0.05 M, 20 et 25%).

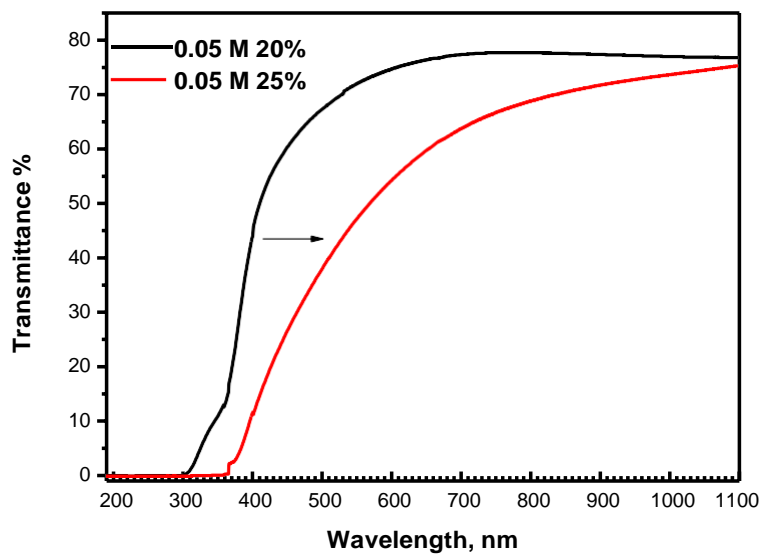


Figure III.8. Courbes de transmittance des films minces ZnO de 0.05 M, 20% et 25%.

III.3.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Avec la molarité de 0.07 M et 30% d'agent, l'état cristallin de ZnO se détériore comparativement aux films contenant 10 et 20%. La figure III.9 représente la superposition des diffractogrammes des rayons X des films ZnO préparés avec la molarité 0.07.

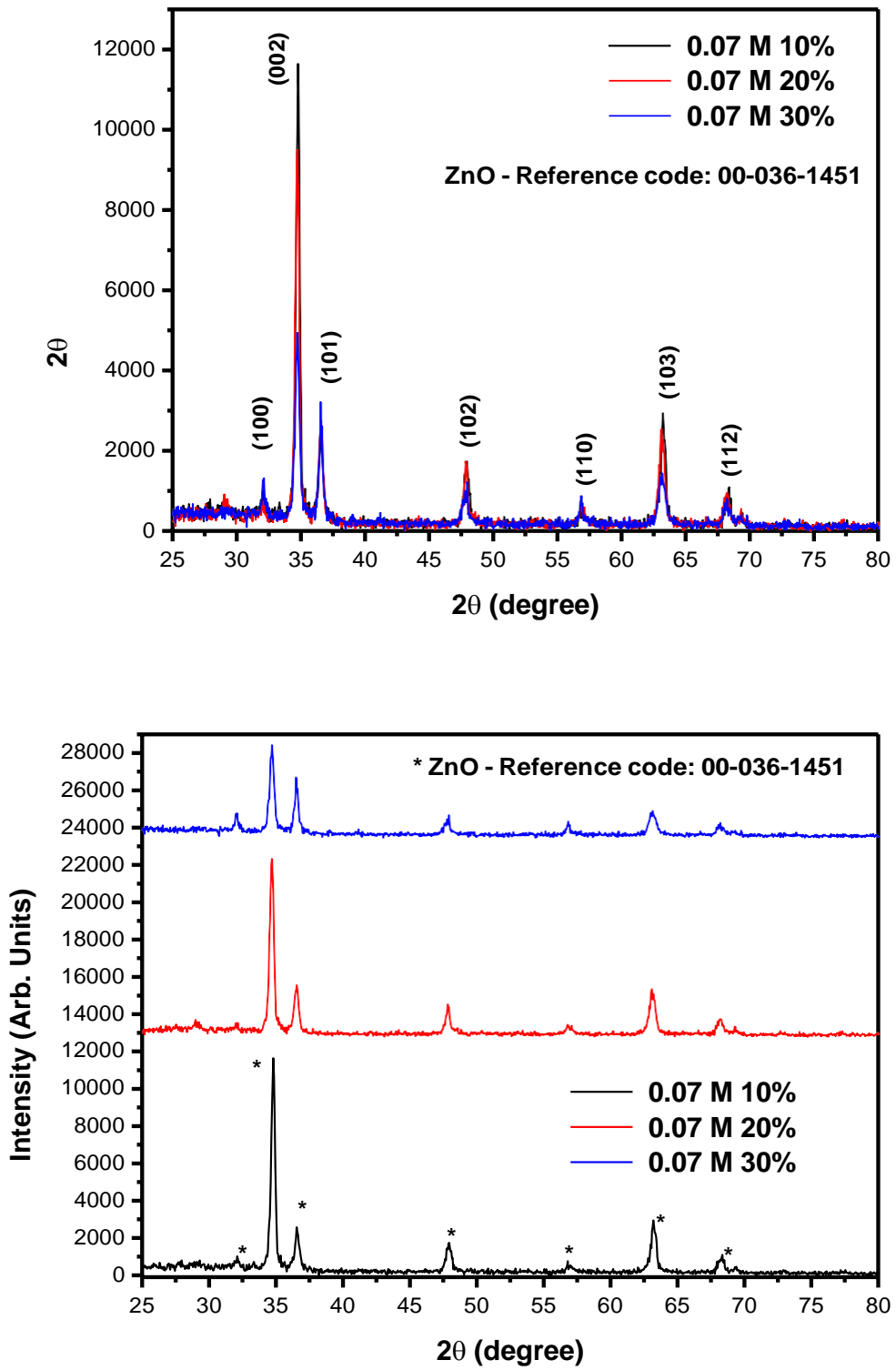


Figure III.9. Superposition des spectres DRX de ZnO à (0.07 M, 10, 20 et 30%).

III.3.5. Analyse de transmittance par spectrométrie UV-Visible

La fenêtre de concentration du surfactant entre 10, 20 et 30% n'entraîne pas une variation sur la transparence des films ; ce qui peut être due à leurs épaisseurs relatives pas autant que sur les shifts vers le rouge (*redshift*) des limites d'absorption, figure III.10.

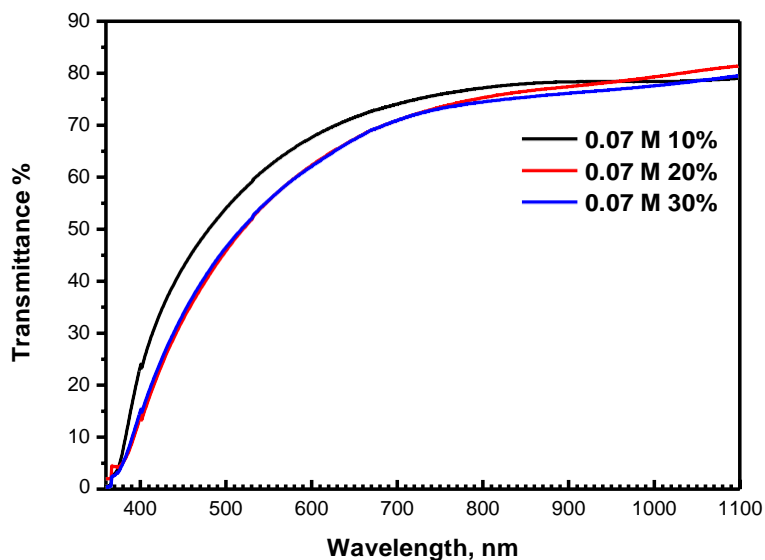


Figure III.10. Courbes de transmittance des films ZnO de 0.07 M, 10%, 20% et 30%.

III.4. Effet du temps de dépôt

III.4.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse DRX des films déposés pendant différents temps sont reportés sur la figure III.11. L'augmentation du temps de dépôt engendre une augmentation de l'intensité des pics de diffraction comme c'est noté sur les spectres. Cela est peut-être dû à l'augmentation de l'épaisseur et la tailles des grains quand on augmente le temps de spray.

III.4.2. Analyse de transmittance par spectrométrie UV-Visible

La figure III. 12 regroupe les courbes de transmittance des films minces ZnO déposés avec 0.07 M et un temps de dépôt de 15 et 25 min. L'énergie du gap optique du

film relatif à 15 min, par la 1^{ère} dérivée dT/de est estimée à 3.22 eV.

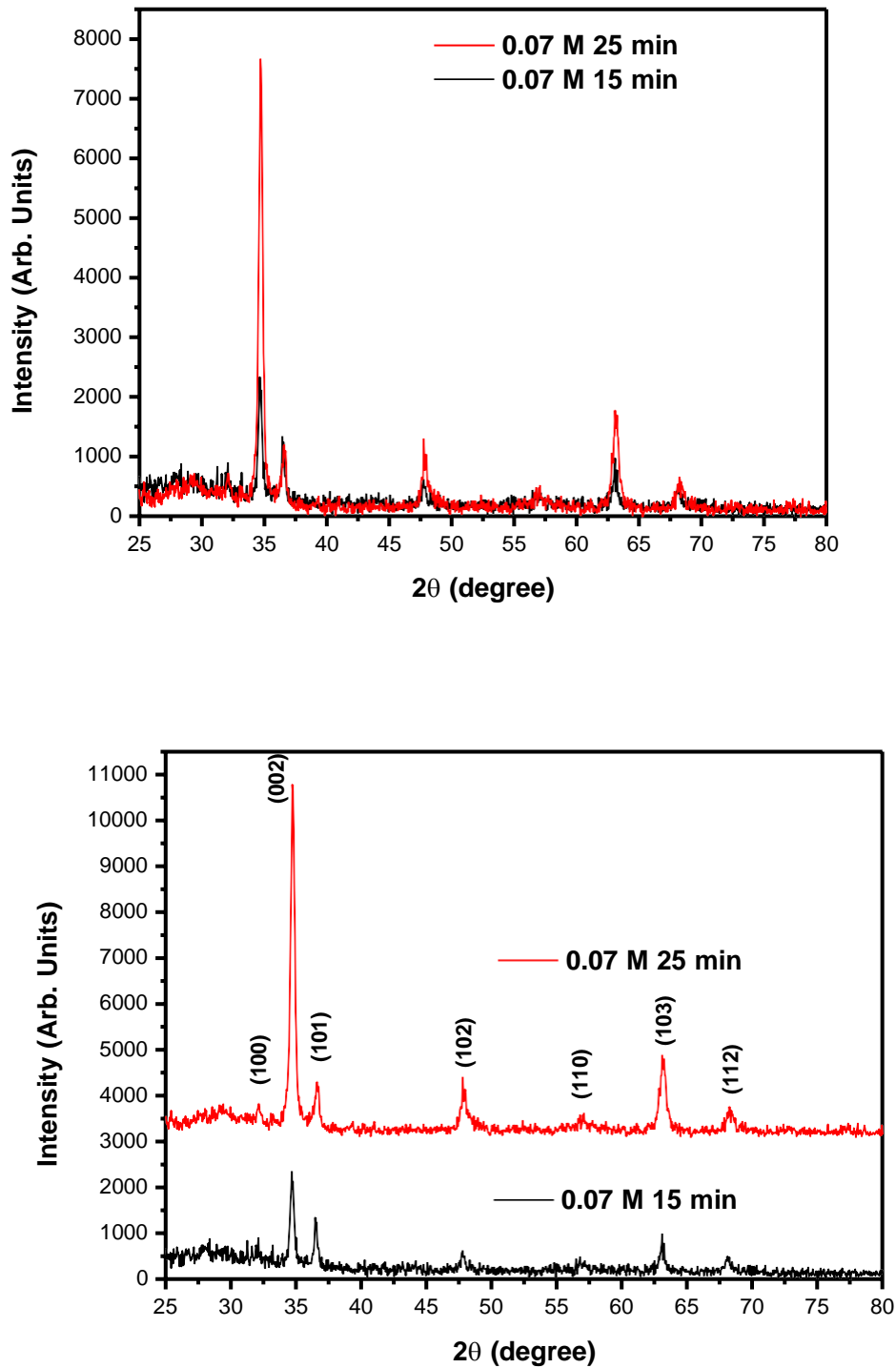


Figure III.11. Superposition des spectres DRX des films ZnO de 0.07 M déposés pendant 15 et 25 min.

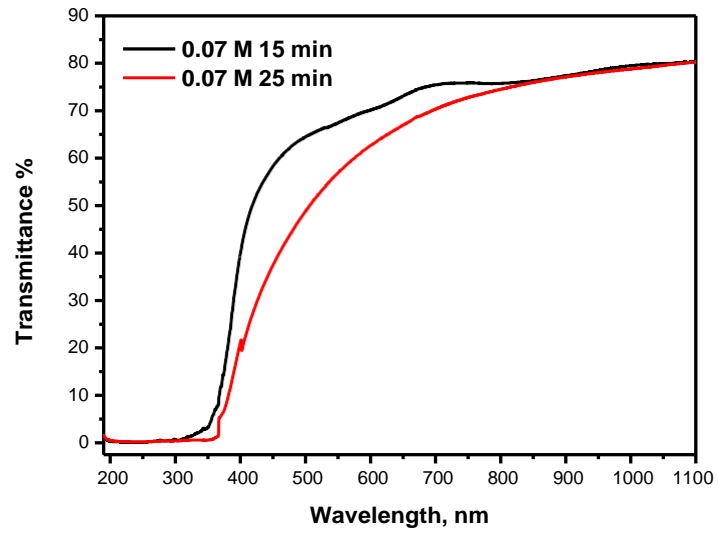


Figure III.12. Courbes de transmittance des films minces ZnO déposés avec 0.07 M et un temps de dépôt de 15 et 25 min.

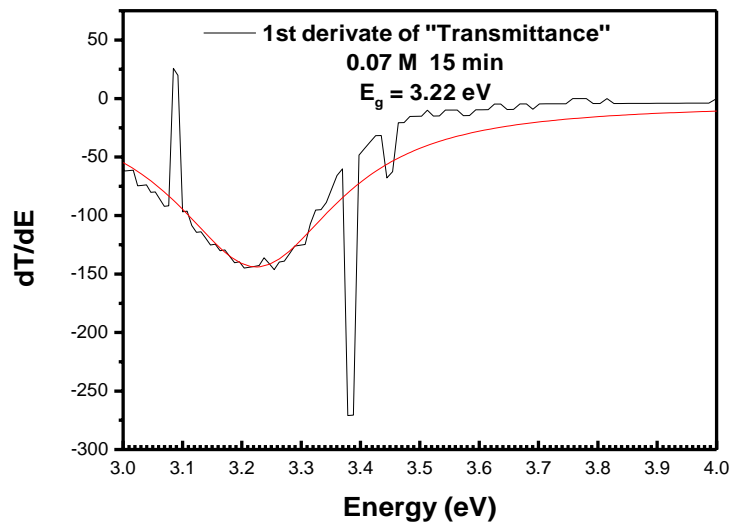


Figure. III.13. Détermination du gap optique, par la première dérivée, du film mince ZnO déposé pendant 15 min.

III.5. Dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène (BM)

Une solution diluée en polluant organique de bleu de méthylène (BM) de concentration initiale ($2 \cdot 10^{-5} M$), soit une concentration ($2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) est dégradée par les films de photo-catalyseurs ZnO pur et dopés par l'argent sous irradiation UV. Un prélèvement de chaque solution sera analysé par spectroscopie UV-Visible en mode absorbance, pour la longueur d'onde $\lambda = 664 \text{ nm}$ pour le BM.

III.5.1. Cinétique de la dégradation photo-catalytique

La cinétique de dégradation du MB a été analysée en outre pour révéler la vitesse de réaction des échantillons sur la base des résultats ci-dessus. Les données ont été ajustées par une équation cinétique du premier ordre (Équation III.4), un modèle couramment utilisé pour décrire la dégradation des polluants organiques [17, 18] :

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

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

La variation de $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ en fonction du temps est une droite. La pente de cette régression linéaire donne la constante de vitesse premier ordre **k**.

III.5.1.1. Evolution du spectre UV-Visible en fonction du temps d'irradiation - Effet du surfactant

Un volume adéquat d'une solution de bleu de méthylène de concentration de $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ a été soumis à l'irradiation par les rayons UV. Le temps de traitement est 30 minutes. L'évolution des spectres d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène (BM) en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en présence des catalyseurs de 0.05 M et différents taux de surfactants est représentée sur la figure (III. 16).

On remarque que l'intensité du pic autour de (664) nm et le taux d'absorption correspondant à ce pic est de 1.1 caractérisant le bleu de méthylène diminués (en le mettant dans l'obscurité, spectres non reporté) et sous UV avec une augmentation du temps d'irradiation. L'efficacité du processus photo catalytique de dégradation est due à la fois à la nature des charges de surface portées par ZnO, à l'état ionique des molécules de colorants et à l'adsorption du colorant qui est le bleu de méthylène.

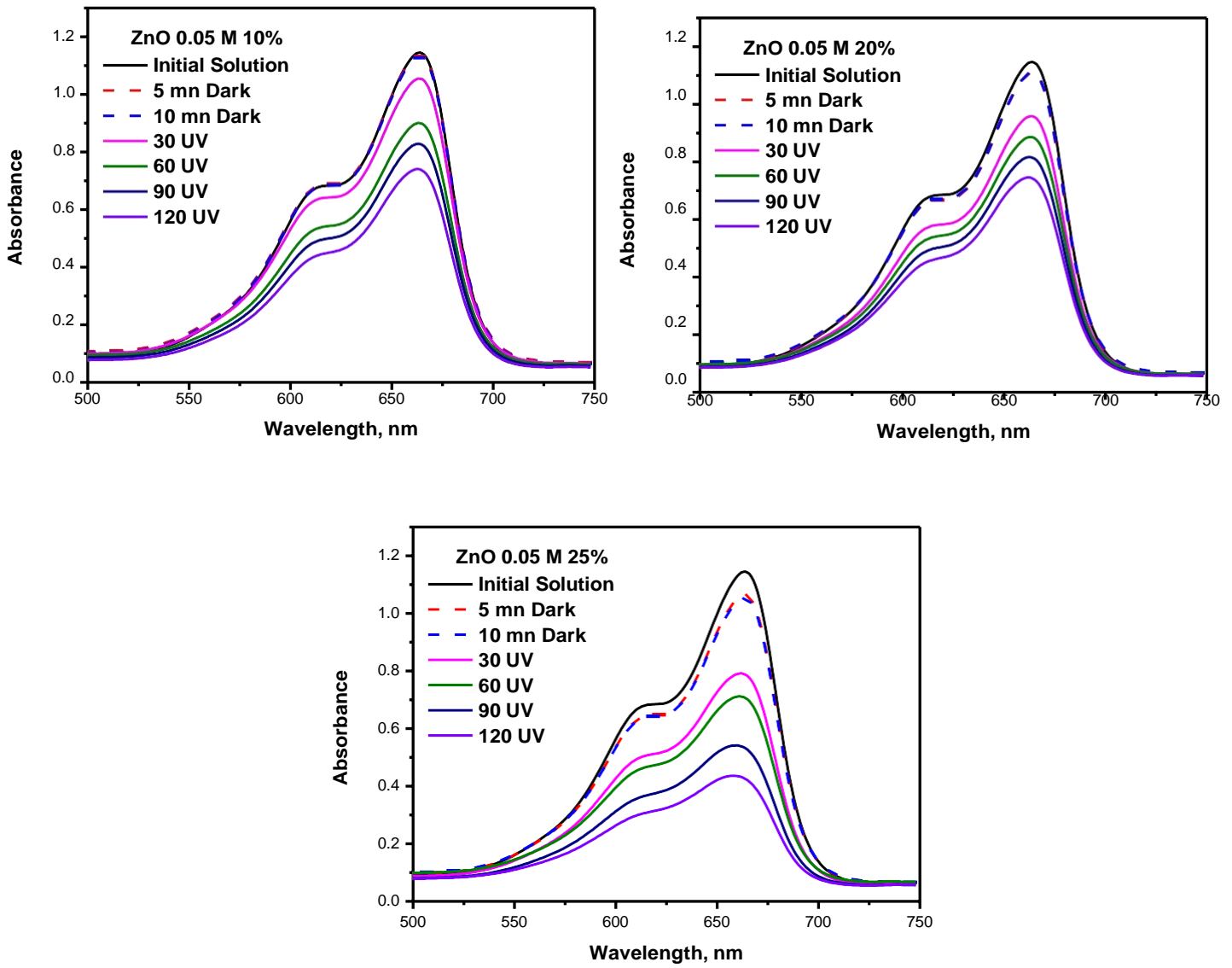


Figure III. 13. Evolution des spectres d'absorption UV-Visible du BM en fonction du temps d'irradiation par UV des couches de molarité 0.05 M (10, 20 et 25%).

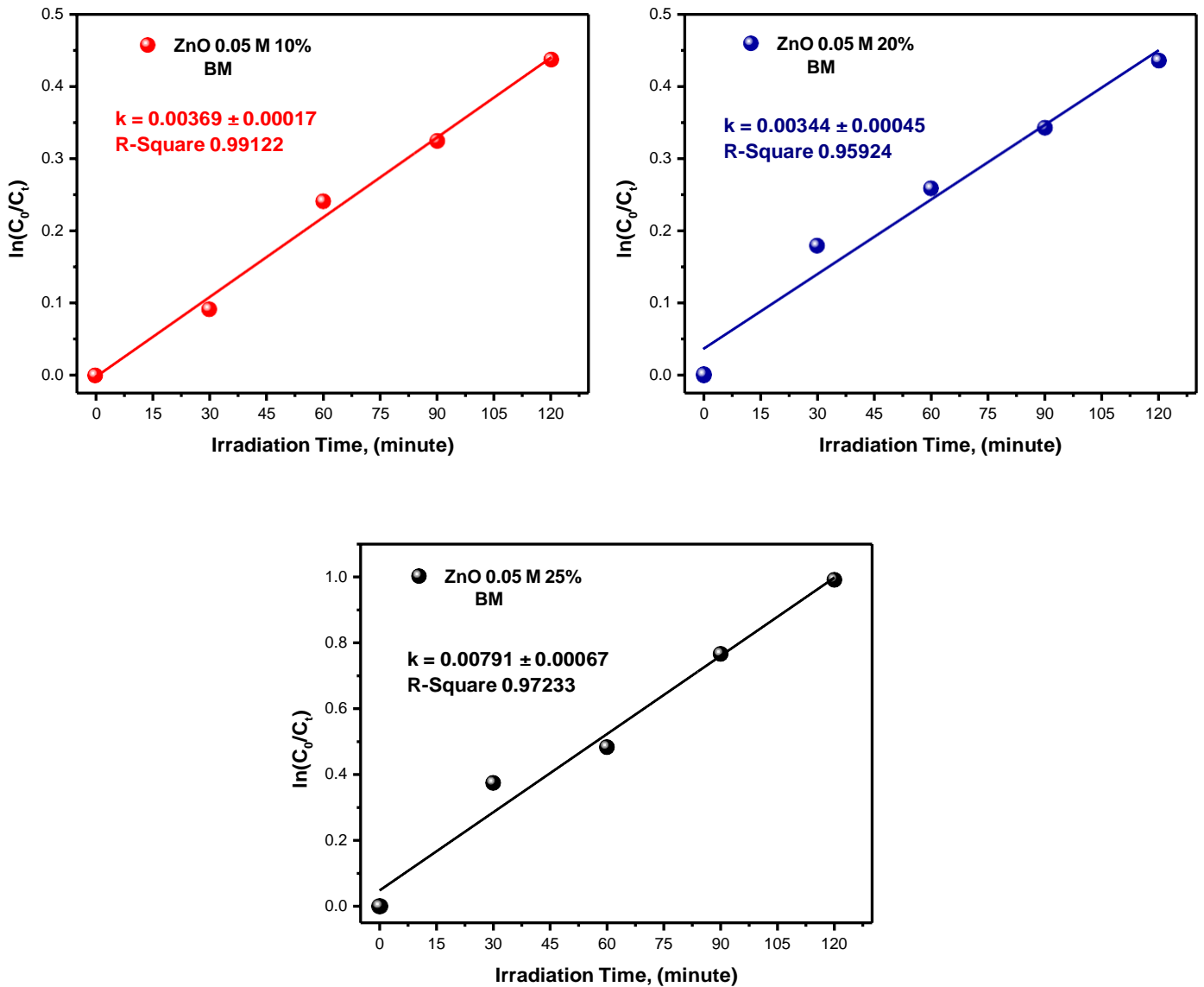


Figure III. 14. Tracés de $\ln (C_0/C)$ en fonction du temps d’irradiation en présence des couches de molarité 0.05 M (10, 20 et 25%). C_0 est la concentration initiale du BM et C est la concentration après irradiation en minute.

La photo catalyse de ZnO a été réalisée entre l'intervalle 500 nm-750 nm : nous observons une diminution du bleu méthylène suivie par le ZnO contenant : 25% ensuite 20% et en dernière efficacité 10% du surfactant.

Pour comprendre la cinétique de la réaction de la dégradation du colorant choisi, le modèle de premier ordre (équation III.4) est généralement retrouvé pour de faibles concentrations initiales en polluant. La figure (III.14) montre la cinétique de la réaction de dégradation du colorant bleu de méthylène avec plusieurs films de l'oxyde ZnO contenant un agent (10, 20 et 25%) pour améliorer l'adsorption du polluant.

Comme on peut le voir, la dégradation de notre colorant suit parfaitement une cinétique de premier ordre. Les constantes de vitesse obtenues à partir des lignes de régression de la figure (III.14) sont résumées dans le tableau (III.3) suivant :

Kapp x 10 ⁻³ (min ⁻¹)	ZnO : 0.05M (10, 20 et 5%)
3.69	1.7
3.44	0.45
7.91	0.67

Tableau III.3. Constantes de vitesse dégradation obtenues à partir du modèle de premier ordre

Sur la figure III. 15 est représentée l'évolution des spectres d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène (BM) en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en présence des catalyseurs de 0.07 M et différents taux de surfactants. On note que l'activité photocatalytique du ZnO à 0.07 M est d'autant plus efficace quand la concentration du surfactant passe de : 20% ensuite 25% et 30 % pratique pareil et en dernière position avec 10% du surfactant.

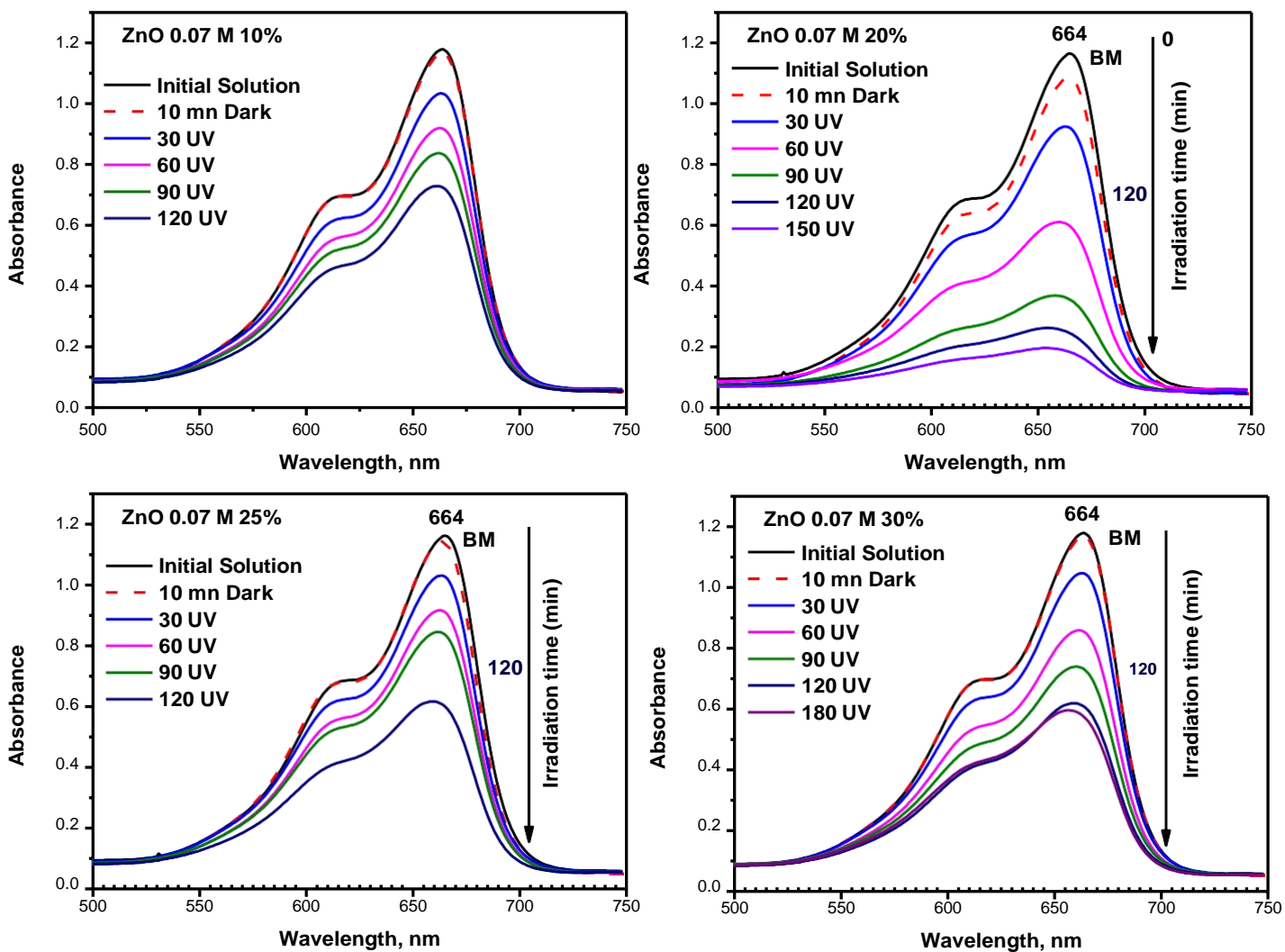


Figure III. 15. Evolution des spectres d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène (BM) en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en présence des couches de molarité 0.07 M et (10, 20, 25 et 30%).

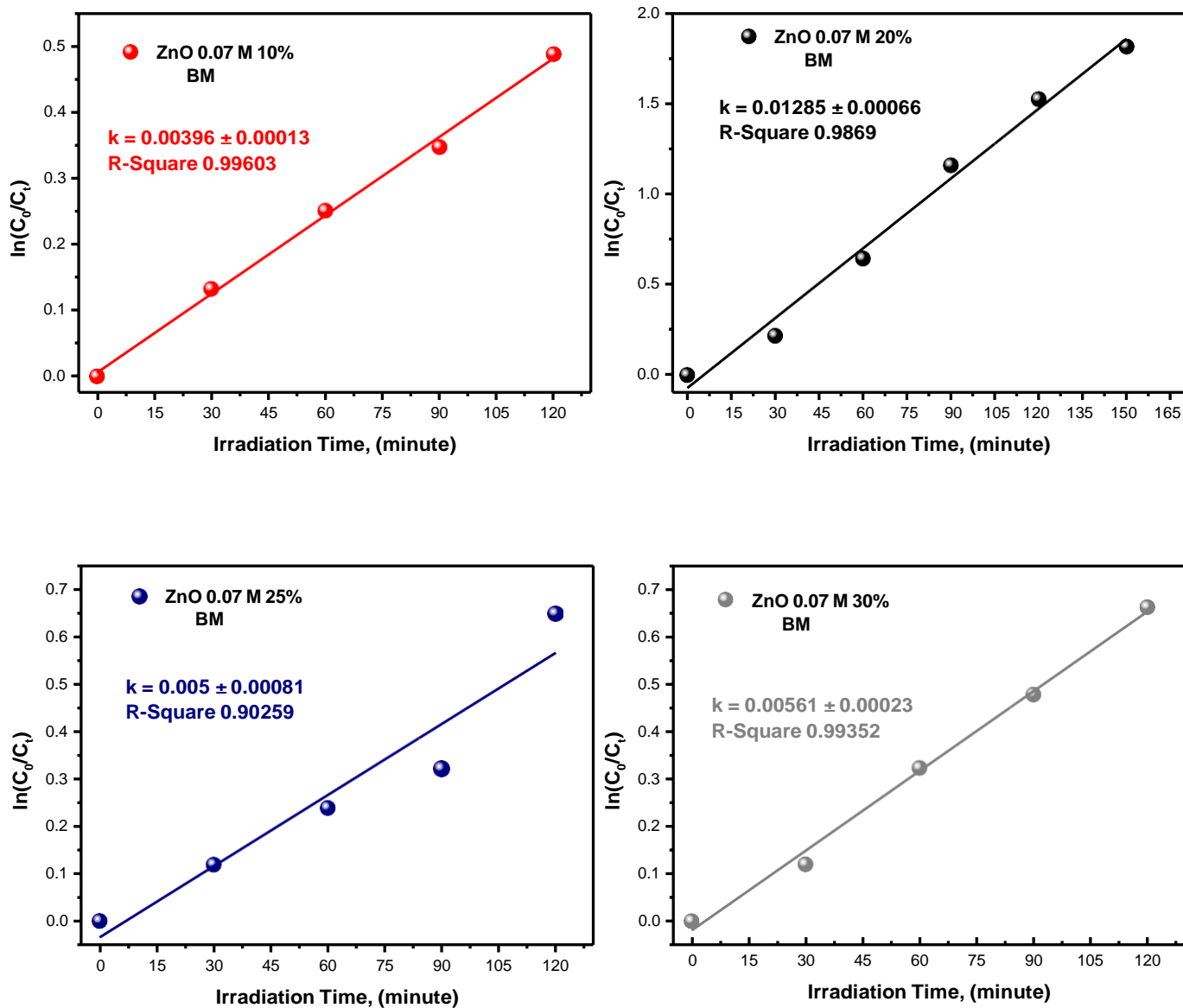


Figure III. 16. Tracés de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation en présence des couches de molarité 0.07 (10, 20, 25 et 30%). C_0 est la concentration initiale du BM et C est la concentration après irradiation en minute.

La figure (III.16) montre la cinétique de la réaction de dégradation du colorant bleu de méthylène avec plusieurs films de l'oxyde ZnO de 0.07 M contenant un agent de surface (10, 20, 25 et 30%). La dégradation du BM suit parfaitement une cinétique de premier ordre. Les constantes de vitesse obtenues à partir des lignes de régression de la figure (III.16) sont résumées dans le tableau (III.4) suivant :

Kapp x 10 ⁻³ (min ⁻¹)	ZnO : 0.07 M (10, 20, 25 et 30%)
3.96	0.13
12.85	0.66
5	0.81
5.61	0.23

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

III.5.2. 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.17). Le taux de dégradation après un temps t, (tableau III.5) est calculé d'après la formule (III.4) suivante [19] :

$$\% = \frac{c_0 - c_t}{c_0} * 100 \quad (III.10)$$

Avec :

C_0 : absorption initiale du bleu de méthylène.

: absorption à l'instant t (t=1 h à 2 et 3 h).

III.5.2.1. Application - Effet du surfactant

Les tableaux III. 5 et III. 6 regroupent les taux de dégradation du BM par les films de 0.05 M et (10, 20 et 25%) de surfactant et de 0.07 M et (10, 20, 25et 30%) de surfactant, respectivement.

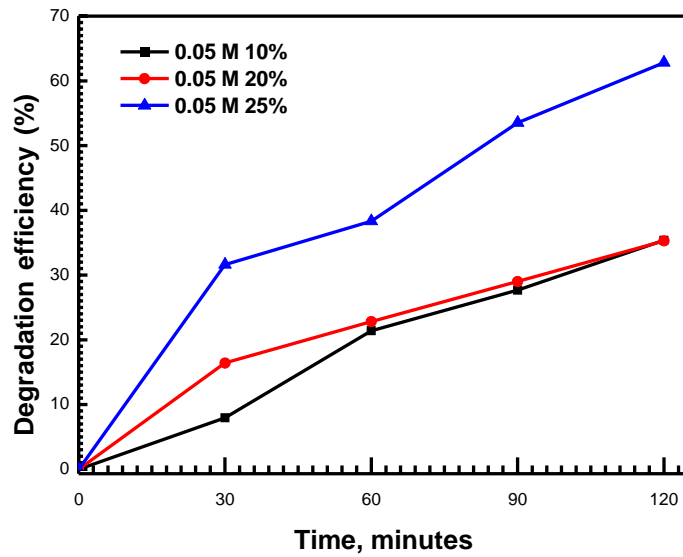


Figure III.17. Normalisation du taux de la dégradation du BM en fonction du temps d'irradiation par par ZnO de 0.05 M et (10, 20 et 25%).

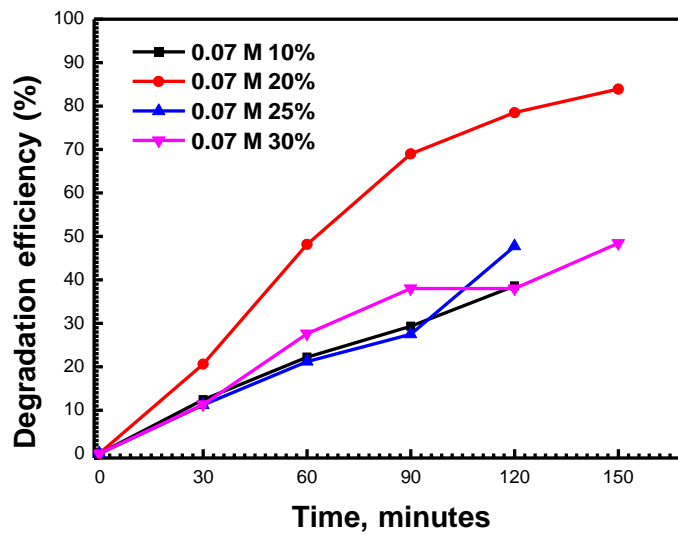


Figure III.18. Normalisation du taux de la dégradation du BM en fonction du temps d'irradiation par ZnO de 0.07 M et (10, 20, 25 et 30%).

Minutes	T (%) 0.05 M 10	T (%) 0.05 M 20	T(%) 0.05 M 25
30	7.95	16.42	31.62
60	21.4	22.8	38.34
90	27.66	29	53.54
120	35.38	35.28	62.83

Tableaux III.5 Constantes de vitesse dégradation obtenues à partir du modèle de premier ordre du BM sous UV des films de 0.05 M

Minutes	T (%) 0.07 M 10	T (%) 0.07 M 20	T(%) 0.07 M 25	T(%) 0.07 M 30
30	12.4	20.59	11.2	11.3
60	22.18	48.15	21.19	27.62
90	29.31	68.99	27.48	37.98
120	38.57	78.47	47.72	37.98
150	12.4	83.89		48.43

Tableaux III.6. Valeurs des taux de dégradation du BM sous UV des films de 0.07 M

III.5.1.2. Evolution du spectre UV-Visible en fonction du temps d'irradiation - Effet de la molarité

Sur la figure III. 19 est représentée l'évolution des spectres d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène (BM) en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en présence des catalyseurs de 0.05 M et 0.07 et 20% de surfactants est représentée sur la figure (III. 15). On note que l'activité photocatalytique du ZnO à 0.07 M est d'autant plus efficace quand la molarité passe de : 0.07 M ensuite 0.05 M quand le surfactant est de 20 et en dernière position avec 25% du surfactant et 0.05 M.

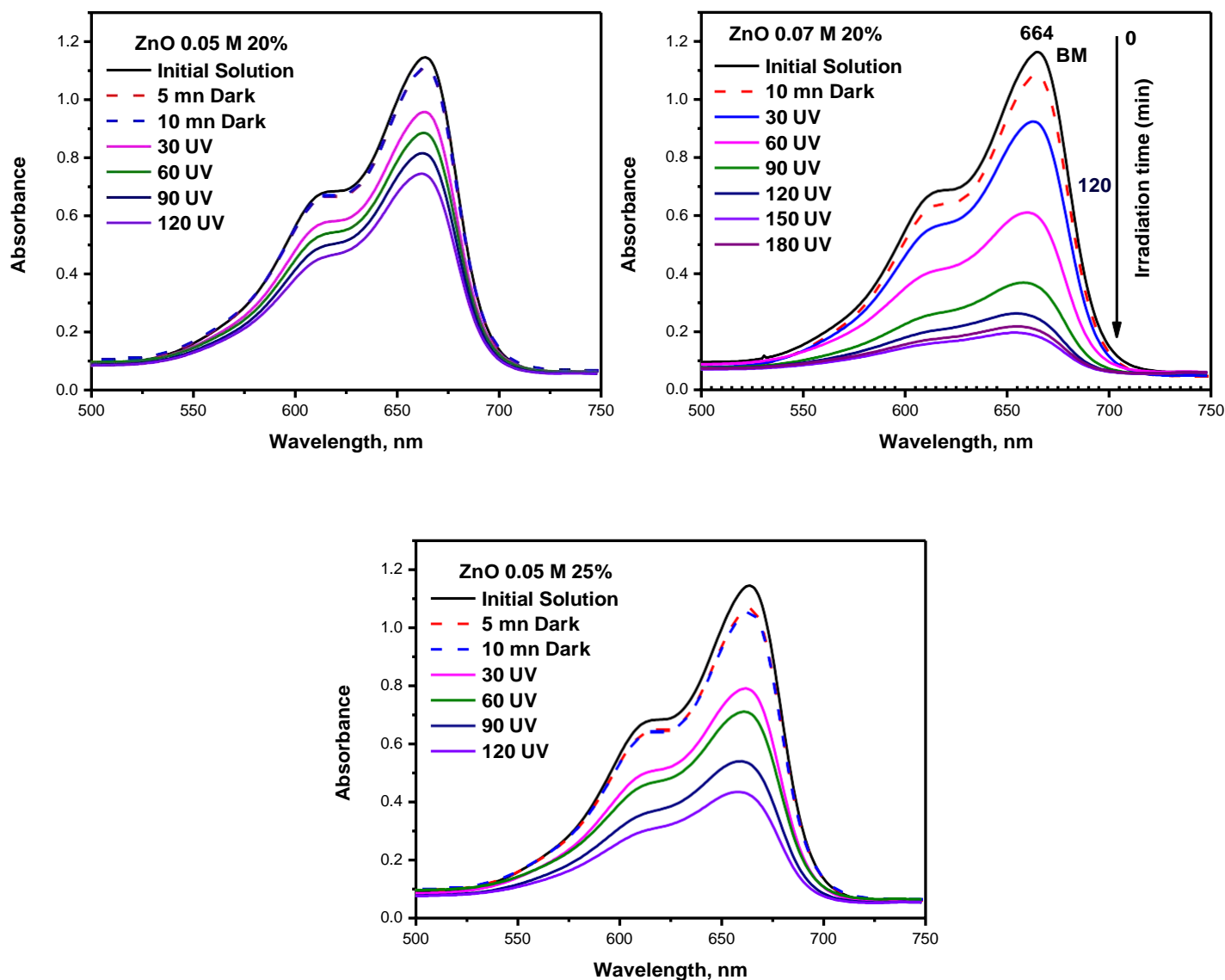


Figure III. 19. Evolution des spectres d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène (BM) en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en présence des films de molarité 0.05 M et 0.07 M et 20% ainsi que le film de 0.05 M et 25%.

III.5.2.2. Application - Effet de la molarité

Les constantes de vitesse obtenues sont résumées dans le tableau (III.7) suivant :

Kapp x 10 ⁻³ (min ⁻¹)	ZnO : 0.05M et 0.07 M (20%)
3.44	0.45
12.85	0.66

Tableaux III.7. Constantes de vitesse dégradation obtenues à partir du modèle de premier ordre du BM sous UV des films de 0.05 M et 0.07 M à 20%

Minutes	T (%) 0.05 M 10	T (%) 0.05 M 20	T(%) 0.05 M 25
30	7.95	16.42	31.62
60	21.4	22.8	38.34
90	27.66	29	53.54
120	35.38	35.28	62.83

Tableaux III.8. Valeurs des taux de dégradation du BM sous UV des films de 0.05 M

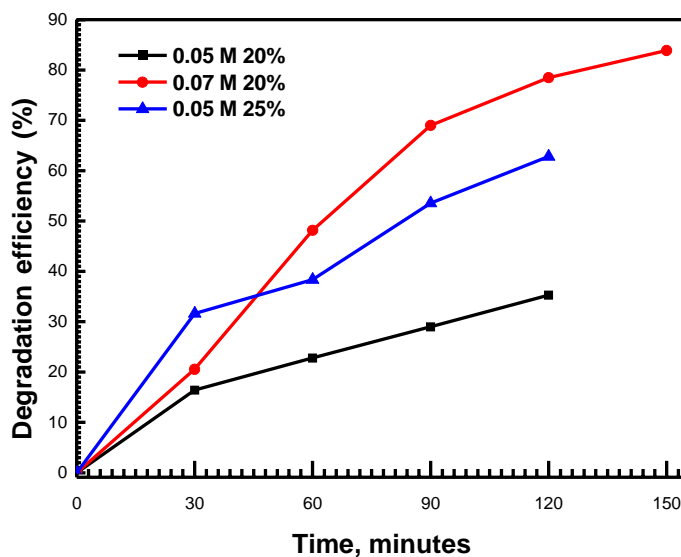


Figure III.20. Normalisation du taux de dégradation du BM en fonction du temps d'irradiation par ZnO de 0.05 M et 0.07 M à 20% et 25%.

III.5.1.3. Evolution du spectre UV-Visible en fonction du temps d'irradiation - Effet du temps de dépôt

A partir de la figure III. 21, on observe que le temps de dépôt et l'épaisseur du catalyseur influe sur son efficacité photocatalytique. On note que le film de 15 min possède une couche tempant.

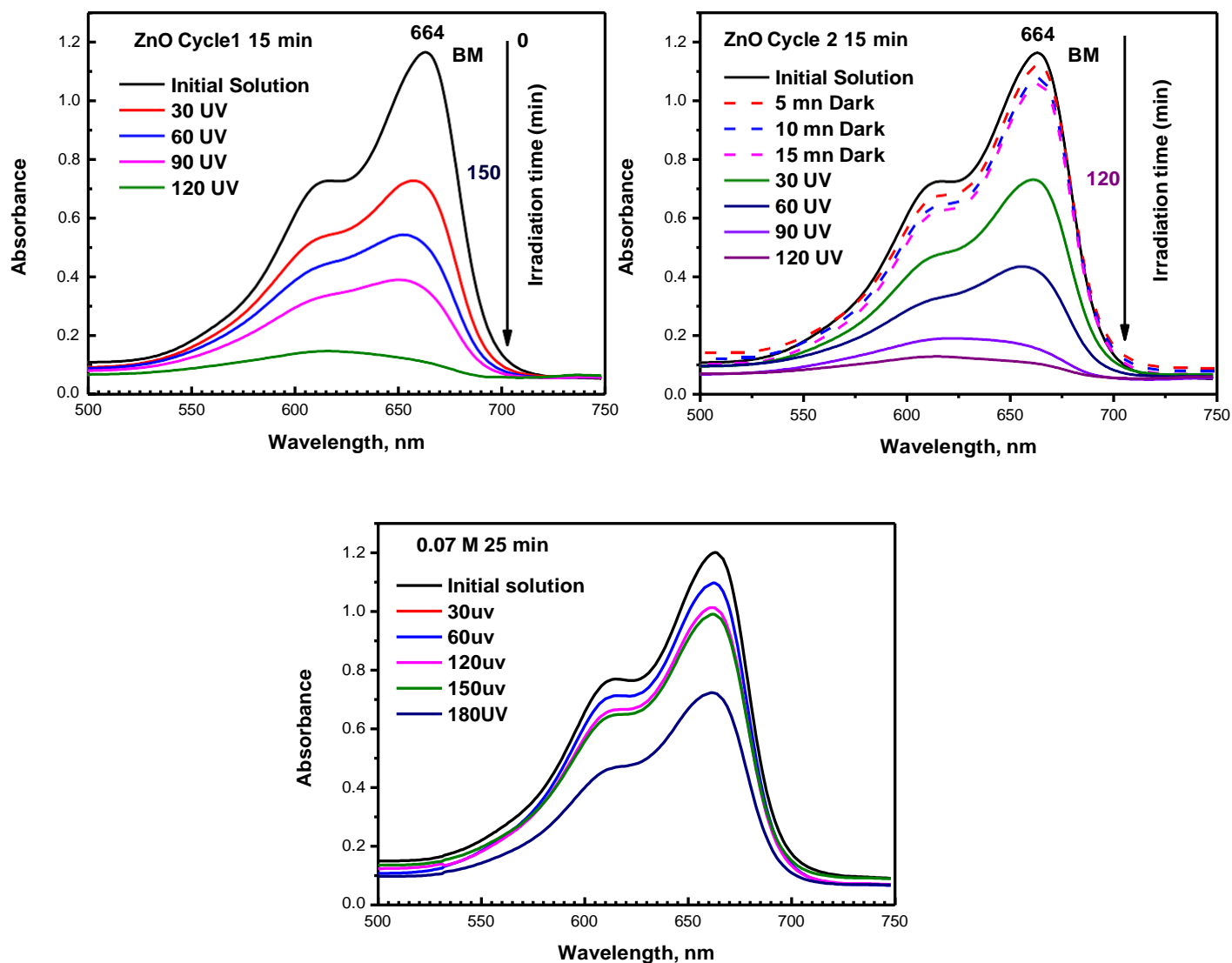


Figure III. 21. Evolution des spectres d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène (BM) en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en présence des films de molarité 0.05 M et 0.07 M et 20% ainsi que le film de 0.05 M et 25%.

Les constantes de vitesse obtenues à partir des courbes de la figure III. 22 sont résumées dans le tableau (III.7) suivant :

Kapp x 10 ⁻³ (min ⁻¹)	ZnO : 0.07 M (15 et 25 min)
26.3	2.6
1.33	0.09

Tableaux III.7. Constantes de vitesse dégradation obtenues à partir du modèle de premier ordre du BM sous UV des films de 0.07 M à 15 et 25 min de dépôt

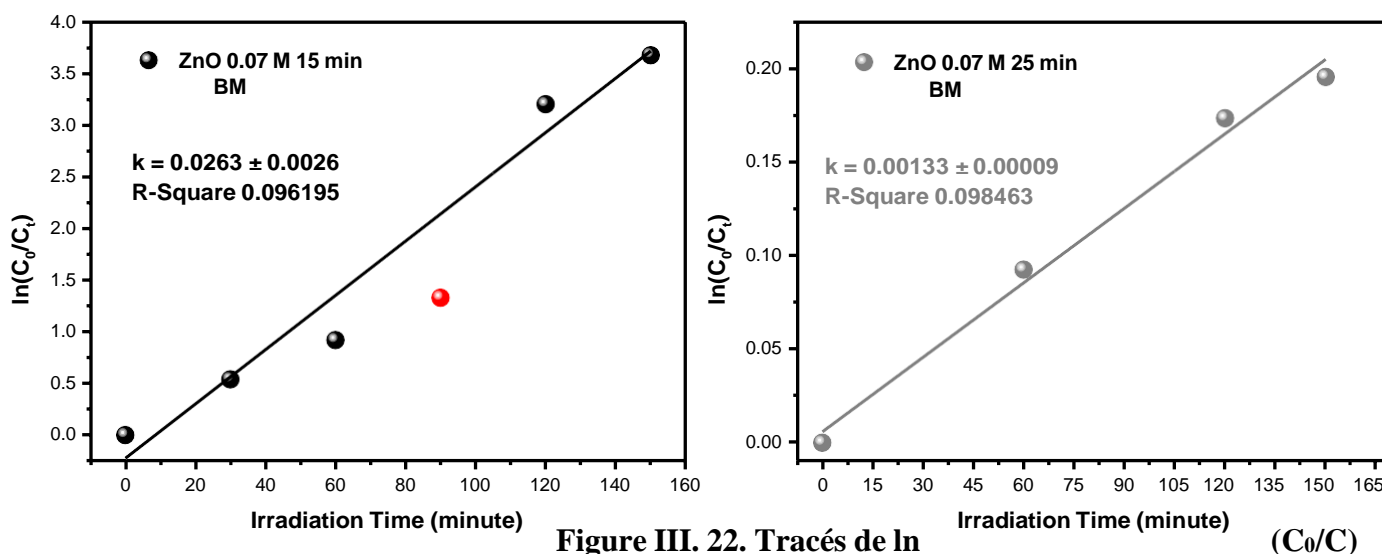


Figure III. 22. Tracés de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation en présence des films de molarité 0.07 M déposés pendant 15 et 25 minutes.

III.5.2.3. Application - Effet du temps de dépôt

Le tableau III. 8 regroupe les taux de dégradation du BM par les films de 0.07 M et (15 et 25 min) de temps de dépôt.

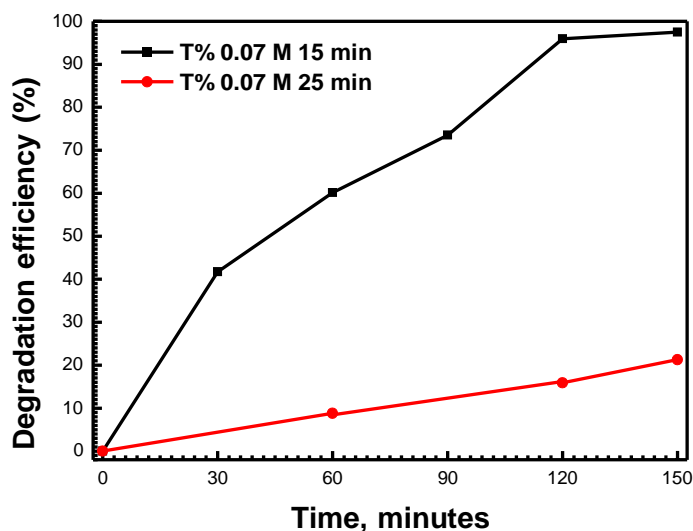


Figure III.23. Normalisation du taux de dégradation du BM en fonction du temps d’irradiation par ZnO de 0.07 M déposés pendant 15 et 25 minutes.

Minutes	T (%) 0.07 M 15 Min	T(%) 0.07 M 25 min
30	41.73	
60	60.16	8.83
90	73.53	15.92
120	95.93	21.3
150	97.47	

Tableaux III.8. Valeurs des taux de dégradation du BM sous UV des films de 0.07 M

III.5.1.3. Evolution du spectre UV-Visible en fonction du temps d’irradiation - Effet du dopage

L’évolution des spectres d’absorption UV-Visible du bleu de méthylène (BM) en fonction du temps d’irradiation avec la lumière UV en présence des catalyseurs de 0.05 M et différents taux de surfactants est représentée sur la figure (III. 24). Le dopage par Ag, en présence du surfactant a un effet inverse sur la photodégradation du BM par ZnO. Le film pur est le plus efficace parmi les films dopés par l’argent.

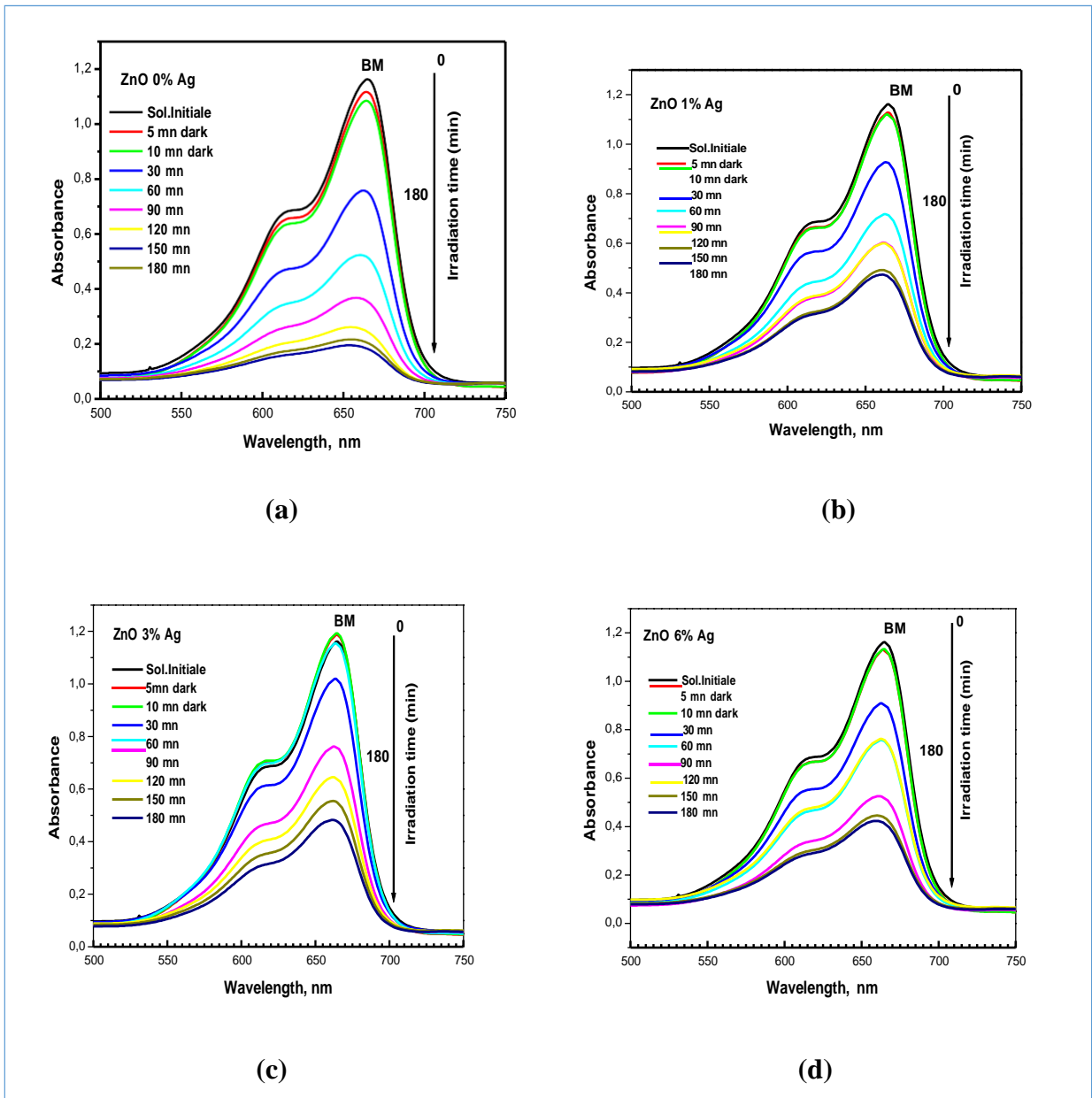


Figure III. 24. Evolution des spectres d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène (BM) en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en présence des couches de ZnO non dopée et dopée par 1 , 3 et 6% Ag .

Annexe

Name and formula

Reference code: 00-036-1451

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

Empirical formula: OZn
 Chemical formula: ZnO

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
 Space group: P63mc
 Space group number: 186

a (Å): 3.2498
 b (Å): 3.2498
 c (Å): 5.2066
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 120.0000

Volume of cell (10⁶ pm³): 47.62
 Z: 2.00

RIR:

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Mineral
 Alloy, metal or intermetallic
 Corrosion
 Common Phase
 Educational pattern
 Forensic
 NBS pattern
 Pharmaceutical
 Pigment/Dye
 Star (S)

Quality:

Comments

Color: Colorless

General comments: The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2).

Sample source: The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, Pennsylvania, USA.

Optical data: B=2.013, Q=2.029, Sign=+

Polymorphism: A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4).

Additional pattern: To replace 5-664 (5).

Temperature: The approximate temperature of data collection was 26 C.

Powder data (additional reference): References to other early patterns may be found in reference (5).

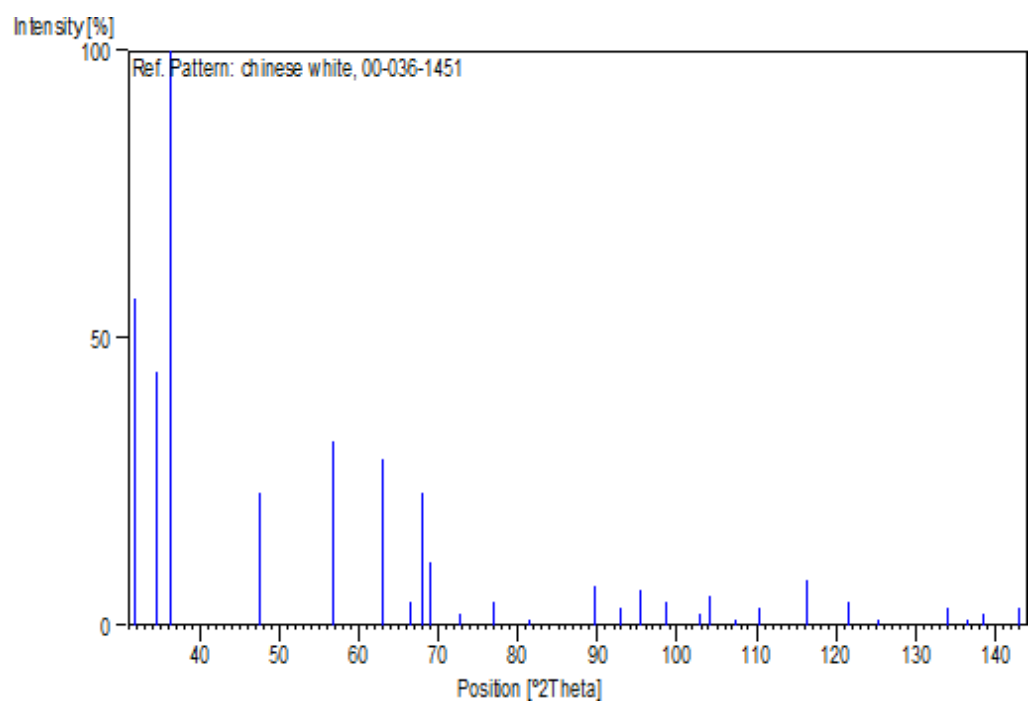
References

Primary reference: McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettliger, L., Hubbard, C., *Powder Diffraction*, **1**, 76, (1986)
 Structure: 1. Bragg, W., *Philos. Mag.*, **39**, 647, (1920)
 Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*, **I**, 504
 Polymorphism: 3. Bates, C., White, W., Roy, R., *Science*, **137**, 993, (1962)
 Additional pattern: 5. Swanson, H., Fuyat, R., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539*, **2**, 25, (1953)

Peak list

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

Stick Pattern





People's Democratic Republic of Algeria
Ministry of Higher Education and Scientific Research
Abbes LAGHROUR University, Khenchela



1st International Conference on Materials Sciences and
Technology (MatScience-2022), Dec, 13-15th, 2022

Certificate of Participation

This is to certify that the work entitled:

Structural , optical and photocatalytic properties of ZnO thin films

was presented as an *Poster Presentation on Physical Mode*

By: Moussa Nadjat

Co-authors: Zahra Moussa and Sabrina Iaiche

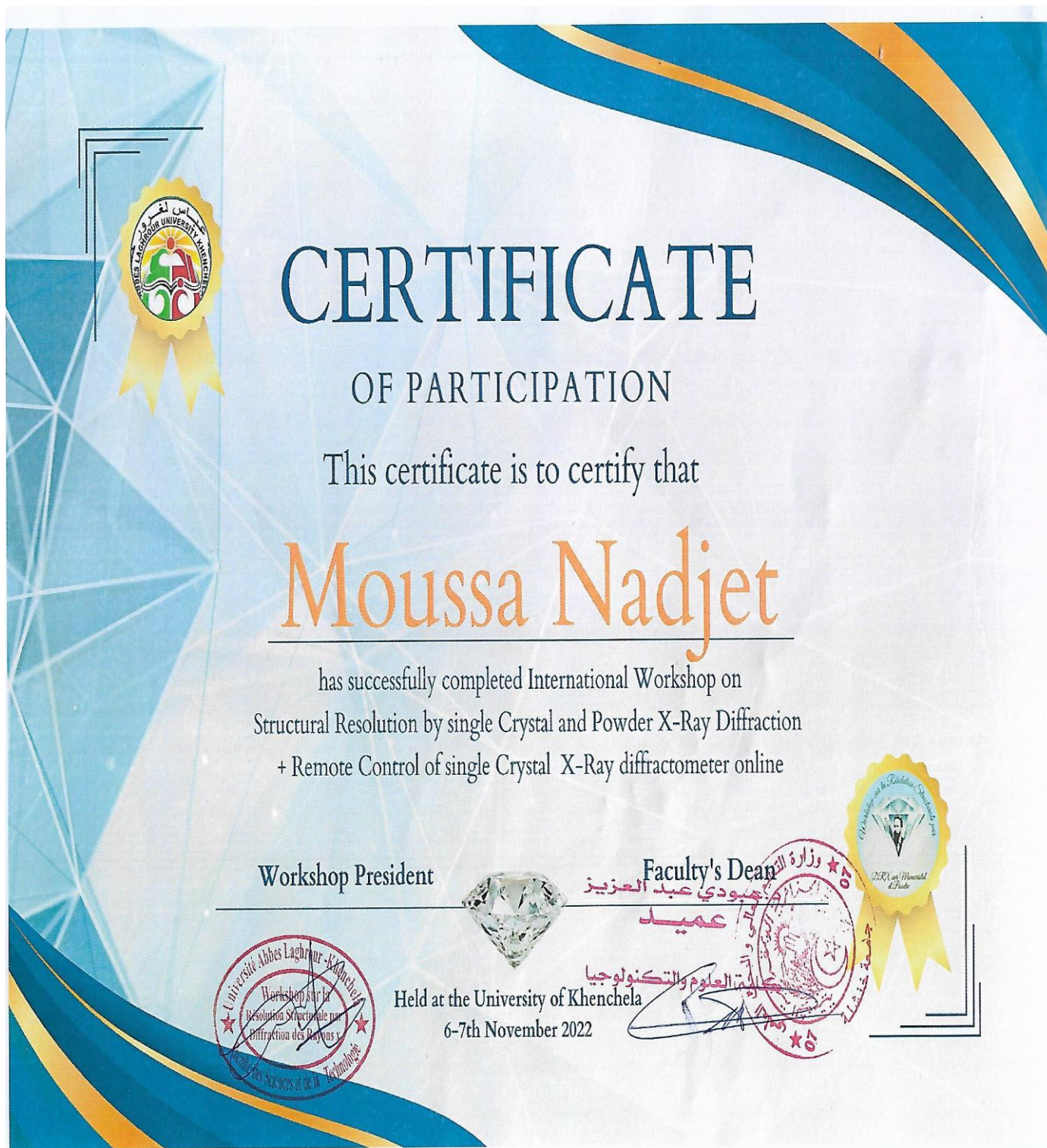


Scientific Committee Chair

Dr. HEZIL Nadjat

Conference General Chair

Pr. FELLAH Mamoun



Index des références bibliographiques :

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] A. Singh, D. Kumar, P. K. Khanna, B. C. Joshi and M. Kumar, *Applied Surface Science*, 258 (2011) 1881.
- [5] C. Wang, D. Xu, X. Xiao, Y. Zhang and D. Zhang, *J. Matter Sci.* 42 (2007) 9795.
- [6] P. Kumar, A. Singh, D.Pathak, L. Hromadko, T. Wagner, "Structural and optical properties of sol-gel processed ZnCdMgO nanostructured films as transparent conductor", *Advanced Materials Letter*, 5(10) (2014) 587-592, DOI : 10.5185/amlett.2014.6586.
- [7] E. Mollwo, in Landoldt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwiss. u. Technik. Neue Serie, edited by O. Madelung, M. Schulz, and H. Weiss (Springer, Berlin, 1982), p. 35.
- [8] S. Iaiche and A. Djelloul, ZnO/ZnAl₂O₄ Nanocomposite Films Studied by X-Ray Diffraction, FTIR, and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, *J. Spectr.* (2015).
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.

- [12] S-F. Wang, G-Z. Sun, L-M. Fang, L. Lei, X. Xiang & X-T. Zu, A comparative study of ZnAl₂O₄ nanoparticles synthesized from different aluminum salts for use as fluorescence materials, *Scie. Rep.* 5:12849 (2015).
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] S. Dong, L. Cui, W. Zhang, L. Xia, S. Zhou, C. K. Russell, M. Fand, J. Feng, J. Sun, ‘‘Double-shelled ZnSnO₃ hollow cubes for efficient photocatalytic degradation of antibiotic wastewater’’, *Chemical Engineering Journal*, (2019) <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123279>.
- [18] Talinungsang, D. Upadhaya, P. Kumar, D. Dhar Purkayastha, ‘‘Superhydrophilicity of photocatalytic ZnO/SnO₂ heterostructure for self-cleaning applications’’, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, (2019) <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05127-8>.
- [19] C. Hannan, C. Mahi « Photo dégradation catalytique d’un colorant cationique » .Mémoire de master, Université Mostaganem, 2019, page 23.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de mémoire a porté d'une part sur l'élaboration par «spray pyrolyse pneumatique» des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO), disponible au «Laboratoire de Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques» (LASPI²A) de l'Université de Khenchela.

Ce mémoire est basé sur l'élaboration des films minces de ZnO non dopé après modifications des paramètres spécifiques : la molarité, l'effet de surfactant, l'effet du temps de dépôt et aussi d'autres dopés par différents pourcentages d'argent (1, 3 et 6%). Les couches élaborées ont été déposées sur des substrats en verre à partir des solutions d'acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et d' $[\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ à une température de substrat de 550°C pendant 15 minutes. Ces couches ont fait l'objectif d'une caractérisation microstructurale, optique et photocatalytique.

Les films ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), (FTIR) et par spectrophotométrie UV-Visible. Ces films ont été appliqués pour la dégradation du bleu de méthylène (BM) en solution diluée en polluants. Les principaux résultats obtenus sont tel que :

Effet de dopage : la DRX a montré que les films déposés sont polycristallin avec une structure hexagonale de type Wurtzite, et présentent une orientation préférentielle selon le plan (002) le long de l'axe *c*. Les films de ZnO ne comportent aucune impureté ou seconde phase. On observe la présence du ZnO pur et l'insertion de l'Ag dans la matrice ZnO. Une faible détérioration de la cristallinité de l'oxyde est notée après le dopage à 3% Ag. Le film ZnO est transparent dans la région visible (400-800 nm) et le proche infra-rouge (800-1100 nm), présentant une transmission moyenne d'environ 70 %. Les films reflètent une seule limite d'absorption renvoyant à la pureté des oxydes déposés. A partir des résultats de la photocalyse, le dopage par Ag, a un effet inverse sur la photodégradation du BM. Le film pur est le plus efficace parmi les films dopés par l'argent, dû à la présence du surfactant.

Effet de la molarité : la taille des cristallites ZnO des films de 0.05 et 0.07 M, diminue quand la molarité passe de 0.05 à 0.07, allant de 33 nm à 28 nm, respectivement, néanmoins la taille est nanométriques pour les deux cas. L'augmentation de la concentration améliore la qualité cristalline de ZnO La spectroscopie UV-visible nous a permis de détecter un décalage vers les faibles longueurs d'ondes quand la molarité diminue de 0.07 à 0.05 M. Cela peut être dû à des

Changements dans leurs morphologies, la taille des cristallites (réduction qui engendre une diminution d' E_g) des particules et les microstructures de surface. Tous les films ZnO sont transparents dans les régions visible (400-800 nm) et le proche infra-rouge (800-1100 nm) présentant une transmission moyenne d'environ 70 à 75 %.

On note donc que l'activité photocatalytique du ZnO est d'autant plus efficace quand la molarité passe de : 0.07 M ensuite 0.05 M quand le surfactant est de 20% et en dernière position avec 25% du surfactant et 0.05 M.

Effet de surfactant : la DRX des couches élaborées par 0.05 M est deux concentrations de surfactant 20 et 25%, montre que le l'ajout de l'agent de surface améliore la cristallinité de l'oxyde de zinc par l'augmentation de l'intensité du pic (002). Un décalage vers les grandes longueurs d'ondes du seuil d'absorption des films ZnO est noté quand la concentration du surfactant a été élevée de 20 à 25%. Avec la molarité de 0.07 M et 30% d'agent, l'état cristallin de ZnO se détériore comparativement aux films contenant 10 et 20%. La fenêtre de concentration du surfactant entre 10, 20 et 30% n'entraîne pas une variation sur la transparence des films ; ce qui peut être due à leurs épaisseurs relatives pas autant que sur les shifts vers le rouge des limites d'absorption.

En présence des catalyseurs de 0.05 M une diminution de la concentration du BM par ZnO contenant : 25% ensuite 20% et en dernière efficacité 10% du surfactant. En présence des catalyseurs de 0.07 M l'activité photocatalytique du ZnO est d'autant plus efficace quand la concentration du surfactant passe de : 20% ensuite 25% et 30 % et en dernière position avec 10% du surfactant.

Effet de temps de dépôt : l'analyse DRX des films déposés pendant différents temps (15 et 25 mn de 0.07M) démontre que l'augmentation du temps de dépôt engendre une augmentation de l'intensité des pics donc l'augmentation de l'épaisseur et la tailles des grains. Avec une énergie du gap optique, estimée à 3.22 eV du film relatif à 15 min. on observe que le temps de dépôt et l'épaisseur du catalyseur influe sur son efficacité photocatalytique. On note que le film de 15 min possède une couche tempant avec un taux de dégradation de BM égale 95.93% pour la couche de 15 min comparativement au taux de dégradation pour la couche de 25 min égale à 21.3% pendant 120 pour les deux couches.



Conclusion générale

Le travail réalisé dans ce mémoire a montré que les couches minces de ZnO élaborées par voie de spray pyrolyse sont de bonne qualité cristalline et possèdent des caractéristiques physiques très proches à celles rapportées dans la littérature. L'étude effectuée a permis de mettre en évidence la possibilité de modifier les propriétés des couches minces de l'oxyde de zinc en y insérant un dopant ou l'ajout d'un agent de surface, aussi le contrôle du temps de dépôt et la molarité des précurseurs a déposées.

Résumé

Development of ZnO functional metal oxide : Synthesis, characterization and application

Abstract:

This manuscript focused on the one hand on the development by "pneumatic pyrolysis spray" of thin layers of zinc oxide (ZnO), it is based on the development of thin films of undoped ZnO after modifications of the specific parameters: molarity, surfactant effect, deposition time effect and also others boosted by different percentages of silver (1, 3 and 6%). The elaborate films were deposited on glass substrates from solutions of zinc acetate dihydrate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and silver nitrate [$\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] at a substrate temperature of 550°C for 15 minutes. These layers made the objective of a microstructural, optical and photocatalytic characterization.

The XRD demonstrated that the deposited ZnO film is polycrystalline with a hexagonal structure of the wurtzite type, and has an orientation according to the (002) plane. The ZnO film does not contain any impurity or second phase with slight deterioration of oxide crystallinity after doping with 3% Ag. The ZnO film is transparent in the visible region (400-800 nm) and the near infrared (800-1100 nm), exhibiting an average transmission of about 70%. Ag doping has an inverse effect on the photodégradation of the BM by ZnO. The pure film is the most effective among the silver-doped films, due to the presence of the surfactant. By concluding the effect of deposition time: The XRD analysis of the films deposited during different times (15 and 25 min of 0.07M), we present that the increase in the deposition time generates an increase in the intensity of the peaks therefore the increase in the thickness and the size of the grains. With an energy of the optical gap estimated at 3.22 eV of the relative film at 15 min. The deposition time and the thickness of the catalyst influences its photocatalytic efficiency. It is noted that the 15 min film has a degradation rate of BM equal to 96% towards a degradation rate for the 25 min film equal to 21% for 120 min for the two films.

Key words: ZnO thin films, photocatalysis, spray pyrolysis, molarity, DRX. methylene blue.

تطوير أكسيد المعادن الوظيفي ZnO: التوليف والتوصيف والتطبيق

الملخص:

ركز عمل هذه المذكرة ، من ناحية على تطوير للطبقات الرقيقة من اوكسيد الزنك المحضرة عن طريق الانحلال الحراري الهوائي غير المطلي بعد تعديلات على معاملات محددة : المولارية ، تأثير الفاعل بالسطح ، تأثير وقت الترسيب. واخرى مدعومة بنسب مختلفة من الفضة (1 و 3 و 6%). تترسبت الطبقات المعقدة على ركائز زجاجية معدة من محاليل ثنائي هيدرات أسيتات الزنك و نترات الفضة ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) ($AgNO_3 \cdot 3H_2O$) عند درجة حرارة 550 درجة مئوية لمدة 15 دقيقة .

اظهرالDRX ان اغشية افلام الZnO متعددة البلورات مع بنية سداسية من نوع Wurtzite واتجاه وفقا للمستوى (002) . لا تحتوي اغشية افلام الZnO على شوائب الAg او مراحل ثانية , مع تدهور بسيط في بلورة الاكسيد بعد اضافة 3 % من المنشطات افلامZnOشفافة في المنطقة المرئية (400-800 نانومتر) وقریب من الاشعة تحت الحمراء (800-1100 نانومتر), بمتوسط شفافية حوالي 70%. اضافة ال Ag له تأثير عكسي على التحلل الضوئي للBM, الفيلم النقي هو الاكثر كفاءة من الافلام المغطاة بالفضة , بسبب وجود الاداة الخافضة للتوتر السطحي.

حجم البلورات للأغشية 0.05 و 0.07 م ينخفض من 33 إلى 28 نانومتر ، على التوالي. زيادة تركيز الزنك يحسن تبلور أكسيد الزنك , ويقلل من طاقة الفجوة الضوئية. النفاذية 70-75%. يكون نشاط التحفيز الضوئي أكثر فاعلية عندما تكون المولارية اعلى (من 0.05 الى 0.07 عندما يكون الفاعل بالسطح 20%).

كفاءة التحفيز الضوئي من اجل المولارية 0.05M, افضل من اجل خافض للتوتر السطحي 25 و 20 و 10% على التوالي ومن اجل المولارية 0.07M, نشاط التحفيز الضوئي افضل لخافض التوتر السطحي 20 ، 25 ، 30 و 10% على التوالي .

في الختام ادت الافلام المودعة لمدة لمدة (15 و 25 دقيقة بمعدل 0.07 م) إلى تكثيف النمو بعد (002) مع زمن الترسيب لمدة 15 دقيقة 3.22 فولت~. يؤثر وقت الترسيب وسمك المحفز على كفاءة التحفيز الضوئي . يحتوي الفيلم الذي تبلغ مدته 15 دقيقة على طبقة مؤثرة . معدلات تحلل في BM للأغشية المودعة لمدة 15 و 25 دقيقة هي 96% و 21% على التوالي ساعتين من تفاعل التحلل الضوئي.

الكلمات المفتاحية : طبقات ZnO الرقيقة ، التحفيز الضوئي ، الرش بالموجات فوق الصوتية ، XRD ، الميثيلين الأزرق BM .

Développement d'oxyde métallique fonctionnel ZnO : Synthèse, caractérisation et application

Résumé :

Ce travail de mémoire a porté d'une part sur l'élaboration par spray pyrolyse pneumatique des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO), il est basé sur l'élaboration des films minces de ZnO non dopé après modifications des paramètres spécifiques : la molarité, l'effet de surfactant, l'effet du temps de dépôt et aussi d'autres dopés par différents pourcentages d'argent (1, 3 et 6%). Les couches élaborées ont été déposées sur des substrats en verre à partir des solutions d'acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et de nitrate d'argent [$\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] à une température de substrat de 550°C pendant 15 minutes. Ces couches ont fait l'objet d'une caractérisation microstructurale, optique et photocatalytique.

La DRX a montré que les films de ZnO déposés sont polycristallin avec une structure hexagonale de type Wurtzite et une orientation selon le plan (002). Les films de ZnO ne comportent aucune impureté ou seconde phase avec une faible détérioration de la cristallinité de l'oxyde après le dopage à 3% Ag. Le film ZnO est transparent dans la région visible (400-800 nm) et le proche infra-rouge (800-1100 nm), présentant une transmission moyenne d'environ 70%. Le dopage par Ag a un effet inverse sur la photodégradation du BM. Le film pur est le plus efficace parmi les films dopés par l'argent, due à la présence du surfactant.

La taille des cristallites des films 0.05 et 0.07 M diminue de 33 à 28 nm, respectivement. L'augmentation de la concentration du zinc améliore la cristallinité de ZnO et baisse l'énergie du gap optique, la transmittance ~ 70 - 75 %. L'activité photocatalytique du ZnO est d'autant plus efficace quand la molarité est de 0.07 M que 0.05 M quand le surfactant est de 20%.

L'efficacité photocatalytique, à la dégradation du BM, des catalyseurs de 0.05 M est meilleure pour ; 25, 20 et 10% de surfactant. Les photocatalyseurs de 0.07 M une activité photocatalytique meilleure pour ; 20, 25, 30 et 10% de surfactant. Par conclure Les films déposés pendant (15 et 25 min avec 0.07 M) entraînent une intensification de la croissance suivant le (002) avec le temps de dépôt. E_g du film déposé pendant 15 min est ~ 3.22 eV. Le temps de dépôt et l'épaisseur du catalyseur influe sur son efficacité photocatalytique. Le film de 15 min possède une couche tempant. Les taux de dégradation de BM des films déposés pendant 15 et 25 min sont de 96% et 21% , respectivement en 2 heures de réaction de photodégradation.

Mot clés : Couches minces ZnO, photocatalyse, spray ultrasonique, DRX, bleu de méthylène.