

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE «Abbés LAGHROUR» DE KHENCHELA

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

Département Sciences de la matière

N° de série :.....



Mémoire de fin d'études

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

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Étude des propriétés physicochimique de
films d'oxyde métallique.

Réalisé par :

- Nessah Aouatif
- Marir Abir

Dirigé par : Dr. IAICHE Sabrina

Membres de jury :

Président Prf. Djelloul Abdelkader

Examinatrice Dr.Bnsouici Faycal

Année universitaire : 2019/2020

Dédicace

On dédie ce travail :

À mon chère père Salem et ma très chère mère Hayat pour leurs affection et amour Que dieu les garde et les protège.

À ma belle-sœur Dounia, À mes frères Fouad et Chihabe Eddine, À mon cher mari Salah Eddine pour leurs encouragements et leurs soutiens.

Et sans oublier ma deuxième famille, la famille de mon mari

À mes collègues, À mes amis

À tous les étudiants de science de la matière

À tous ceux et celles qu'on aime de près comme de loin

Et à tous ceux qui m'ont soutenu et aide, et à tous ceux qui sont Dans mon cœur...

*À tous ceux qui ont oublié le stylo et mémorisent le cœur
Nous demandons à Dieu d'en faire le phare pour chaque étudiant de la connaissance.*

Nessah Aouatif

Dédicace

Je dédie ce travail à mes chers parents qui ont consacré leur vie et leur travail à nous élever ... Mon père dit, quand tu me vois jouer, fais tes leçons pour réussir parce que les rêves doivent être épuisés pour se réaliser.

Je t'adore, mon beau père Tidjani et Fafa ma mère affectueuse .

A mes belles sœurs Zolikha, Aziza, Wassila et leurs enfants, Asma, Amani et mon élégant frère unique Salim et sa femme Karima pour leurs encouragements et leurs soutiens.

A ceux qui vivaient dans mon cœur et mes yeux ne l'ont pas vu, que Dieu vous protège de tout mal...

Et n'oubliez pas Amine mon ami qui m'a donné naissance des jours par ses conseils

À tous ceux qui ont oublié le stylo et mémorisent le cœur .Nous demandons à Dieu d'en faire le phare pour chaque étudiant de la connaissance.

Merci également à mes sœurs et mes loulous coppines pour leurs précieux soutiens et qui m'accompagnaient par la pensée.

Marir Abir

Remerciements

Avant tout, nous remercions le Bon Dieu de nous avoir donné la force, la patience et la volonté qu'il nous a donnée durant toutes ces années d'études et pour réaliser ce travail dans des meilleures circonstances et en bon état.

Le travail que nous avons l'honneur de vous présenter, a été réalisé dans le laboratoire de LHAMMA (LASPI2) du département de Sciences de la matière à l'Université «Abbes LAGHROUR» DE KHENCHÉLA. .

On tient infiniment d'abord à remercier Madame Sabrina IAICHE, Enseignante à l'Université Abbes Laghrour KHENCHÉLA, qui nous a fait l'honneur d'encadrer ce mémoire, nous a accompagnés dans la préparation de ce travail avec une grande assiduité ainsi qu'avec des qualités humaines remarquables.

On remercie tous les membres de notre jury de mémoire de Master 2,

Nous souhaite plus particulièrement remercier chaleureusement nos parents qui ont toujours assisté affectivement et moralement, ainsi que nos frères et sœurs et pour leurs soutiens tout au long de ce travail.

Nos remerciements vont également à nos collègues; à nos amis sans exception, et à tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin, par leurs conseils, leurs suggestions et par leurs encouragements à la réalisation de ce travail.

Table des matières



Table des matières

Table des matières

Introduction générale-----	1
Index des références bibliographiques -----	4

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. L'OXYDE DE ZINC -----	5
I. 2. Propriétés de l'oxyde de zinc -----	6
I. 2. 1. Propriétés Structural du ZnO -----	6
I.2.2. Les propriétés physiques et physico-chimiques de ZnO -----	7
I. 2.3. Propriétés optiques et luminescence de l'oxyde de Zinc -----	7
I. 2.3.1. Mécanisme de photoluminescence de ZnO -----	8
I. 2.3. 2. Paramètres influençant les propriétés optiques de ZnO -----	9
I.2.4. Propriétés électriques de ZnO -----	12
I. 2.5. Structure électronique de bandes de ZnO -----	12
I. 2.6. Propriétés chimiques et catalytiques de ZnO -----	13
I.2.7. Propriétés électromécaniques de ZnO -----	13
I .3. Applications de ZnO -----	14
II. Aluminate de zinc ($ZnAl_2O_4$) -----	14
II.1.1. Structure de l'aluminate de zinc -----	14
II.1.2. Inversion de structure de ($ZnAl_2O_4$) -----	16
II.2. Propriétés optoélectroniques -----	18
II. 3. Absorption optique de $ZnAl_2O_4$ -----	19
II. 4. Propriétés catalytiques de $ZnAl_2O_4$ -----	20
II.5. Applications de $ZnAl_2O_4$ -----	21
III. Mélange d'oxydes $ZnO/ZnAl_2O_4$ -----	22
IV. Photocatalyse -----	24
IV.1. Le processus de photocatalyse -----	25
IV.2. Les Applications de photo catalyse -----	28
Index des références bibliographiques -----	30

Table des matières

Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation

II. Techniques d'élaboration des couches minces -----	34
II.1. Technique du dépôt par pulvérisation chimique réactive "spray pyrolyse" -----	35
II.1.1 Principe de la technique -----	35
II.1.1.1- Pulvérisation -----	36
II.1.1.2. La pyrolyse -----	36
II.1.2 Equipement de la technique -----	37
II.1.3. PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE -----	39
II.1.3.1. Choix du substrat de dépôt -----	39
II.1.3. 2. Nettoyage des substrats -----	40
II.1.3. 3. Préparation de la solution -----	40
II.1.3.4. Conditions expérimentales -----	41
II.1.3.5. Traitement thermique -----	41
II.1.3.6. Dispositif expérimental -----	42
II.2. Technique du dépôt par pulvérisation chimique réactive " Sol-Gel "-----	43
II.2.1. Principe de la méthode Sol Gel -----	44
II.2.2. Précurseurs utilisés -----	45
II.2.3. Paramètres qui influencent la cinétique des réactions -----	45
II.2.4. Avantages de la méthode Sol-Gel -----	46
II.5 Techniques de caractérisations utilisées -----	47
II.5.1. Diffraction de rayons X (DRX) -----	47
II.5.1.1. Méthode de détermination des inters réticulaires et des paramètres de maille -----	48
II.5.1.2. Méthode de détermination de la taille des cristallites -----	48
II.5.1.3. Diffractomètre DRX -----	49
II.5.2. Spectroscopie RAMAN -----	49
II.5.2.1. Principe de la spectrométrie Raman -----	50
II.5.2.2. Spectres Raman de la structure wurtzite de ZnO -----	53
II.5.2.3. Dispositif expérimental -----	53

Table des matières

II.5.3. Caractérisation optique -----	54
II.5.3.1. Spectroscopie UV-visible -----	54
II.5.3.2. Méthode de détermination des coefficients d'absorption et d'extinction -----	55
II.5.3.3. Méthode de détermination du seuil d'absorption optique (E_g) -----	56
II.5.3.4. Energie de queue d'Urbach -----	57
II.5.3.5. Calcul de l'épaisseur -----	58
II.5.4. La photoluminescence -----	58
II.5.4.1. Le montage expérimental -----	58
Index des références bibliographiques -----	60

Chapitre III: Résultats et discussion

III.1. Effet de la température du recuit sur la nature cristalline des phases – Analyse par diffraction des rayons X -----	63
III.2. Analyse par spectroscopie Raman -----	69
III.3. Analyse de la transmittance par spectrométrie UV-Visible et gap optique -----	72
III.4. Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (BM) -----	75
III.4.1 Evolution du spectre UV-Visible en fonction du temps d'irradiation -----	75
III.4.2 Cinétique de la dégradation photocatalytique -----	77
III.4.3 Taux de dégradation et efficacité des photocatalyseurs -----	79
Index des références bibliographiques -----	78
Conclusion générale -----	84

Introduction générale



Introduction générale

La recherche scientifique et le développement industriel ont ouvert les voies de la miniaturisation menant à la naissance des disciplines de la nanoscience et de la nanotechnologie. Ceci a suscité le développement des nanomatériaux et des différentes techniques de leur élaboration [1]. L'intérêt principal des nanomatériaux réside dans les propriétés physiques qui sont considérablement modifiées par rapport à celles des cristaux massifs [2].

Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein essor. A l'échelle mondiale, les nanotechnologies suscitent de plus en plus d'intérêt tant au niveau fondamental qu'au niveau des applications. Certains considèrent même qu'elles seront au cœur de la prochaine révolution industrielle.

Les nanosciences et nanotechnologies peuvent être définies comme l'ensemble des études et des procédés de fabrication, de manipulation, de structures, de la production, d'application, de dispositifs et de systèmes matériels à l'échelle du nanomètre.

Les progrès dans les outils d'observation (microscopes électroniques, microscopes à effet tunnel et microscopes à force atomique) ainsi que dans les outils d'analyse (en particulier les rayons X, les neutrons et la spectrométrie de masse) ont été un facteur décisif. La production de matériaux Nano-scopiques est en constante amélioration, comme c'est le cas pour le processus de catalyse et les surfaces utilisées dans le nano monde permettant de nouvelles possibilités.

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

L'oxyde de zinc est un matériau faisant partie des oxydes transparents conducteurs (TCO). C'est un oxyde semi-conducteur qui présente des propriétés très intéressantes. Le non toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants en font un candidat idéal utilisé comme contact électrique transparent pour les composants optoélectroniques [3]. De plus, il présente un gap de 3,3 eV et une énergie de liaison excitonique de 60 MeV [4]. Comme les propriétés de ZnO dépendent fortement de sa morphologie et de sa microstructure, il est essentiel de contrôler précisément la taille, la forme et la microstructure de ZnO comme matériaux optoélectroniques utilisés dans les cellules solaires, diodes électroluminescentes et capteurs de gaz [5] en photo-catalyse et

Introduction générale

agents antimicrobiens [6]. Les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme détecteurs de pression ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [7].

En plus de ces excellentes propriétés, ZnO possède un grand nombre d'impuretés extrinsèques et intrinsèques et de complexes (grappes) qui émettent de la lumière de différentes couleurs. Pour cette raison, ZnO est considéré comme intéressant pour les applications nécessitant des matériaux luminescents. ZnO, en particulier sous sa forme de nanostructure, attire actuellement un intérêt mondial intense pour les applications photoniques. ZnO présente les avantages supplémentaires d'être facile à cultiver et de posséder la famille de nanostructures la plus riche connue [8]. En outre, l'écart d'énergie optique et la conductivité électrique de ZnO peuvent être modifiés respectivement par l'alliage ou le dopage avec des matériaux appropriés [9].

La méthode de pyrolyse par pulvérisation est largement utilisée pour le dépôt de films ZnO, car elle est simple, flexible, peu coûteuse et applicable pour une production à grande échelle en peu de temps. Cette technique peut offrir une solution d'expertise à la recherche en ingénierie de surface et aux applications industrielles [10]. Elle présente aussi l'avantage d'un bon contrôle du taux de dopage et ne nécessite pas d'équipement important comparé aux méthodes de dépôt sous vide. Tout cela a permis à cette méthode de montrer ses capacités à produire des dépôts de bonne qualité [11].

L'aluminate de zinc connu par la formule chimique $ZnAl_2O_4$, faisant parti de la famille des oxydes de métaux de transition [12] est employé dans diverses réactions catalytiques telles que le craquage, la déshydratation, l'hydrogénation et la déshydrogénation dans les industries chimiques et pétrochimiques. La bande interdite optique de $ZnAl_2O_4$ polycristallins est de 3,8 – 3,9 eV. En raison de ses propriétés transparentes et électro-conductrices, il peut être utilisé pour les dispositifs photo-électroniques ultraviolets (UV). Il est également utilisé dans l'optoélectronique, la technologie des capteurs et la technologie d'affichage de l'information comme matériau phosphore efficace pour les écrans plats en raison de ses excellentes propriétés optiques et hydrophobes et de sa stabilité chimique élevée [13].

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

Introduction générale

chapitres comme suit :

Dans le premier chapitre on a fait une recherche bibliographique sur les propriétés de l'oxyde de zinc: structurales, électriques, optiques, luminescences, électriques, chimiques, catalytiques et ses applications, où on s'est concentré beaucoup plus sur la photocatalyse. On a présenté une revue également sur l'aluminate de zinc ; sa structure, ses propriétés et son mélange avec ZnO : ses propriétés et applications.

Le deuxième chapitre aborde les différentes techniques d'élaboration et de caractérisations. Une description de la technique d'élaboration utilisée qui est le « spray pyrolyse » pour réaliser nos dépôts est présenté. Un aperçu sur les techniques de caractérisations des films élaborés dont : la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-vis et la spectroscopie Raman est dévoilé dans le second chapitre.

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

A la fin de ce mémoire, nous présenterons une conclusion générale qui englobera les principaux résultats obtenus où nous envisagerons des perspectives à ce modeste travail.

Index des références bibliographiques

Introduction générale

- [1] T. Brouri, « Elaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nano fils de ZnO ». Thèse de doctorat, Université Paris-Est, Français 2011.
- [2] B. Hannane, « Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs ». Mémoire de magister en physique, Université Freres mentouri, 2007.
- [3] N. Bouhssira, « Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés ». Thèse de doctorat, Université Constantine, 2013.
- [4] H. Abdelkader, Y. Fayssal, D. Warda, A. Nadhir et A. M. Salah, « Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO : Al élaborées par spray ultrasonique ». Université de Constantine 25000, Algerie.
- [5] J. Deenathayalan, M. Saroja, M. Venkatachalam, P. Gowthaman, S. Shankar, « A novel growth mechanism of ZnO Nano rods using sol-gel dip coating method ». ISSN: 2278-7844 India, 2012.
- [6] A. K. Balta, O. Ertek, N. Eker, I. Okur, « MgO and ZnO composite thin films using the spin coating method on microscope glasses ». Published Online January in SciRes Turkey, 2015.
- [7] H. salim, « Etude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique ». Université d'Oran Mohamed Boudiaf 2015.
- [8] R.S. Baskar, « Sol gel Synthesis of ZnO nano structures by dip coating method ». International Journal of Innovations in Engineering and Technology (IJJET), 2015.
- [9] N. Narayanana, N. K. Deepaka, « B-N Codoped p Type ZnO Thin Films for Optoelectronic Applications ». DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-20170618>, 2017.
- [10] A. Attafa, Y. Benkhetta, H. Saidi, A. Bouhdjar, H. Bendjedidi, M. Nouadji and N. Lehraki, « The effect of the solution flow rate on the properties of zinc oxide (ZnO) thin films deposited by ultrasonic spray ». DOI: 10.1063/1.4914206, 2015.
- [11] S. Rahmane, « Elaboration et caracterisation de couche mince par spray pyrolyse ». These de doctorat, Universite Mohamed Kheider – Biskra 2008.
- [12] K. Kumar, K. Ramamoorthy, P. M. Koinkar, R. Chandramohan, K. Sankaranarayanan, « A novel in situ synthesis and growth of ZnAl₂O₄ thin films ». Journal of Crystal Growth 289 (2006) 405–407.
- [13] M. Kumar, V. Natarajane, S. V. Gobbole, « Synthesis, characterization, photoluminescence and thermally stimulated luminescence investigations of orange red-emitting ³⁺ doped ZnAl₂O₄ phosphor ». Vol. 37, No. 6, Indian 2014.

Chapitre I :

Etude bibliographique



Ce chapitre introductif se propose d'établir un aperçu sur l'état des connaissances de l'oxyde de zinc et l'aluminate de zinc. Après une présentation de notre oxyde et de ses quelques-unes de ses différentes propriétés notamment structurales et des nombreuses applications qui en découlent, nous portons notre attention sur la photo catalyse et la mélange ($\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$).

I.1. L'OXYDE DE ZINC

L'oxyde de zinc est un matériau faisant partie de famille des oxydes transparents conducteurs (TCO), la forme naturelle et synthétique du ZnO est présentée sur (la figure I.1). L'oxyde de zinc a comme caractéristique physique d'être un semi-conducteur à grand gap direct possédant un écart entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) de 3,34 eV à température ambiante. L'irradiation de ce matériau par une source ultraviolette conduit au passage d'un électron de la BV à la BC et à la formation d'un trou dans la BV. La recombinaison de cette paire électron-trou peut se faire directement. L'énergie libérée conduit à l'émission d'un photon vers 380 nm à température ambiante, nommé exciton. La recombinaison de la paire électron-trou peut aussi se faire de manière simultanée par l'intermédiaire de niveaux de moindre énergie. L'écart entre les niveaux énergétiques étant moins grand, l'énergie libérée sera plus faible et donc la longueur d'onde du photon émis sera plus grande. La luminescence sera observée dans le visible et principalement dans le jaune (Figure I.2). L'oxyde de zinc présente aussi un grand potentiel dans des dispositifs optoélectroniques, tels que les capteurs de gaz, les transducteurs piézoélectriques, les guides d'ondes optiques et les cellules solaires. Il est également moins toxique, peu cher et a donc été utilisé dans la commercialisation des crèmes solaires, des peintures blanches, des verres conducteurs et des réactifs antibactériens [1-6].

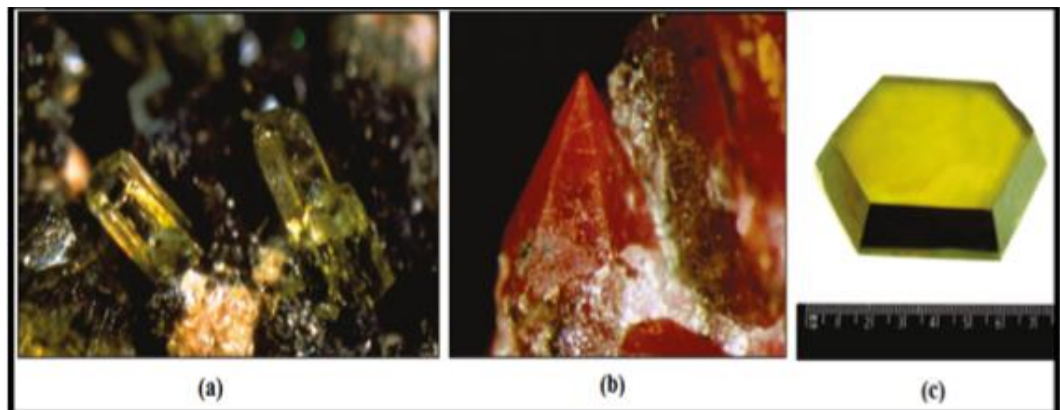


Figure I.1 ZnO massif sous sa forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c).

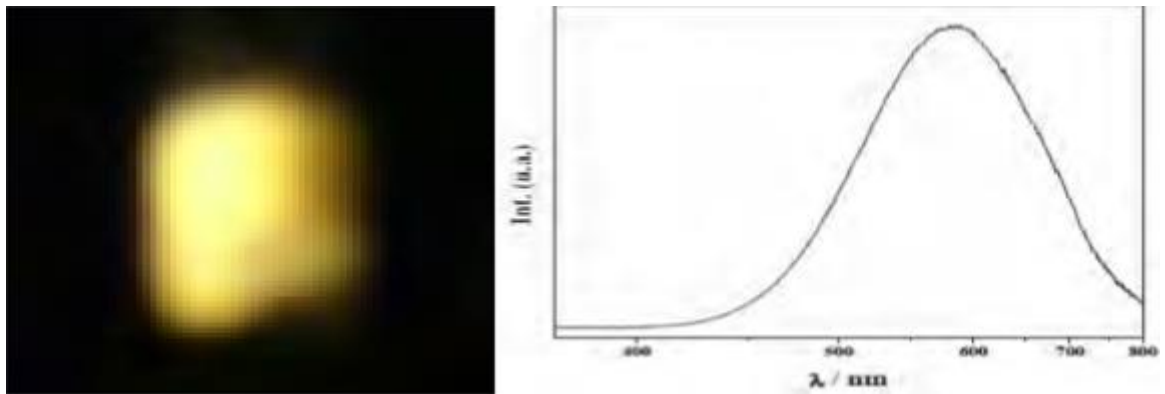


Figure I.2: Luminescence jaune de particules de ZnO sous une longueur d'onde d'excitation de 320 nm.

I. 2. Propriétés de l'oxyde de zinc

I. 2. 1. Propriétés Structural du ZnO

Le ZnO est un composé semi-conducteur II-VI utilisé dans une large variété de branches industrielles telles que la cosmétique, la peinture, les plastiques ou l'industrie alimentaire. Récemment, un traitement amélioré et une meilleure compréhension théorique ont élargi l'intérêt scientifique de ZnO à de nouvelles applications en optoélectronique, en spintronique et en nanotechnologie. ZnO a une ionicité qui réside à la limite entre les semi-conducteurs covalents et ioniques. La cristallisation de ZnO peut donner du ZnO avec une structure de wurtzite, de blende de zinc ou de cristal de roche (Figure I.3). La wurtzite est la phase thermodynamiquement stable aux conditions ambiantes, tandis que la blende de zinc peut être stabilisée par croissance sur des substrats cubiques. Les structures rocheuses ne peuvent être obtenues qu'à haute pression [7].

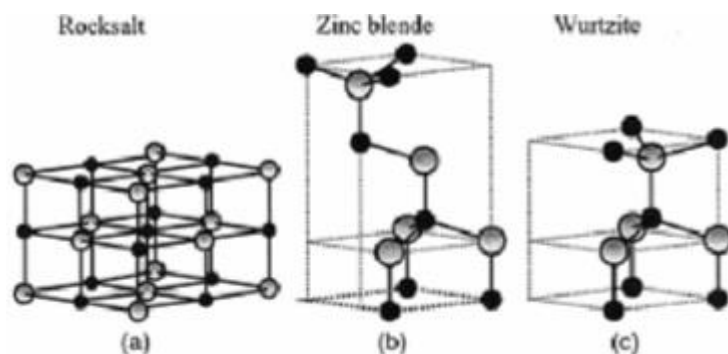


Figure I.3 Représentation des structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonal wurtzite [8]

L'oxyde de zinc a une structure cristalline wurtzite de cellule unitaire hexagonale avec des paramètres de maille $a = 3,2495 \text{ \AA}$ et $c = 5,2069 \text{ \AA}$, et appartient au groupe d'espace $P6_3mc$ comme c'est représenté sur la (figure I.4). La structure idéale de la wurtzite est constituée de 2 sous-réseaux hexagonaux serrés (hcp) serrés, chacun consistant en une sorte d'atomes déplacés l'un par rapport à l'autre le long de l'axe c . Chaque sous-réseau contient 4 atomes d'un même type qui sont entourés de 4 atomes de l'autre type. Ces atomes sont coordonnés sur les bords d'un tétraèdre. Une structure de wurtzite idéale montre un rapport c/a de 1,63 alors que ce rapport pour le ZnO massif est de 1,60. Cette petite distorsion structurelle induit une polarisation spontanée [7].

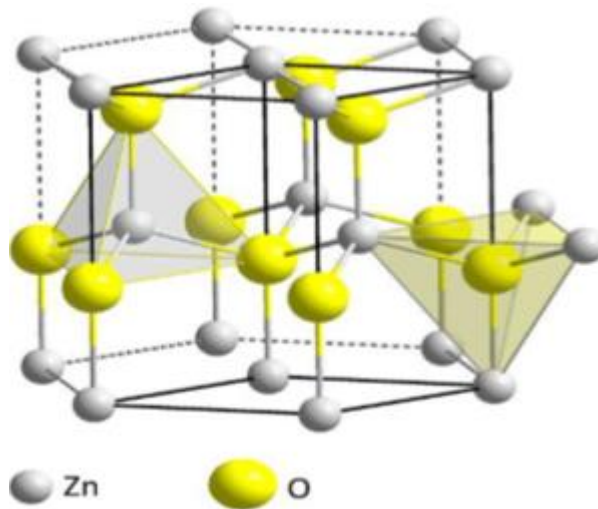


Figure I. 4 Structure cristallographique du ZnO (wurtzite). [7]

I.2.2. Les propriétés physiques et physico-chimiques de ZnO

Dans le tableau ci-dessous, nous avons récapitulé l'ensemble des caractéristiques physico- chimiques de ZnO .

Nom Chimique	Formule Chimique	Couleur	Structure cristallographique	Masse moléculaire (g/mol.)	Densité (g/cm ³)	Point de fusion (°C)	énergie de liaison excitonique (meV)
Oxyde de zinc (zincite)	ZnO	Blanc	Hexagonale Wurtzite	81,389	5,642	1975	60

Tableau I.1 : Caractéristiques physico-chimiques de ZnO

I. 2.3. Propriétés optiques et luminescence de l'oxyde de Zinc

ZnO est un matériau transparent ayant un indice de réfraction égale à 2. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra-violets. Sous l'action d'un faisceau

lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées. Elles vont du proche UV ($\lambda = 350$ nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de $\lambda = 550$ nm). (La figure I.5) correspond à un spectre de photoluminescence (PL) des cristallites de ZnO dans la région UV [9].

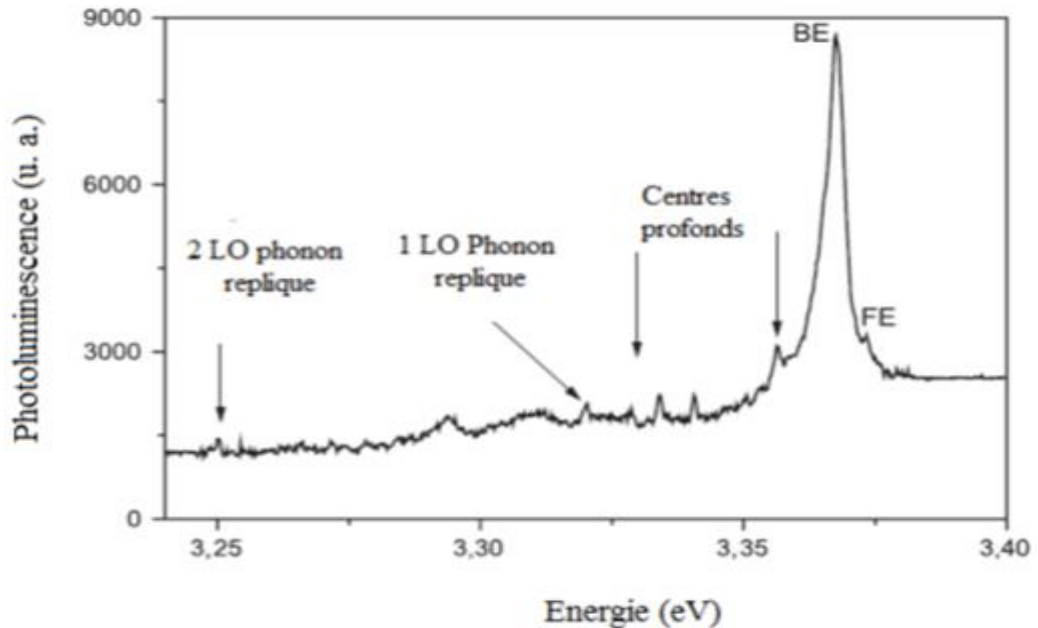


Figure I.5 Spectre de photoluminescence de ZnO. [9]

I. 2.3.1. Mécanisme de photoluminescence de ZnO

Les propriétés optiques de ZnO ont été très largement étudiées, dans le matériau massif comme dans les nanostructures. Beaucoup de questions restent cependant ouvertes sur l'origine exacte de la luminescence dans le domaine du visible. De nombreuses études ont été réalisées afin d'expliquer la photoluminescence des nanoparticules d'oxyde de Zinc en utilisant plusieurs méthodes de synthèses. Dans la plupart des cas, la photoluminescence (PL) de nanoparticules de ZnO a deux composantes.

L'une est l'émission d'exciton c'est à dire, la recombinaison d'un électron avec un trou dans la bande de valence ou dans des pièges à proximité de la bande de valence. Ce processus produit une lumière UV d'environ 370 nm, car la bande de ZnO est 3,37 eV à température ambiante. L'autre composante est une émission visible généralement attribuée à des lacunes d'oxygène (Figure I.6) [10].

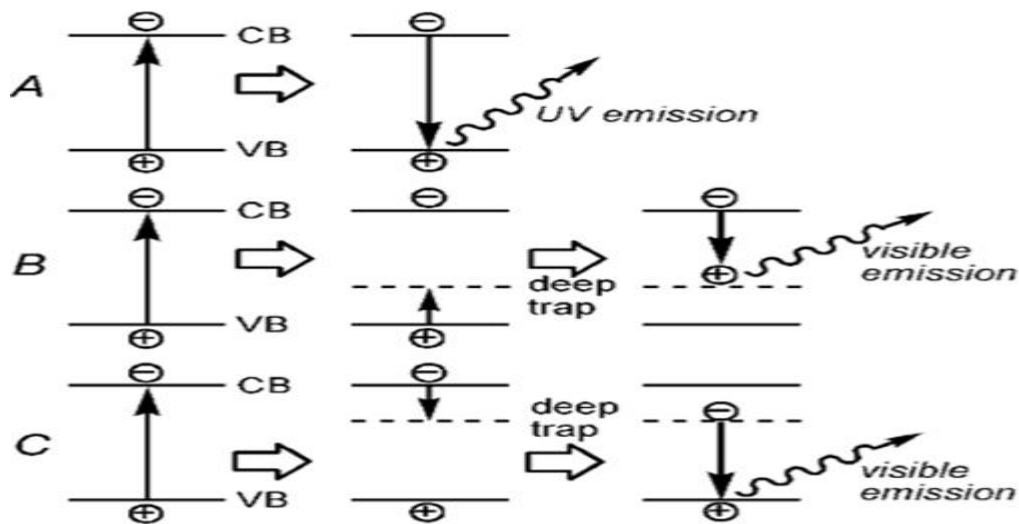


Figure I.6 : mécanisme de photoluminescence suggéré pour des nanoparticules de ZnO.(A) émission d'excitons, (B) recombinaison d'un trou peu profond avec un électron piégé profondément. (C) recombinaison d'un trou avec un électron piégé profondément. Afin de simplifier les schémas, les pièges peu profonds près de la bande de valence (VB) et la bande de conduction (CB) ne sont pas marqués ici [11].

Van Dijken et Coll ont attribué l'émission visible (vert-jaune) des NP de ZnO (premier mécanisme (1B)) après avoir comparé l'évolution de la photoluminescence des nanoparticules de ZnO de différents diamètres avec un modèle théorique basé sur le rapport d'intensité entre deux pics d'émission [12,13]. Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature qui explique l'émission visible des NP d'oxyde de zinc. Ces modèles s'accordent sur un point : l'intensité des émissions de ZnO visibles dépend de la concentration de défauts à la surface.

I. 2.3. 2. Paramètres influençant les propriétés optiques de ZnO

Comme il a été montré précédemment, les défauts sont responsables de la luminescence de ZnO dans le visible. Cependant, il faut bien préciser que la réduction de taille des particules et la nature de solvant utilisé dans la synthèse sont reportées dans la littérature comme entraînant également une modification des propriétés de luminescence. L'intensité et les types de luminescence de ZnO ont pu être directement liés à :

- a) Un effet de solvant.
- b) La taille des nanoparticules de ZnO.
- c) La nature de ligands à la surface.

a) Effet de solvant Le choix du solvant dans les synthèses est un facteur clé pour l'obtention de nanoparticules de haute qualité avec un contrôle de la taille et de la morphologie des NP de ZnO. Kanade et Coll ont constaté une augmentation de taille et

un changement de morphologie lorsqu'ils sont passés d'un solvant organique vers un solvant aqueux [14]. En faisant varier le rapport entre l'eau et l'éthylène de 5 à 90%, S. Li et Coll ont observé une variation du diamètre des nanoparticules de 18 à 436 nm [15]. Ce changement de taille influe sur le rendement quantique des NP d'oxyde de Zinc. Il entraîne aussi un déplacement de l'absorption.

b) Taille des nanoparticules de ZnO

L'influence de la taille des particules sur le rendement quantique de l'émission visible a été étudiée. Il a été démontré que le rendement quantique de l'émission visible peut passer de 20% pour les particules ayant un rayon moyen de 7 Å à 12% pour les particules avec un rayon moyen de 10 Å. Le rendement quantique de luminescence des particules de semi-conducteurs augmente quand la taille des particules diminue [16]. Yongseon Kim et coll ont montré qu'il y a une relation entre la taille des particules et l'intensité des émissions dans le visible (Figure I.7), L'intensité des émissions dépend largement de la taille des particules, ce qui est probablement dû à la formation d'une région non-luminescente à proximité de la surface des particules. Cette interprétation est appuyée par un calcul de la densité d'états (DOS) de la surface qui montre que les niveaux d'énergie formés juste au-dessus du niveau HOMO sont vides, ce qui est très différent de la DOS du massif. Cette structure des niveaux d'énergie de surface induit une distorsion de la bande d'énergie près de la surface. Le résultat est une inactivation des centres de luminescence et la formation d'une région non-luminescente près de la surface [17].

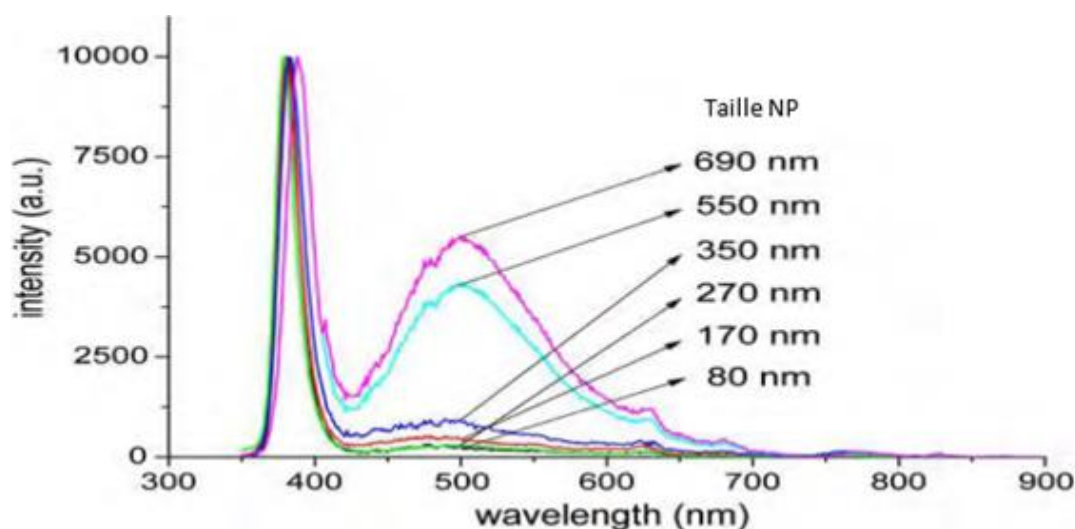


Figure I.7: Spectres de photoluminescence (ex = 325 nm) des échantillons après réduction à 550°C. A titre de comparaison, les intensités d'émission sont normalisées à celle de l'émission de rayons UV [18].

A. Van Dijken et Coll. [19] ont montré que le rendement quantique diminue à mesure que la taille des particules augmente, et que la vitesse du processus de piégeage de surface diminue à mesure que la taille des particules augmente, car le rapport surface/volume diminue. La dépendance à la taille de l'efficacité quantique peut être expliquée par des changements dans la vitesse du processus de relaxation non radiative. Mais il n'existe aucune preuve que le changement de l'efficacité quantique est lié à des effets quantiques de taille (Figure I.8).

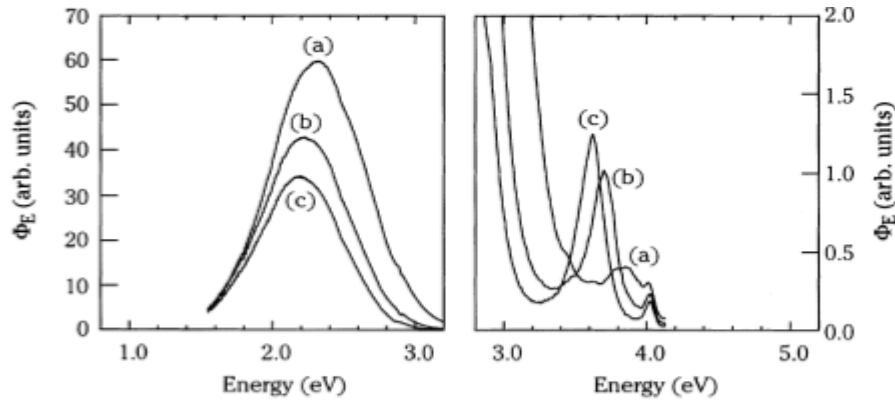


Figure I-8 : Spectres d'émission de nano cristaux de ZnO en suspensions dans le 2-propanol prise après différentes périodes de croissance à température ambiante: (a) 15 min, (b) 120 min, et (c) 420 min. Sur la gauche, une large bande d'émission visible est montré et sur la droite la bande UV forte est visible [19].

Les particules de ZnO ont été excitées par une lumière de 4,4 eV. La taille des nanoparticules de ZnO dans la figure augmente de 0,7 nm (courbe (a)) à 3,3 nm (courbe (c)). Les auteurs ont rapporté que lorsque la taille des particules de ZnO augmente, l'émission dans l'UV devient plus forte et une diminution de l'émission visible est observée. Ces auteurs ont proposé que la dépendance des propriétés d'émission à la taille des particules est liée au piégeage des trous photo générés à la surface des NP (probablement O^{2-}/O^-). Le trou de surface piégé peut se recombiner avec un électron dans une vacance d'oxygène (V^*O) aboutissant à la création d'un centre de recombinaison pour l'émission visible ($V^{**}O$) [17]. Des études ont montré que les spectres d'émission peuvent présenter un décalage vers le bleu mettant ainsi en évidence la dépendance des émissions avec la taille des NP. Ainsi les études de PL ont clairement prouvé que la variation de l'émission de ZnO était due à la dimension des particules ainsi qu'à la morphologie uniforme des particules [14]. Par ailleurs, une autre étude montre que le taux de croissance des particules de ZnO, c'est-à-dire le rapport d'aspect des NP influence également les propriétés optiques [20].

I.2.4. Propriétés électriques de ZnO

Le ZnO c'est un semi-conducteur dégénéré de type N, La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs libres (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant.

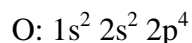
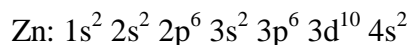
La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure). Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [21] annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est de 3,3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3,2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 eV.

Une conductivité élevée ($> 5,103 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est possible dans le ZnO de type N, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $\text{cm}^2/\text{V.S}$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{V.S}$.

Nous notons que ce matériau peut être comme semi-conducteur dont les porteurs majoritaires sont des trous (type P). La conductivité de type P a été obtenue pour la première fois en 2001 par Aoki et al [22].

I. 2.5. Structure électronique de bandes de ZnO

On rappelle que les structures électroniques de l'oxygène et de zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur. La figure I.9 montre l'allure de la structure de bande de ZnO. Il existe six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s de Zn.

Cette figure indique que c'est un semi-conducteur à gap direct vu que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point Γ . Quant à ces propriétés de conduction, le ZnO stœchiométrique est isolant mais il devient dégénéré de type n suite à la présence de défauts systématiques comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc en positions interstitielles [23].

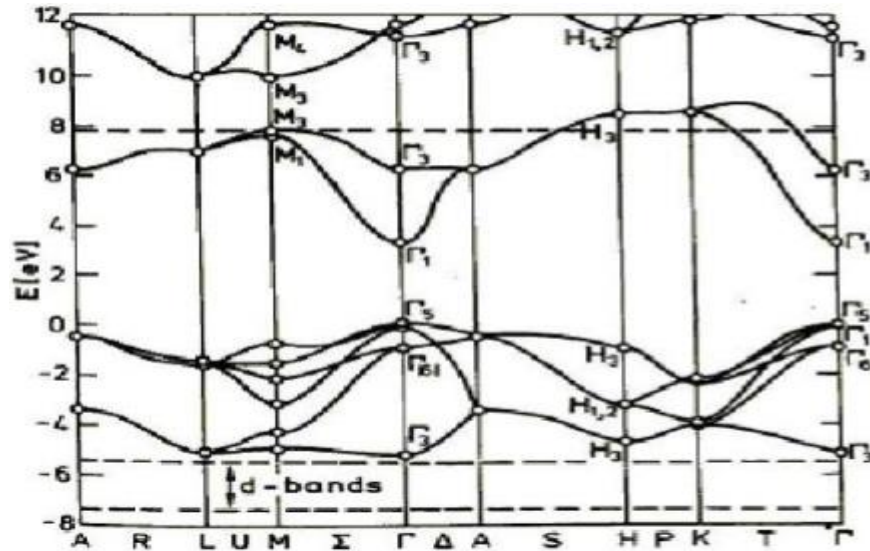


Figure I.9: Structure de bande de ZnO en utilisant le pseudo potentiel de O6+ La référence de zéro correspond au maximum de bande de valence [24].

I. 2.6. Propriétés chimiques et catalytiques de ZnO

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

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4 , ...etc.). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [25].

I.2.7. Propriétés électromécaniques de ZnO

L'oxyde de zinc appartient à la classe des matériaux piézoélectriques. La piézoélectricité du ZnO tire son origine de sa structure cristalline. Cette dernière appartient au groupe de symétrie $P63mc$ qui ne présente pas de centre de symétrie. Dans ce cas, les barycentres des charges positives et négatives de sa maille élémentaire ne se superposent pas. Un dipôle électrique apparaît ainsi à l'intérieur du cristal et il est modulable par l'application d'une contrainte mécanique (effet piézoélectrique direct). L'interaction de ce dipôle électrique avec un champ électrique extérieur peut aussi déformer le cristal (effet piézoélectrique inverse).

Le Tableau I.2 donne les valeurs des coefficients piézoélectriques d_{33} de quelques matériaux piézoélectriques :

Matériaux	Quartz	BaTiO ₃	PbTiO ₃	PZT	LiNbO ₃	LiNbO ₃
Coefficient piézoélectrique d_{33} ($10^{-12}m/V$)	2,3	190	120	140	6	12,4

Tableau I.2 Coefficients piézoélectriques de quelques matériaux

I.3. Applications de ZnO

Le tableau donne les Applications de ZnO

a- Les applications de ZnO massif	b- Les applications des nanoparticules de ZnO
Fabrication des : - Peintures.- Diodes lasers UV. - Cellules photovoltaïques. - Des traceurs biologiques. - L'alimentation du bétail. - L'industrie pharmaceutique. - L'industrie du caoutchouc et les plastiques. - Dispositifs à onde acoustique de surface. -Capteurs à gaz conducteurs.- Diodes électroluminescentes.- Cellules solaires basés sur le Si-H.- Sondes de gaz. - Fenêtres optiques que comme électrodes pour des piles solaires.	Fabrication des : - Céramique . - Produits alimentaires (additif) - Fabrication du béton (additif). - Protection contre les rayons ultraviolets. - La protection de dispositifs électroniques. - Crèmes solaires. - Caoutchouc et des cigarettes. - Réacteurs photo catalytiques. - Couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote.

Tableau I. 3. Applications de ZnO. [26]

II. Aluminate de zinc (ZnAl₂O₄)

II.1.1. Structure de l'aluminate de zinc

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa (1915) [27]. Un grand groupe de minéraux appelés spinelles ont comme formule générale AB_2X_4 où X est le plus souvent ; l'oxygène et où les états d'oxydation des métaux A et B sont respectivement +2 et +3 ; des exemples de spinelles on peut citer $ZnAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$ [28].

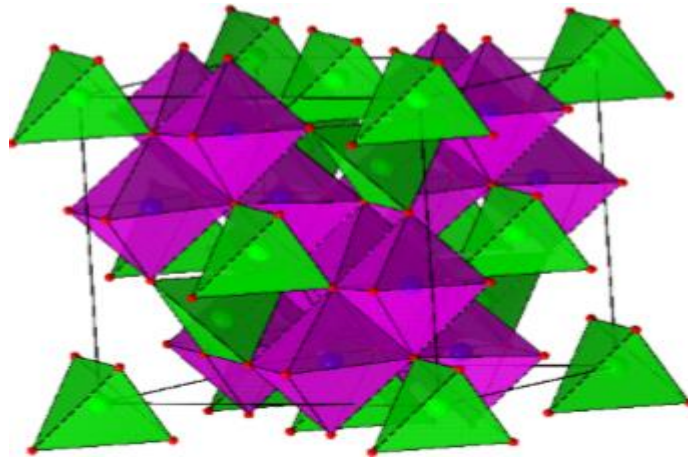


Figure II.1. Structure spinelle AB_2O_4 représentation en 3D. [29]

Tous les spinelles ont des taux respectifs d'occupation constants des sites O_c et T_d mis en évidence par la formule $[T_d] [O_c]_2O_4$ en relation direct avec la formule brute AB_2O_4 [30].

Les cations A et B peuvent présenter différents degrés d'oxydation. Ainsi, pour préserver l'électro-neutralité de la composition, trois familles de phases spinelles sont distinguées (Tableau II.1) [31].

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

Tableau II. 1 Dénomination et caractéristiques des familles de spinelles. [32]

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

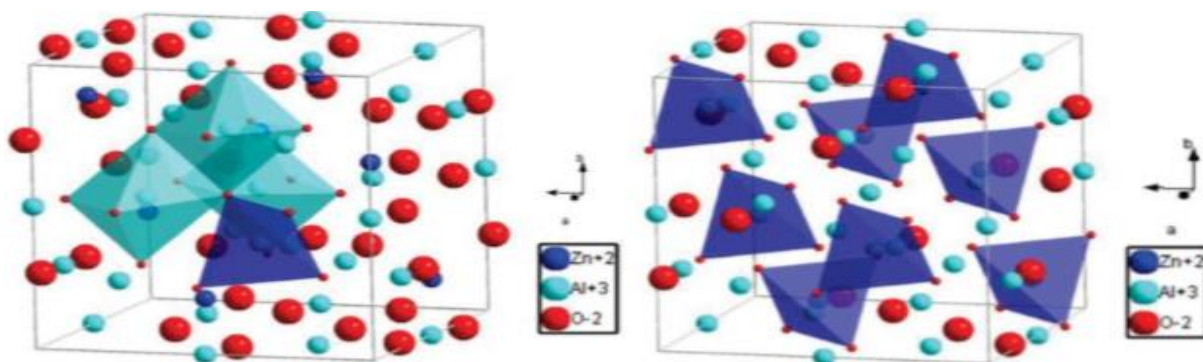


Figure II. 2 Structure cristalline de type spinelle. Composé : $ZnAl_2O_4$ en turquoise les octaèdres AlO_6 et en bleu foncé les tétraèdres ZnO_4 . [31]

Dans les tables cristallographiques, les coordonnées de chaque site sont données avec deux origines possibles pour la maille, selon que celle-ci est prise sur un site tétraédrique occupé (origine en $4\bar{3}m$), ou sur un site octaédrique vide (origine en $3\bar{m}$). On peut voir ces coordonnées dans le tableau suivant [32]:

Site cristallin	Équipoint	Symétrie	Coordonnées (origine en $4\bar{3}m$)	Coordonnées (origine en $3\bar{m}$)
Site cationique tétraédrique(A)	8a	$4\bar{3}m$	0, 0, 0 ; 1/4, 1/4, 1/4	1/8, 1/8, 1/8 ; 7/8, 7/8, 7/8
Lacune tétraédrique	8b	$4\bar{3}m$	1/2, 1/2, 1/2 ; 3/4, 3/4, 3/4	3/8, 3/8, 3/8 ; 5/8, 5/8, 5/8
Site cationique Octaédrique (B)	16d	$3\bar{m}$	5/8, 5/8, 5/8 ; 5/8, 7/8, 7/8 ; 7/8, 5/8, 7/8 ; 7/8, 7/8, 5/8	1/2, 1/2, 1/2 ; 1/2, 1/4, 1/4 ; 1/4, 1/2, 1/4 ; 1/4, 1/4, 1/2
Lacune octaédrique	16c	$3\bar{m}$	1/8, 1/8, 1/8 ; 1/8, 3/8, 3/8 ; 3/8, 1/8, 3/8 ; 3/8, 3/8, 1/8	0, 0, 0 ; 0, 1/4, 1/4 ; 1/4, 0, 1/4 ; 1/4, 1/4, 0
Site anionique	32^e	$3\bar{m}$	u, u, u ; u, \bar{u} , \bar{u} ; \bar{u} , u, \bar{u} ; \bar{u} , \bar{u} , u ; 1/4-u, 1/4-u, 1/4-u ; 1/4+u, 1/4+u, 1/4u ; 1/4+u, 1/4-u, 1/4+u ; 1/4-u, 1/4+u, 1/4+u ;	u, u, u ; \bar{u} , \bar{u} , \bar{u} ; u, 1/4-u, 1/4-u ; 1/4-u, u, 1/4-u ; 1/4-u, 1/4-u, u ; \bar{u} , 3/4+u, 3/4+u ; 3/4+u, \bar{u} , 3/4+u ; 3/4+u, 3/4+u, \bar{u}

Tableau II. 2 Coordonnées dans la structure spinelle. [32]

II.1.2. Inversion de structure de ($ZnAl_2O_4$)

Un spinelle inverse a pour formule $[B][AB]_4$ et le type de site occupé est $[T_d][O_c]_2 O_4$: Le tableau II.3 donne l'occupation des ions A et B dans les deux types de sites tétraédrique et octaédrique selon que le spinelle est direct ou inverse :

Nature du site	Site Td occupé	Site Oh occupé
Spinnelle direct (A) (B) $2O_4$	A	B
Spinnelle inverse (B)(AB) O_4	B	A, B

Tableau II. 3 Un atome B est dans un site tétraédrique et un atome A et un atome B sont dans des sites octaédriques (un certain degré de désordre de cations) [33].

Trois grandes catégories de spinelles se distinguent selon leur degré d'inversion :

- Les spinelles directes où $\lambda = 0$ (λ étant le paramètre d'inversion), dans ce cas tous les cations A occupent uniquement les sites tétraédriques.

- Les spinelles inverses où $\lambda = 0,5$, dans ce cas la moitié des cations B occupent les sites tétraédriques alors que l'autre moitié des cations B ainsi que les cations A occupent les sites octaédriques.

- Les spinelles statistiquement désordonnées $\lambda = 0,33$ où les cations A et B occupent à la fois les sites tétraédriques et octaédriques tels que la distribution statistiquement aléatoire des cations sur les deux sites cristallographiques soit égale à 0,33 [34].

Spinnelle normal	Spinnelle intermédiaire	Spinnelle inverse
$\lambda = 0$	$0 \leq \lambda \leq 0,5$	$\lambda = 0,5$
$[A][B]_2O_4$	$[B_{2\lambda} A_{(1-2\lambda)}]_{Td} [A_{2\lambda} B_{2(1-\lambda)}]_{Oh}O_4$	$[B][AB]O_4$

Et il y a tous les spinelles qui ne sont ni l'un, ni l'autre. Ces spinelles sont caractérisés par le taux d'inversion défini par le paramètre λ ($0 \leq \lambda \leq 0,5$).

Le taux d'inversion d'un spinnelle : c'est la fraction d'atomes B dans les sites tétraédrique.

$$\lambda = \frac{\text{nombre d'atomes B en sites tétraédriques}}{\text{nombre total d'atomes B}} = \frac{\text{nombre d'atomes B en sites tétraédriques}}{2} \quad (I.1)$$

Certains auteurs se réfèrent au degré d'inversion y ($y = 2\lambda$) [30].

La température influe sur le paramètre d'inversion. O'Neill et Navrotsky ont proposé un modèle qui relie le paramètre d'inversion à la variation d'enthalpie du matériau.

A noter également que l'influence de la température dépend du spinnelle considéré. A titre de comparaison, pour une température d'environ 1200°C, le spinnelle $MgAl_2O_4$ aura un paramètre d'inversion environ 7 fois supérieur à celui de $ZnAl_2O_4$ [32].

O'Neill et Dollase (1994) ont réalisé une étude structurale détaillée des échantillons de poudre d'aluminate de zinc recuits dans la plage de température de 700 à 1400 °C puis rapidement trempés dans l'eau. Ils ont trouvé que le paramètre de maille unitaire avait

légèrement augmenté et le paramètre de position de l'oxygène u diminuait légèrement pendant le recuit, reflétant une petite augmentation du paramètre d'inversion δ (0, 010, 06 en fonction de la température de recuit). De même, le paramètre de maille a de l'échantillon de poudre recuite à 1200 °C s'est révélé égal (dans l'écart type) au paramètre de maille unitaire de l'échantillon monocristallin recuit à la même température. De ces recherches, les auteurs ont conclu que la gahnite possède généralement une structure spinelle normale indépendamment de la température. Contrairement à la structure de l'aluminate de zinc, la structure de l'aluminate de cobalt ($CoAl_2O_4$) présente une inversion prononcée même à température ambiante ($\delta = 0,155$) Comme ont constaté Toriumi et al. (1978). Nakatsuka et al. (2003) ont réalisé une étude structurale au moyen de la diffraction des rayons X sur poudre et du raffinement de la structure Rietveld des échantillons de $CoAl_2O_4$ dans le même sens [35].

II. 2. Propriétés optoélectroniques

Les oxydes spinelle forment une gamme importante de composés céramiques présentant de grandes propriétés électriques, mécaniques, magnétiques et optiques intéressantes. Parmi eux, les oxydes de magnésium, de zinc et d'aluminium qui cristallisent dans la structure spinelle. Ces oxydes spinelle sont des semi-conducteurs (SC) à grand gap avec de nombreuses applications optiques, géophysiques et magnétiques [36]. Le pourcentage de la lumière incidente absorbée par un semi-conducteur particulier dépend de la probabilité de transition des électrons entre les bandes de valence et de conduction. Cette probabilité dépend fortement de la structure de bandes du SC. L'évaluation des dispersions optiques et des autres constantes optiques des semi-conducteurs sont d'une importance considérable pour les applications dans les dispositifs optiques intégrés tel que les commutateurs, les filtres et les modulateurs, etc., où l'indice de réfraction du matériau est le paramètre clé pour la conception du dispositif [37].

Les propriétés optoélectroniques des oxydes de type spinelle, comme la plupart des oxydes de métaux de transition (OMT), sont directement reliées à leurs structures de bandes. De manière générale, la bande de valence (BV) est constituée d'orbitales d'oxygène pleines (orbitales 2p6) alors que la bande de conduction (BC) est constituée principalement d'orbitales du cation d vides. Suivant la valeur de la bande interdite (différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction appelée gap), l'oxyde présentera un caractère isolant ou semi-conducteur plus ou moins affirmé.

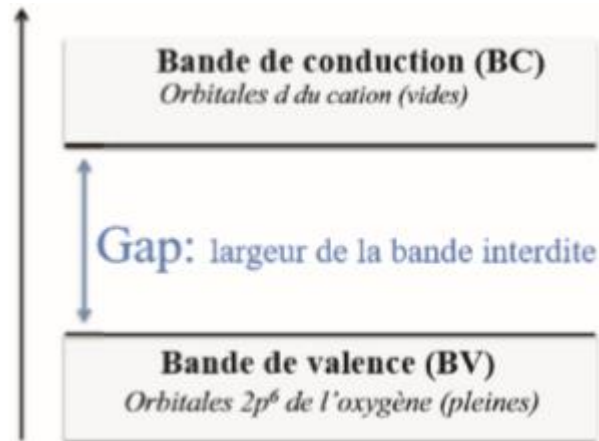


Figure II. 3 Représentation simplifiée du diagramme de bande d'un OMT. [34]

Les propriétés d'absorption de lumière des oxydes de type spinelle comme les OMT sont principalement liées à des transferts de charges de diverses natures dans le matériau:

- Transfert de charges interatomiques qui peut se faire entre anion et cation (transitions p-d) ou entre cations (transitions d-d) donnant naissance à de larges fronts d'absorption.
- Transfert de charges intra-atomiques (transitions d-d sur un même cation) qui n'est valable que dans certains cas (effet des champs des ligands) [34].

Pour un ion de métal de transition isolé, chaque électron a une égale probabilité d'occuper l'une des orbitales "d" disponibles, puisqu'elles sont dégénérées. Lorsque cet ion est placé dans une structure cristalline, un champ électrostatique non-sphérique lève la dégénérescence des orbitales "d" d'une manière qui dépend du type, de la position et de la symétrie des ligands autour de l'ion de transition. Lorsqu'un ion de transition est en coordination octaédrique avec six ligands (anions par exemple), les électrons, qui occupent les orbitales "d", sont repoussés par les charges négatives des ligands et des niveaux énergétiques dégénérés s'élèvent [38].

II. 3. Absorption optique de ZnAl_2O_4

L'absorption optique pour les transitions des électrons dans les semi-conducteurs (SC) a comme procédés principaux; les transitions inter-bandes (absorption fondamentales) et les transitions à travers les impuretés et les défauts du réseau [39]. Quand le semi-conducteur est illuminé, les électrons absorbent les photons et subissent des transitions vers les niveaux élevés. Si l'énergie de la lumière incidente ($h\nu$) est supérieure à celle du gap optique du matériau ($h\nu > E_g$), alors les électrons de la bande de valence sont excités dans la bande de conduction. L'absorption optique résultante à partir de telles transitions bande à bande est connue sous le nom de l'absorption

fondamentale. La limite de l'absorption fondamentale est déterminée par le gap optique du semi-conducteur [40]. Les spectres d'absorption des particules d'aluminate de zinc en mode de transmission ont été enregistrés en dispersant les particules uniformément dans une paraffine liquide, dans la gamme de longueur d'onde de 225 à 800 nm. Pour un matériau semi-conducteur à bande interdite directe, le coefficient d'absorption près de la limite de la bande est donné par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (I.2)$$

Où α : est le coefficient d'absorption, $h\nu$: L'énergie du photon, E_g : l'écart d'énergie et A est une constante en fonction du type de transition. L'équation I (4), pour toute énergie peut être réarrangée et écrite sous la forme :

$$(h\nu)^2 = A^2(h\nu - E_g) \quad (I.3)$$

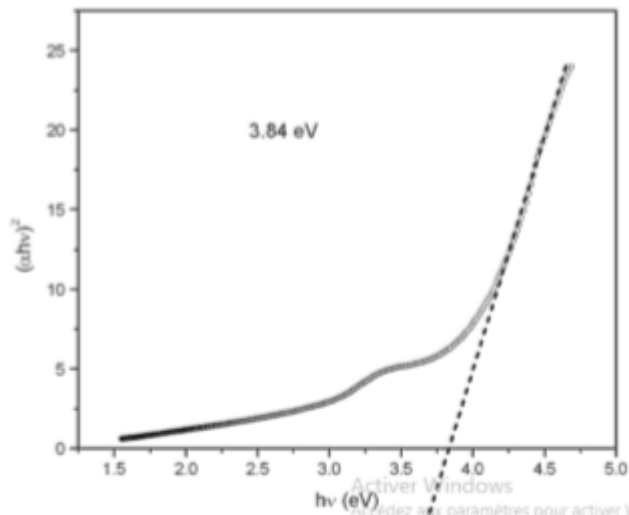


Figure II. 4 Tracé de T_{auc} pour déterminer la forme optique de l'énergie du gap à partir du spectre d'absorption UV-visible. [41]

De l'équation I (5) il est clair quand $h\nu = 0, E_g = h\nu$. L'écart d'énergie est déterminé en traçant $(\alpha h\nu)^2$ contre $h\nu$ et en trouvant l'intersection sur l'axe $h\nu$ en extrapolant la courbe à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ comme le montre la figure II. 4. Une énergie de bande interdite de 3,84 eV a été observée, ce qui est légèrement supérieur à la bande interdite signalée de l'aluminate de zinc en masse, ce qui suggère un décalage bleu qui peut être attribué au confinement quantique dû à la petite taille des particules d'aluminate de zinc [41].

II. 4. Propriétés catalytiques de $ZnAl_2O_4$

Les spinelles $ZnAl_2O_4$ d'aluminate de zinc sont largement utilisés comme matériaux catalytiques et électroniques [42] du toluène gazeux, reformage à la vapeur d'éthanol, hydro formulation combustion de suie sous atmosphère NO_x/O_2 , ranséstérification d'huile végétale Et combustion d'isobutane. La dégradation photo

catalytique des polluants organiques dans l'eau comme le colorant, le phénol et le pesticide [43]. De plus, leurs propriétés optiques en font un matériau d'intérêt pour les pigments et les revêtements céramiques [44]. De nos jours, pour des raisons environnementales, l'utilisation de plantes extraites a augmenté. La teneur en extrait végétal tel que les flavonoïdes, les tanins et les terpénoïdes a été utilisée comme agents réducteurs, coiffants et chélatants pour la synthèse de matériaux. Le contenu de l'extrait végétal fournit également des matériaux de différentes tailles et morphologies. Par conséquent, l'utilisation d'extraits de plantes pour les matériaux de préparation a attiré l'attention comme une alternative simple et fiable à la procédure chimique. Il existe de nombreux rapports sur l'utilisation de plantes extraites pour les matériaux de synthèse. L'extrait végétal de *Sesamum* (*Sesamum indicum* L.) a été utilisé pour la synthèse de $ZnAl_2O_4$. Le sésamum qui contient des flavonoïdes, des tanins, des coumarines, des curcumanoïdes, des xanthons, des phénoliques, des lignanes et du terpénoïde a été utilisé pour la préparation de $ZnAl_2O_4$. L'extrait de *Sesamum* simplifie le processus et fournit une méthode alternative pour la voie simple et économique de la synthèse des nanoparticules $ZnAl_2O_4$ [45].

Récemment, le nano-composite $ZnO / ZnAl_2O_4$ a été évalué pour la photo dégradation du colorant de méthyle orange sous irradiation artificielle à la lumière UV. Foletto et al ont observé une activité photo-catalytique satisfaisante des particules de $ZnAl_2O_4$ pour la dégradation du colorant rouge, Procion, à partir d'une solution aqueuse. L'activité photo-catalytique de la gahnite ($ZnAl_2O_4$) synthétisée mécano chimiquement a été testée pour la dégradation du colorant ; black chromium acidic sous irradiation UV. Les nano-sphères de $ZnAl_2O_4$ synthétisées par une méthode chimique en phase liquide ont montré une bonne activité photo catalytique dans la dégradation du colorant Rhodamine B. L'évaluation photo catalytique sous irradiation UV du système $ZnO / ZnAl_2O_4$ est supérieur à celle du ZnO [43].

II. 5. Applications de $ZnAl_2O_4$

La croissance contrôlable des matériaux d'oxyde est un domaine de recherche important, avec des applications allant des dispositifs photoniques, des oxydes conducteurs transparents (TCO) et de l'électronique à haute température (HTE) aux applications de catalyse et de biocompatibilité. Parmi ces oxydes, les matériaux spinelles (du type AB_2O_4) ont été largement étudiés, leurs mécanismes de croissance et leurs propriétés structurales faisant l'objet de recherches approfondies [46]. La bande

optique des semi-conducteurs polycristallins ZnAl_2O_4 est de 3,8 eV [47], ce qui indique que ZnAl_2O_4 est transparent pour les longueurs d'onde de lumière > 320 nm le rendant utile dans les dispositifs photo électroniques ultraviolets [48]. Pour les applications dans le domaine catalytique, la surface spécifique élevée de ZnAl_2O_4 est primordiale. En général, la synthèse de ZnAl_2O_4 mésoporeux nanocristallin vaudra la peine d'être étudiée en raison de sa surface relativement élevée. ZnAl_2O_4 est généralement synthétisé par calcination à haute température d'oxydes mixtes de zinc et d'aluminium ou produits d'imprégnation d'une alumine poreuse de surface élevée avec une solution de zinc [49]. ZnAl_2O_4 a plusieurs applications telles que: catalyseur pour le craquage, la déshydratation, l'hydrogénation et la déshydrogénation dans les industries Chimiques et pétrochimiques; support de catalyseur pour les catalyseurs de platine et de cuivre en raison de sa stabilité thermique, de sa faible acidité et de son comportement hydrophobe et comme films ou revêtements antireflet. La topographie de surface est un caractère très important des revêtements et des films et peut affecter sensiblement les propriétés mécaniques, optiques, électriques et biologiques des matériaux. La topographie des films ou des revêtements peut être induite par sa relaxation inhérente, la rugosité mécanique, la structuration chimique et même les champs électriques [49]. De plus, leurs propriétés optiques en font un matériau d'intérêt pour les pigments et enduits céramiques. Comme céramiques la ghanite est utilisée pour améliorer la résistance à l'usure et pour les bonnes propriétés mécaniques [48].

III. Mélange d'oxydes $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

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

satisfaisante [50]. De plus, ZnO a montré une plus grande sensibilité aux divers gaz réducteurs. Pour améliorer les caractéristiques de détection de gaz de ces capteurs, des matériaux de taille nanométrique, qui ont une activité de surface élevée en raison de leurs rapports surface /volume accrus, ont été largement étudiés dans le domaine des capteurs de gaz. En outre, il existe de nombreuses publications de recherche sur l'utilisation du dopage des matériaux, l'ajout des additifs de métaux nobles, la multiplication des pellicules et des oxydes [51]. Les réactions à l'état solide de type $AO + B_2O_3 / AB_2O_4$ sont un moyen courant de fabriquer des oxydes spinelles. L'idée initiale de revêtir un nanofil de ZnO d'une fine couche d' Al_xO_y était une couche de passivation de surface pour réduire la recombinaison de charge indésirable. Deux études indépendantes ont montré qu'une couche de recouvrement Al_xO_y abaisse de manière efficace les émissions à niveau profond. Un tel recouvrement d'alumine semble utile pour l'application de nanofils de ZnO en tant qu'électrodes photoélectriques dans des cellules solaires à colorant en réduisant la recombinaison des paires électron-trou générées par les photons sur la surface du nanofil [52].

L'aluminate de zinc ($ZnAl_2O_4$) et le gallate de zinc ($ZnGa_2O_4$) sont des semi-conducteurs à large bande interdite avec des écarts de bande signalés de 3,8 - 3,9 et 4,4 - 5,0 eV, respectivement. Ces structures à large bande interdite sont utiles dans des applications photo-électroniques et optiques et sont étudiées en tant que matériaux candidats pour des revêtements optiques réfléchissants dans des applications aérospatiales. En raison de leur large bande interdite, ils ont suscité beaucoup d'intérêt en tant que matériaux d'oxyde conducteur transparent (TCO). Pour une conception matérielle efficace à cette fin, une bonne connaissance des propriétés électroniques de ces matériaux est essentielle [53]. Le matériau $ZnAl_2O_4$ a été utilisé dans de nombreuses réactions catalytiques, telles que les réactions de craquage, de déshydratation, d'hydrogénation et de déshydrogénation. En tant que matériau semi-conducteur à large bande, $ZnAl_2O_4$ a également été utilisé comme hôte de phosphore dopant avec des ions Mn et terres rares [54]. La synthèse de $ZnAl_2O_4$ est généralement réalisée par le procédé céramique typique impliquant la calcination du mélange physique de précurseurs (Al_2O_3 et ZnO) à des températures considérablement élevées de l'ordre de 1000 °C ou plus [55]. Les oxydes métalliques tels que TiO_2 , ZnO, SnO_2 et In_2O_3 sont des matériaux semi-conducteurs qui ont été étudiés en détail en raison de leur utilisation potentielle dans des applications de photo-catalyse et de détection de gaz. Les oxydes nanostructures présentent des avantages majeurs en raison de leur rapport surface /

volume élevé et de leur cristallinité élevée par rapport aux matériaux conventionnels [56]. La dégradation photo-catalytique des déchets de colorants est très importante en raison des normes de plus en plus strictes de contrôle de la pollution de l'environnement avant leur rejet dans l'environnement. Des activités photo-catalytiques élevées font que les photos catalyseurs semi-conducteurs (tels que TiO_2 et ZnO) présentent une vitesse de purification beaucoup plus élevée que les charbons actifs et les zéolites dans les eaux usées de colorants. Comparé au photo-catalyseur classique et important à base de TiO_2 , l'oxyde de zinc semble être une alternative appropriée, en raison du coût de synthèse relativement bas, la faible toxicité, les grands rendements quantiques, la stabilité chimique élevée et la similarité du mécanisme de photo-dégradation au TiO_2 [57]. La dégradation des colorants organiques en utilisant ZnAl_2O_4 comme photo-catalyseur en mélange avec ZnO est rapportée dans la littérature. Récemment, le nano-composite $\text{ZnO} / \text{ZnAl}_2\text{O}_4$ a été évalué pour la photo-dégradation du colorant de méthyle orange sous irradiation artificielle à la lumière UV. Une analyse photo-catalytique sous irradiation UV montre que les microsphères de $\text{ZnO} / \text{ZnAl}_2\text{O}_4$ présentent une performance de photo dégradation fortement améliorée du colorant bleu de méthylène par rapport à la poudre commerciale de ZnO [58].

IV. Photocatalyse

Un catalyseur, est une substance généralement un semi-conducteur qui augmente la vitesse d'une réaction chimique. La photocatalyse se produit au niveau du catalyseur suite à l'absorption de photons d'énergie supérieure au gap, des paires électrons-trous sont créées dans le semi-conducteur, respectivement des photoélectrons dans la bande de conduction et des photo-trous dans la bande de valence. Ces porteurs de charges ont une durée de vie limitée. Ils peuvent soit se recombiner suivant divers mécanismes soit diffuser en surface du semi-conducteur du fait du gradient de potentiel provoqué par la courbure des bandes. [59]

L'énergie la plus basse de la bande de conduction définit le potentiel de réduction des photoélectrons tandis que l'énergie la plus haute de la bande de valence détermine la capacité oxydante des photo-trous. Simultanément, se produit le transfert de molécules vers la zone interfaciale, puis la diffusion de celles-ci et enfin leur chimisorption sur un site actif de la surface du catalyseur. Des réactions d'oxydoréductions sont alors possibles. La particule adsorbée est photo-réduite si elle présente un potentiel supérieur à celui des photo-électrons. Dans le cas contraire, elle peut-être photo-oxydée si son potentiel est inférieur à celui des photo-trous. [59]

Les matériaux catalyseurs les plus employés sont des semi-conducteurs à large bande interdite, bien souvent des oxydes ou des sulfures (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS , ZnS , ...) [60, 61]. De ce fait, l'énergie potentielle des porteurs de charges photogénérés dans la bande de conduction et de valence est en accord avec les potentiels électrochimiques de couples redox (O_2 , H_2O , OH et composés organiques) et peuvent réagir via des réactions d'oxydo-réduction. [59]

La photocatalyse peut être utilisée dans le domaine du traitement de l'eau, de l'air et de la désodorisation, mais aussi comme agent antibactérien et trouve une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées. [59]

IV.1. Le processus de photocatalyse

La photocatalyse est une technique prometteuse pour la purification de l'eau qui utilise un milieu catalytique nanostructure légèrement actif pour dégrader divers polluants présents dans l'eau. La photocatalyse est un processus défini comme «une modification de la vitesse d'une réaction chimique ou son déclenchement sous l'action d'un rayonnement ultraviolet, visible ou infrarouge en présence d'une substance - le photocatalyseur - qui absorbe la lumière et participe à la transformation chimique. Des partenaires de réaction [62]. Dans un système de photo catalyse typique, un matériau semi-conducteur est utilisé comme milieu catalyseur, qui lors de l'absorption d'une énergie lumineuse supérieure à son énergie de bande interdite génère une paire électron-trou ($e - h$). La paire $e - h$ photo-générée produit alors dans l'eau des radicaux oxydants et / ou réducteurs hautement réactifs, tels que des super oxydes (O_2^-) des ions hydroxyles (OH^-) ou d'autres radicaux, dans l'eau. Ces radicaux dégradent toutes les molécules organiques / inorganiques polluantes présentes dans l'eau contaminée par certaines réactions secondaires. La dégradation des contaminants de l'eau peut également se produire par transfert direct des électrons ou trous photo-générés de la surface du catalyseur aux molécules de contaminants. La figure III.1 illustre le processus de photo catalyse qui se produit à la surface d'un catalyseur semi-conducteur nanostructure. La photo catalyse est un phénomène de surface et son mécanisme général est un processus complexe, qui implique cinq étapes de base : [63] (i) diffusion des réactifs à la surface du catalyseur, (ii) adsorption des réactifs à la surface du catalyseur, (iii) réaction à la surface du catalyseur, (iv) désorption des produits à la surface du catalyseur et (v) diffusion des produits à la surface du catalyseur. L'évolution possible de la dégradation des polluants organiques (OP) dans l'eau par photo catalyse est illustrée par les équations. (1) à (10) [64]:

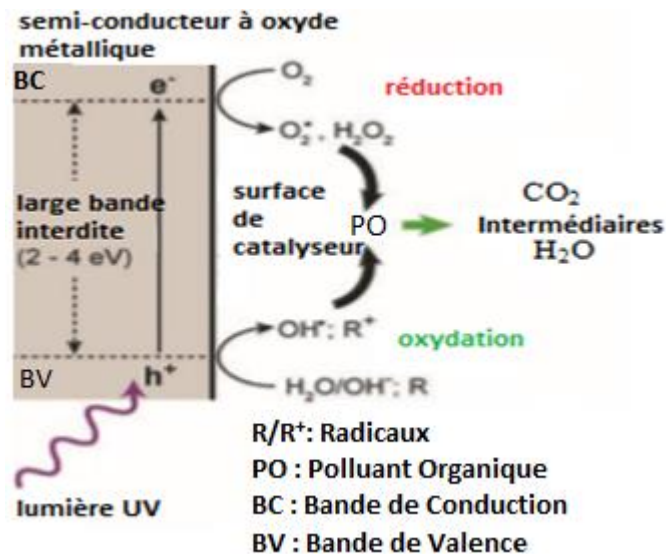
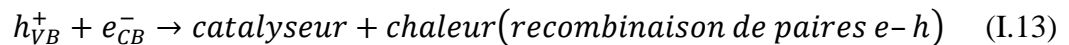
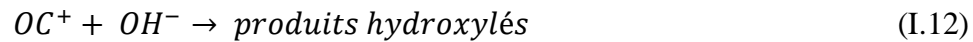
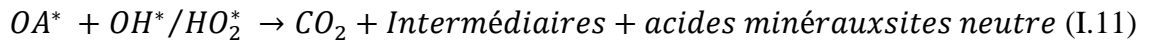
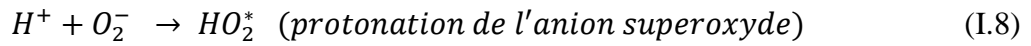
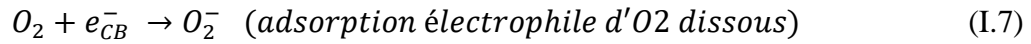
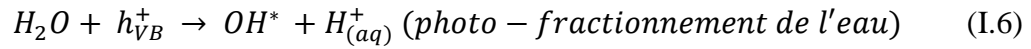
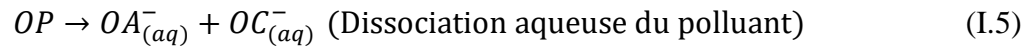
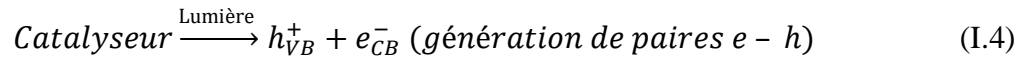


Figure III.1. Représentation schématique illustrant le processus de photo catalyse à la surface d'une photo catalyseur semi-conducteur à oxyde métallique nanostructure.

L'activité d'une photo catalyseur dépend fortement de sa capacité à générer une paire e-h lors de l'absorption de la lumière. La paire e-h photo-générée dans le catalyseur semi-conducteur a généralement une très petite durée de vie et il est essentiel d'utiliser ces électrons et trous libres pour des réactions secondaires avant leur recombinaison (Equation. (10)). Par Exemple, les trous dans la bande de cantonnière (VB) de TiO₂ sont de bons agents oxydants avec un potentiel redox d'environ +1,0 à +

3,5V par rapport à NHE (électrode à hydrogène normale), tandis que les électrons dans la bande de conduction (CB) sont bons agents réducteurs avec un potentiel redox d'environ +0,5 à - 1,5 V par rapport à NHE [65,66]. Ainsi, les trous dégradent les molécules organiques adsorbées en surface par oxydation, et de même, les électrons les dégradent par le processus de réduction, soit directement ou par d'autres voies indirectes, comme mentionné ci-dessus. La position des bandes d'énergie dans divers matériaux semi-conducteurs par rapport au vide et aux échelles électrochimiques est illustrée à la figure III. 2.

L'application de matériaux semi-conducteurs nanostructures pour la photo catalyse est plus appropriée par rapport à leurs homologues en vrac, car la plupart des électrons et trous photo-générés sont disponibles à la surface du nano-photo catalyseur en raison de son rapport surface / volume élevé.

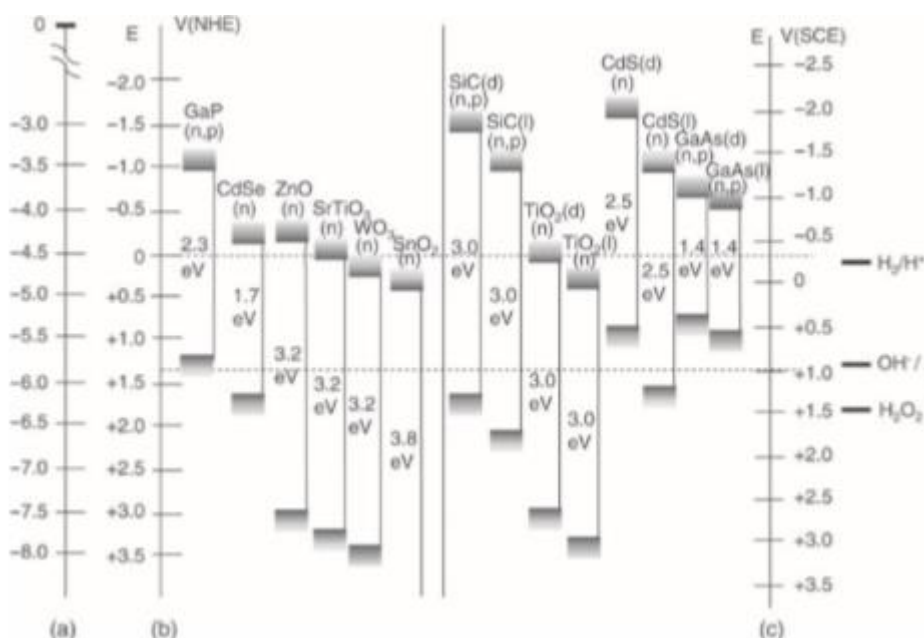


Figure III.2. Position des bandes d'énergie dans divers matériaux semi-conducteurs par rapport au vide et aux échelles électrochimiques. Les échelles marquées (a), (b) et (c) représentent respectivement les électrodes de vide, d'hydrogène normal (NHE) et de calomel saturé (SCE). Reproduit avec la permission de [66].

Pour une photo catalyseur efficace, le semi-conducteur devrait avoir une large bande interdite afin de produire une paire e-h avec une énergie suffisante pour transporter des réactions secondaires, et la recombinaison d'une paire e-h devrait être aussi faible que possible. Une photo catalyseur idéal devrait présenter les propriétés suivantes: (i) haute photo activité, (ii) inertie biologique et chimique, (iii) photo stabilité, (iv) non toxicité et

(v) rapport coût-efficacité [67]. Quelques exemples de photo catalyseurs semi-conducteurs nanostructures généralement utilisés sont dioxyde de titane (TiO_2), oxyde de zinc (ZnO), oxyde ferrique (Fe_2O_3), sulfure de zinc (ZnS) et sulfure de cadmium (CdS) [68]. Les semi-conducteurs à large bande interdite absorbent dans la région UV du spectre solaire. Cependant, l'utilisation de sources de lumière UV à haute énergie pour exciter les catalyseurs peut ne pas être une solution rentable dans tous les cas. Par conséquent, la recherche se concentre actuellement sur l'utilisation de la partie visible du spectre solaire pour effectuer la photo catalyse. L'énergie solaire qui frappe la surface de la Terre contient près de 46% de lumière visible, 47% de rayonnement infrarouge et seulement 7% de lumière ultraviolette (UV). Plusieurs tentatives ont été rapportées pour la modification des catalyseurs semi-conducteurs à large bande interdite afin de récolter la région de lumière visible du spectre solaire, et leur photo catalyse en lumière visible pour dégrader divers contaminants organiques. Certaines de ces techniques incluent: (i) le dopage des catalyseurs semi-conducteurs avec des métaux de transition, tels que le manganèse, le cuivre, le nickel, le cobalt etc., [69–70] (ii) le dopage avec des non-métaux, comme l'azote, le soufre, le bore, les halogènes etc., [71–72] (iii) couplage avec des semi-conducteurs à bande interdite étroite [73–74] (iv) sensibilisation de la surface du catalyseur nanostructure par des colorants et polymères organiques actifs à la lumière visible, [75–76], (v) création d'états de défaut intermédiaires dans la bande interdite des photo catalyseurs à semi-conducteurs, [77–78] et (vi) application de nanoparticules métalliques pour la surface photo catalyse de la lumière visible induite par les plasmon.[79–80] Les avantages de l'utilisation de la lumière solaire pour la photo catalyse sont que l'énergie solaire est gratuite et disponible en abondance. De plus, de tels systèmes photo catalytiques actifs en lumière visible seront très utiles pour les applications extérieures, comme les procédés de traitement des eaux usées.

IV.2. Les Applications de photo catalyse

Comme écrit précédemment, la dégradation photo catalytique est déjà employée pour minéraliser totalement de nombreux composés organiques (en phase liquide ou gazeuse), mais ce sont surtout les ultraviolets qui sont actifs. Cette technique laisse entrevoir un large champ d'applications. [81]

- Traitement de l'eau : contre les colorants organiques, les pesticides non-minéraux, certains engrais, les virus et bactéries.

- Traitement de l'air (désodorisation) et comme agent antibactérien ; son assainissement, sa désodorisation.
- Application médicales : elles semblent possibles (par exemple pour traiter des cellules infectées).
- Application industrielles : du verre autonettoyant utilise déjà ce principe, associé dans ce cas à une seconde propriété : la superhydrophilie. De nombreux usages sont à l'étude, dont par exemple un « textile lumineux photo catalytique ».

Index des références bibliographiques :**Premier Chapitre**

- [1] Y. S. Fu, X. W. Du, S. A. Kulinich, J. S. Qiu, W. J. Qin, R. Li, J. Sun, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 16029-16033.
- [2] T. Pellegrino, L. Manna, S. Kudera, *Nano Lett.*, 2004, 4, 703 -707.
- [3] Z. L. Wang and, J. H. Song, *Science*, 2006, 312, 242-246.
- [4] C. H. Liu, J. A. Zapien, Y. Yao, X. M. Meng, C. S. Lee, S. S. Fan, Y. Lifshitz, S. T. Lee, *Adv. Mater.*, 2003, 15, 838-841.
- [5] Z. L. Wang, X. Y. Kong, Y. Ding, P. X. Gao, W. L. Hughes, R. S. Yang, Y. Zhang, *Adv. Funct. Mater.*, 2004, 14, 943-956.
- [6] C. Johnson, H. Q. Yan, P. D. Yang and R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. B.*, 2003, 107, 8816-8820.
- [7] K. Vernieuwe, « Synthesis of aqueous inks for the deposition of Al doped ZnO thin films and patterns ». Thesis submitted in fulfilment of the requirements for the degree of Doctor (Ph.D.) in Science: Chemistry.
- [8] https://www.memoireonline.com/11/10/4089/m_Etude-du-dopage-des-couches-minces-de-ZnO-elaborees-par-spray-ult.3rasonique4.html 2018.
- [9] B. Hannane, « Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs ». Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2007.
- [10] X. D. Wang, C. J. Summers and Z. L. Wang, *Nano Lett.*, 2004, 4, 423-426.
- [11] H.M, Xiong, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 4251–4262.
- [12] A van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *J. Lumin.*, 2000, 90, 123-128.
- [13] T. S. Vaishnavi, P. Haridoss, C. Vijayan, *Mater. Lett.* 2008, 62, 1649-1651
- [14] K. G. Kanade, B. B. Kale, R. C. Aiyer, B. K. Das, *Mater. Res. Bull.* 2006, 41, 590- 600.
- [15] S. Li, S. Meierott, J. M. Koehler, *Chem. Eng. J.*, 2010, 165, 958-965.
- [16] A. van Dijken, J. Makkinje, A. Meijerink, *J. Lumin.*, 2001, 92, 323–328.
- [17] Y. Kim, S. Kang, *Acta Materialia*, 2011, 59, 3024–3031.
- [18] NR. Jana, HH. EM, Yu, EM. Ali, Y. Zheng, JY. Ying, *Chem Commun*, 2007, 1406– 1408.
- [19] A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *J. Lumin.*, 2000, 87, 454-456.
- [20] H.M, Xiong, R.Z, Ma, S.F. Wang, Y.Y, Xia, *J Mater Chem*, 2011, 21, 3178-3182.
- [21] V. Srikant, D.R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83 (1998) 5447.
- [22] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, *physica status solidi b*, 229, 2, 911 (2001).
- [23] M. Mostefa, « Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel ». These de doctorat, Université Mohamed khider de Biskra, 2014.
- [24] W.H. HIRSCHWALD et al, *Current Topics in Materials Science*, Vol (7), pp. 143-482 (1981).

- [25] A. Moustaghfir, « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate ». Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, 2004.
- [26] E. Abdellah, « Contribution au Développement des matériaux nano-composites à base de zno et polymère étude structural et optique ». Mémoire de Magister, Université des frères Mentouri Constantine, 2015.
- [27] K. Belakroum, « Magnétisme et structure dans le système spinelle $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ ($1,00 \leq y \leq 1,30$) : Frustration et comportement verre de spin ». Thèse de doctorat en physique, Université Mentouri-Constantine (2009).
- [28] E. Houseroft, A. G. Chaepe, « Chimie inorganique ». 3^{ème} Editoin De Boeck 2010.
- [29] [ressources.univ-lemans.fr /spinelle.html](http://ressources.univ-lemans.fr/spinelle.html), 2018.
- [30] J. Angenault, « Symétrie and structure cristalochimie du solide ». Vuibert nouvelle collection de chimie.
- [31] L. Cornu, « Matériaux X-chromo luminescents de type spinelle et elpasolite : relation structure-propriétés ». Thèse de doctorat, Université de bordeaux, 2014 Français.
- [32] A. Quentin, « Modification structurales de spinelles sous irradiation ». Thèse de doctorat de l'Université de coen.
- [33] http://public.iutenligne.net/chimie/valls/chimie-du-solide/ternaires_spinelle, 2018.
- [34] J. Popovic, E. Tkalcec, B. Grzeta, S. Kurajica, B. Rakvin, « Inverse spinel structure of Co-doped gahnite ». American Mineralogist, Volume 94, pages 771–776, 2009.
- [35] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltachea, M. Rérat, H. Reshak, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, « Full-potential calculations of structural, elastic and electronic properties of MgAl_2O_4 and ZnAl_2O_4 compounds ». Physics Letters A 344 (2005) 271–279.
- [36] Z. Zhang, Y. Wang, « Investigation of the electronic structure and photoluminescence properties of Eu^{3+} in Sr_2Mg_1 ». Chinese Science Bulletin, 57 : 8 2012, Doi : 10.1007/s11434-011-4946-5.
- [37] G. SALEK, « Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 3$) et Cu_2O_3 ». Thèse de doctorat, Université Toulouse 2013.
- [38] S. Derradji, « Etude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés des oxydes de la structure spinelle NiFe_2O_4 ». Thèse de doctorat, Université Mohamed khider-Biskra -2015.
- [39] S. Moualkia, « Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) ». Thèse de doctorates, Université Mentouri-Constantine 2010.
- [40] M. Kumar, V. Natarajan and S. V. Godbole, « Synthesis, characterization, photoluminescence and thermally stimulated luminescence investigations of orange redemitting Sm^{3+} doped ZnAl_2O_4 phosphor ». Bulletin Materials Science, 37: 6 (2014).
- [41] E. M. A. jamal, D. S. Kumar, M. R. Anantharaman, « On structural, optical and dielectric properties of zinc aluminate nanoparticles ». Bull. Mater. Sci, Vol. 34, No. 2, 2011.
- [42] C.-C. Yang, S.-Y. Chen, S.-Y. Cheng, « Synthesis and physical characteristics of ZnAl_2O_4 /Eu core-shell structure via hydrothermal route ». Powder technology 148(2004)3-6.
- [43] S.-F. Wang, G.-Z. Sun, L.-M. Fang, L. Lei, X. Xiang, X.-T. Zu, « A comparative study of ZnAl_2O_4 nanoparticles synthesized from different aluminum salts for use as fluorescence materials », Scientific reports, 21 January 2015.
- [44] X. Li, Z. Zhu, Q. Zhao, L. Wang, « Photo catalytic degradation of gaseous toluene over ZnAl_2O_4 Prepared by different methods: A comparative study ». Journal of hazardous materials, 186(2011)2089-2096.

- [45] E. Angasa, I. N. Sari, P. K. Wardani, Ghufira, S. P. Yudha and I. Gustian, « Synthesis of Zinc Aluminate ($ZnAl_2O_4$) by using water extract of *Impatiens balsamina* L ». *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2015, 7(10):518-521.
- [46] J.-P. Mosnier, M. O. Heury, « Growth and characterisation of epitaxially ordered zinc aluminate domains on c-sapphire ». *Thin Solid Films*, 516 (2008) 1725–1735.
- [47] B. S. Barros, P. S. Melo, R. H. G. A. Kiminami, A. C. F. M. Costa, G. F. de Sa, S. Alves Jr, « Photophysical properties of Eu^{3+} and Tb^{3+} -doped $ZnAl_2O_4$ phosphors obtained by combustion reaction ». *J Mater Sci* (2006) 41:4744–4748.
- [48] M. G.-Hipoilto, O. H.-Pérez, O. A.-Fregoso, E. Matinez, J. G.-Mendoza, Falcony, « Characterization of europium doped zinc aluminate luminescent coatings synthesized by ultrasonic spray pyrolysis process ». *Optical Materials* 22 (2003) 345–351.
- [49] M. Hjiri, L. El Mir, S. G. Leonardi, « Synthesis, characterization and sensing properties of azo and izo nanomaterials ». Doi: 10.3390/chemosensors2020121.
- [50] Y. Wu, J. Du, K.-L. Choy, L. L. Hench, J. Guo, « Formation of interconnected micro structural $ZnAl_2O_4$ films prepared by sol-gel method ». *Thin solid films*, 472(2005)150-156.
- [51] V. D. Kapse, « Preparation of nanocrystalline spinel-type oxide materials for gas sensing applications ». *Research Journal of Chemical Sciences*, Vol. 5(8), 7-12, August (2015), ISSN 2231-606X.
- [52] H. J. Fan, Y. Yang, M. Zacharias, « ZnO-based ternary compound nanotubes and nanowires ». *Journal of Materials Chemistry*, DOI :10.1039/b812619d.
- [53] H. Dixit, N. Tandon, S. Cottenier, R. Saniz, D. Lamoen, B. Partoens, V. V. Speybroeck, M. Waroquier, « Electronic structure and band gap of zinc spinel oxides beyond LDA: $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$ and $ZnIn_2O_4$ ». *New Journal of Physics*, 13 (2011) 063002 (11pp).
- [54] Q. Hou, F. Meng, J. Sun, « Electrical and optical properties of Al-doped ZnO and $ZnAl_2O_4$ films prepared by atomic layer deposition ». *Hou et al. Nanoscale Research Letters* 2013, 8:144.
- [55] A. Elhalil, F. Z. Mahjoubi, R. Elmoubarki, M. Sadiq, M. Abdennouri, N. Barka, « Synthesis of mixed ZnO- $ZnAl_2O_4$ and pure $ZnAl_2O_4$ nanoparticles from layered double hydroxide structure and their photocatalytic activity for the degradation of pharmaceutical pollutants ». *Univ Hassan, Morocco*.
- [56] N. Tabet, M. Faiz, N. Maalej, A. Mekki, A. Sunaidi, Z. Yamani, « Nanostructured oxides and their applications in gas sensing and photocatalysis », international conference on new materials and active devices». 23-25 May 2011, Oum-El-Bouaghi (Algeria).
- [57] R. Hou, Y. Kuang, Z. Zhao, F. Zhang, S. Xu, « Enhanced photocatalytic performances of hierarchical ZnO/ $ZnAl_2O_4$ microsphere derived from layered double hydroxide precursor spray-dried microsphere ». *Journal of Colloid and Interface Science*, 407 (2013) 17–21.
- [58] S. Battistona, C. Rigoa, E. C. Severoa, M. A. Mazuttia, R. C. Kuhna, A. Gündelb, E. L. Folettoa, « Synthesis of zinc aluminate ($ZnAl_2O_4$) spinel and its application as photo catalyst ». *Materials Research*. 2014; 17(3): 734-738.
- [59] H. Benelmadjat « Elaboration et caractérisation de matériaux amorphes purs et dopés » Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine 2011.
- [60] G. Torres Delgado, C. I. Zúñiga Romero, S. A. Maye'nHerna'ndez, R. Castanedo Pe'rez, O. Zelaya Angel, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. Vol. 93 (2009) 55– 59.
- [61] T. Jia, W. Wang*, F. Long, Z. Fu, H. Wang, Q. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 484 (2009) 410–415.
- [62] A. D. McNaught and A. Wilkinson, *IUPAC Gold Book*, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).

- [63] K. Pirkanniemi and M. Sillanpää, *Chemosphere* 48, 1047 (2002).
- [64] V. Pareek and A. A. Adesina, *Handbook of Photochemistry and Photobiology: Inorganic Photochemistry*, edited by H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, Los Angeles (2003).
- [65] M. Grätzel, *Heterogenous Photochemical Electron Transfer*, Taylor and Francis, New York (1988).
- [66] C. G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, Amsterdam (2007).
- [67] D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, and A. A. C. M. Beenackers, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 102 (2001).
- [68] A. Hagfeldt and M. Graetzel, *Chem. Rev.* 95, 49 (1995).
- [69] R. Ullah and J. Dutta, *J. Hazard Mater.* 156, 194 (2008).
- [70] T. Fu, Q. Gao, F. Liu, H. Dai, and X. Kou, *Chin. J. Catal.* 31, 797 (2010).
- [71] J. Graciani, A. Nambu, J. Evans, J. A. Rodriguez, and J. F. Sanz, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 12056 (2008).
- [72] Z. Tao, X. Yu, X. Fei, J. Liu, Y. Zhao, H. Wu, G. Yang, S. Yang, and L. Yang, *Mater. Lett.* 62, 3018 (2008).
- [73] L. Wu, J. C. Yu, and X. Fu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 244, 25 (2006).
- [74] J. Liu, R. Yang, and S. Li, *Rare Metals.* 25, 636 (2006).
- [75] J. Moon, C. Y. Yun, K. W. Chung, M. S. Kang, and J. Yi, *Catal. Today* 87, 77 (2003).
- [76] S. Sarkar, A. Makhal, T. Bora, K. Lakhsman, A. Singha, J. Dutta, and S. K. Pal, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4, 7027 (2012).
- [77] I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara, and K. Takeuchi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 161, 205 (2000).
- [78] I. Justicia, G. Garcia, G. A. Battiston, R. Gerbasi, F. Ager, M. Guerra, J. Caixach, J. A. Pardo, J. Rivera, and A. Figueras, *Electrochim. Acta* 50, 4605 (2005).
- [79] S. T. Kochuveedu, D.-P. Kim, and D. H. Kim, *J. Phys. Chem. C* 116, 2500 (2011).
- [80] S. Sarkar, A. Makhal, T. Bora, S. Baruah, J. Dutta, and S. K. Pal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 12488 (2011).
- [81] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Photocatalyse>

Chapitre II :

Techniques expérimentales

D'élaboration et de caractérisation



Dans ce chapitre on donne un aperçu sur la préparation du dépôt des films minces du système ZnO /ZnAl₂O₄ et l'oxyde de zinc ZnO dopé par voie chimique qui Consiste en le spray pyrolyse, puis on rappelle les différentes méthodes de caractérisation employées dans l'étude des caractéristiques des couches minces. On a réalisé notre de synthèse dans le « **Laboratoire de Structures, Propriétés et Interaction Inter-Atomiques** » (LASPIA) de l'université Abbes Laghrour de Khenchela.

Dans notre travail, nous avons choisi une méthode par voie chimique qui est le spray pyrolyse, pour les raisons suivantes :

- c'est une méthode attractive pour le dépôt des films avec une bonne uniformité et sur une large surface.
- C'est une technique simple et peu coûteuse.
- C'est une méthode développée pour les dépôts des oxydes conducteurs et les applications des cellules solaires : L'aspect rugueux de couches obtenues par cette méthode permet de piéger la lumière.
- C'est une méthode qui présente une vitesse de dépôt considérable. [1- 2]

Cette technique sera plus détaillée par la suite.

II. Techniques d'élaboration des couches minces

On appelle couche mince, un matériau dont l'épaisseur est très petite devant les deux autres dimensions (largeur et longueur). En pratique une couche est considérée mince lorsque son épaisseur est inférieure à quelques 100 nm. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne des modifications des propriétés physiques selon cette dimension [3]. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera important [4].

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (Figure II. 1). Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD" (Eng. Physical Vapour Deposition), l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire et la pulvérisation cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution. Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapour Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin et dip-coating emploient des solutions comme précurseurs [5].

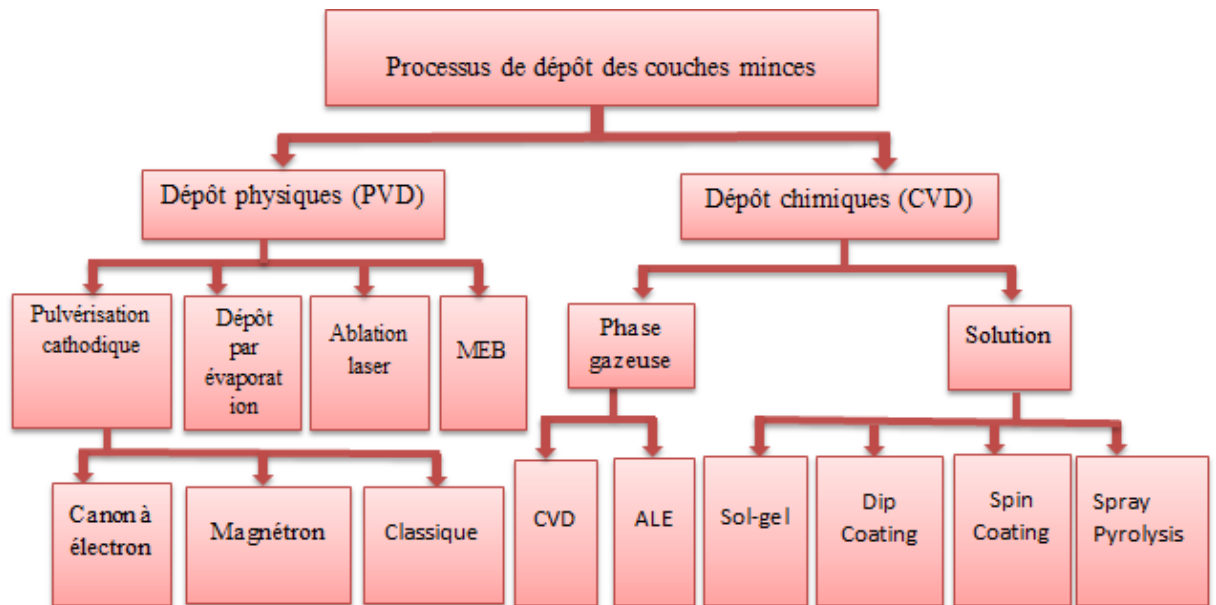


Figure II.1. Méthodes générales pour déposer des couches minces.

II.1. Technique du dépôt par pulvérisation chimique réactive "spray pyrolyse"

II.1.1 Principe de la technique

Le terme " spray pyrolyse " est composé de deux mots :

"Spray" est le mot anglais qui exprime le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation "Pyrolyse" qui exprime la décomposition chimique du jet liquide sur le substrat chauffé [6].

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, les revêtements en céramique et les poudres [7], les métaux nobles, les oxydes métalliques, les oxydes spinelles [8]. (La figure II. 2) représente le principe de la technique du dépôt par pulvérisation chimique réactive " spray pyrolyse " [9]. Le principe de base consiste à atomiser en gouttelettes une solution le plus souvent de chlorures métalliques [10], la solution contenant les matériaux précurseurs est déposée et générée par ultrasons et pulvérisée à travers un atomiseur de pulvérisation sur un substrat chauffé. Les solvants dans la solution sont vaporisés lorsque la solution prend contact avec le substrat chaud produisant un revêtement solide sur le substrat [11] ainsi la couche mince est formée. La température du substrat impacte l'orientation des cristallites, morphologie et d'autres propriétés du film [12]. La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suite :

(1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.

(2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat [13].

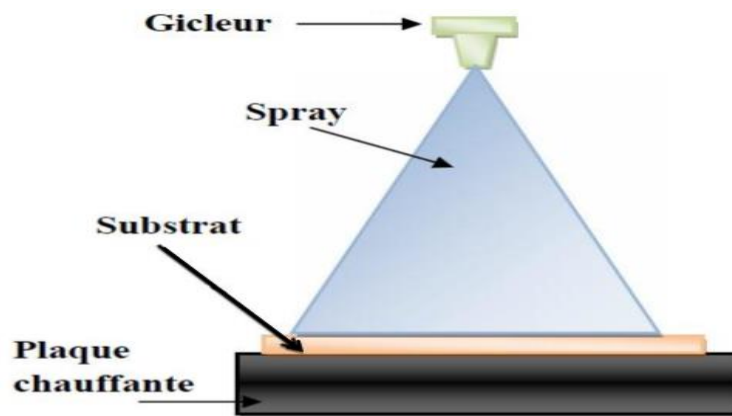


Figure II.2 Représentation schématique du procédé de dépôt de spray pyrolyse [13].

Les paramètres les plus importants dans cette technique sont : la température du substrat, le débit du gaz porteur, la distance bec-substrat ainsi que le contenu et la concentration de la solution. Parmi ces variables, la température du substrat a été considérée comme le facteur le plus important dans la production de film mince à partir du spray pyrolyse par pulvérisation; c'est parce que les gouttelettes de séchage, de décomposition, de cristallisation et de croissance des grains dépendent fortement de ce paramètre [14].

II.1.1.1- Pulvérisation

Deux méthodes sont généralement utilisées pour pulvériser la solution contenant le matériau source : - la pulvérisation pneumatique : la production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé qui aspire et fait éclater le liquide. - La pulvérisation ultrasonore : l'aérosol est généré à partir des vibrations haute fréquence produites au sein de la solution, et localisées vers la surface libre du liquide. Lorsqu'un faisceau d'ultrasons est dirigé vers une interface gaz liquide, il se forme un geyser dont la hauteur est fonction de l'intensité acoustique. Ce geyser s'accompagne de la production d'un aérosol, résultant des vibrations engendrées à la surface du liquide et de la cavitation à l'interface gaz liquide. C'est le procédé pyrosol.

II.1.1.2.La pyrolyse

En fonction de la température du substrat, Spitz et Viguié [15] ont proposé différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol (figure II.3). Schéma A : la gouttelette atteint le substrat ; le solvant s'évapore en laissant un précipité qui se décompose alors à l'état solide. Schéma B : le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir et le précipité frappe le substrat en se décomposant en

phase solide. Schéma C : le solvant s'évapore, le précipité fond et se vaporise (ou se sublime). Il y a alors diffusion des vapeurs vers le substrat et production d'une réaction en phase hétérogène lors du contact [16]. C'est le processus classique du dépôt chimique en phase vapeur. On peut remarquer qu'il est alors possible de définir, comme en CVD, une zone d'évaporation et une zone de réaction, la zone d'évaporation présentant, ici, un profil plus complexe, puisque le solvant doit être évaporé. Schéma D : à plus haute température, la réaction chimique n'a plus lieu en phase hétérogène, mais en phase homogène (gazeuse) avec production de fines particules de poudre qui peuvent se déposer sur le substrat. Les meilleures couches sont obtenues avec le schéma C qui correspond aux conditions de dépôt chimique en phase vapeur. Une répartition large en taille des gouttelettes conduira à un processus mixte. La distribution homogène en taille des gouttelettes obtenues par la pulvérisation ultrasonore permet, en ajustant convenablement la température du substrat, de se placer uniquement dans le cas C ; les couches obtenues sont alors adhérentes et de très bonne qualité [17].

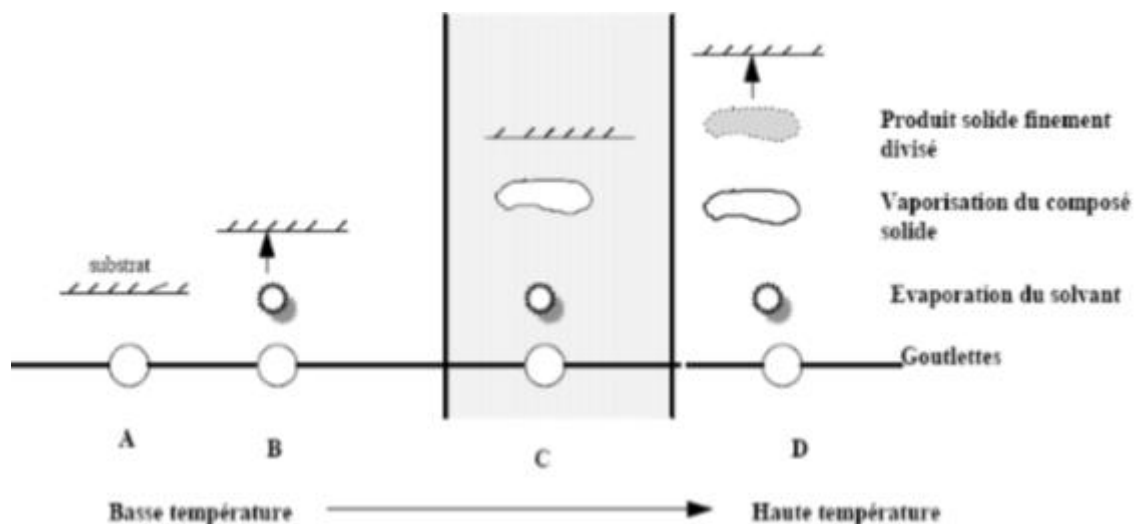


Figure II.3: Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température.

II.1.2 Equipement de la technique

L'équipement du technique spray utilisé dans le cadre de notre travail est schématisé sur (la figure II.4) L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur (ou pulvérisateur ou gicleur), d'un réchauffeur du substrat, d'un contrôleur de la température et d'un générateur de pression.

Ce système est placé sous une hotte de façon à minimiser au maximum la fuite des gaz pouvant se dégager pendant les dépôts.

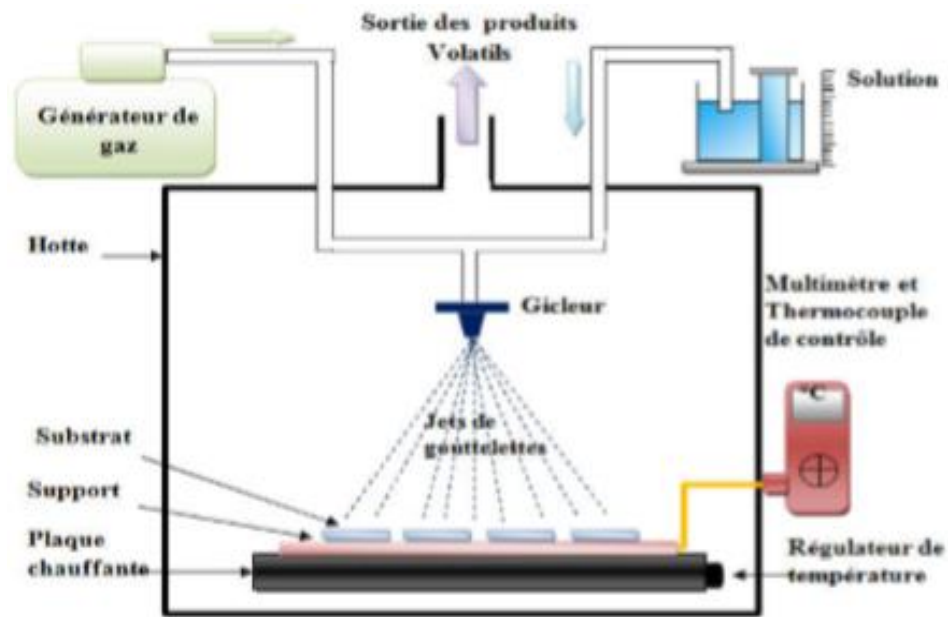


Figure II.4 Schéma de la technique de pulvérisation spray pyrolyse

Cette technique a été montée au «Laboratoire de Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques» (LASPI2A) de l'université Abbes Laghrou de Khenchela. Les principaux aspects de ce système sont :

Pulvérisateur (ou Gicleur) : Le pulvérisateur est un atomiseur pneumatique en lucite qui est une matière en plastique résistante aux attaques chimiques provoquées par les solutions utilisées. Le gicleur comprend deux canaux, l'un pour la solution et l'autre pour le gaz (air, azote, ...), qui se joignent à l'extrémité inférieure du gicleur, assurant ainsi la pulvérisation de la solution sur les substrats. Il est placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance du bec au substrat.

Système de chauffage : constitué d'une plaque portée à quelques millimètres au-dessus d'une résistance bobinée à l'intérieur d'un bloc d'argile et insérée dans une cuvette métallique. Elle est munie d'un système de régulation qui minimise les différences de température à l'équilibre provoquées par la solution pulvérisée et le flux du gaz porteur ayant le rôle de chauffer le substrat jusqu'à la température de formation du composé.

Thermocouple de contrôle : Le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple Nickel-Chrome-Nickel, placé sur la plaque chauffante et relié à un thermomètre (AMPROBE 38XR-A) permettant la lecture directe de la température. Il nous est également la possibilité de détecter d'une manière relative la température du substrat au cours de la pulvérisation.

Générateur du gaz : permet de transformer la solution au niveau du gicleur jusqu'au substrat. La conduite du gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer.

II.1.3. PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Pour réaliser le dépôt des films minces ZnO/ZnAl₂O₄ on a passé par des procédures très nécessaires.

II.1.3.1. Choix du substrat de dépôt

Les propriétés des films dépendent beaucoup de l'état de la nature du substrat et de la préparation de sa surface. En effet le processus de dépôt est directement influencé par la rugosité, les propriétés chimiques et l'énergie de surface. Les substrats utilisés sont des lames de verre (ISOLAB) de surface 7 x 2.5 cm² et d'épaisseur égale à 1 mm (figure II.5), du silicium monocristallin et le verre conducteur (ITO, FTO) pour les recuits thermiques et les mesures électriques.

Le choix du verre comme substrat de dépôt est dû aux raisons suivantes :

- Leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.
- Son coefficient de dilatation thermique et très proche de celui du ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8.5 * 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7.2 * 10^{-6} K^{-1}$) [18] de manière à favoriser une bonne adhérence et minimiser les contraintes thermiques à l'interface couche-substrat.
- Raisons économiques : moins coûteux et disponible.



Figure II. 5 Les substrats

II.1.3. 2. Nettoyage des substrats

Avant de faire le dépôt du mélange les substrats doivent subir un nettoyage par un bain ultrasonique de type Bandelin Sonorex (Figure II.6) cette étape est très importante pour éliminer les impuretés qui peuvent affecter les réactions chimiques et la qualité du dépôt. Les étapes de nettoyage sont les suivantes :

1. Bain ultrasonique à l'eau distillée 15 minutes (15 min).
2. Rinçage à l'eau distillée.
3. Bain ultrasonique à l'éthanol 15 min.
4. Rinçage à l'eau distillée.
5. Bain ultrasonique à l'acétone 15 min.
6. Rinçage à l'eau distillée.
7. Séchage.

On évite de toucher la surface du substrat pour éviter toutes contaminations.



Figure II.6 Bain ultrasonique

II.1.3. 3. Préparation de la solution

Dans le dépôt du mélange d'oxydes $ZnO/ZnAl_2O_4$, on va préparer deux solutions à partir des sels de l'acétate de zinc $[Zn(CH_3COO_2)_2 \cdot 2H_2O]$ et d'acétate d'aluminium hydraté $(C_2H_2AlO_4)$. On a utilisé la balance analytique (Figure II. 5) pour peser les poudres, puis on a dissous $[Zn(CH_3COO_2)_2 \cdot 2H_2O]$ dans l'eau distillée et $(C_2H_2AlO_4)$ dans les solvants suivants : l'eau distillée, l'éthanol et le méthanol.

La masse du sel utilisée est calculée par l'expression suivante :

$$m_{\text{précurseur}} = \frac{[M] \cdot Mr \cdot V_0}{1000} \quad \text{II.1}$$

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

$[M]$: Molarité de la solution.

V_0 : Volume utilisé.

Mr : Masse molaire de précurseur.

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



Figure II.7. Agitateur et la balance analytique.

II.1.3.4. Conditions expérimentales

La température de chauffage de substrat sélectionnée est de 450°C. Les paramètres utilisés pour les dépôts sont :

- ✓ Pression dynamique de gaz porteur (air comprimé sec) : 2 Bars.
- ✓ Solution du spray : précurseur: $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ dissout dans de l'eau désionisée à différentes concentrations.
- ✓ Temps de dépôt : 3h.
- ✓ Débit de précurseur: 10ml/h.

Les paramètres conditionnant ce dépôt sont regroupés dans le tableau suivant :

Température de substrat (°C)	$T_s = 450^\circ\text{c}$
Distance bec-substrat (cm)	H = 10 cm
Débit de pulvérisation (ml/min)	D = 10 ml/h

Tab II.1. Conditions de dépôt

II.1.3.5. Traitement thermique

L'objectif de ce travail, est d'étudier l'influence de la température du recuit sur des couches minces de ZnO/ZnAl₂O₄ déposées sur des substrats en verre. Les conditions de dépôt ont été choisies en se basant sur la littérature et suite à plusieurs essais. Les dépôts ont subies un traitement thermique pour améliorer leurs cristallinité et conductivité. Les dépôts ont subies un traitement thermique pour améliorer leurs cristallinité et conductivité. La gamme de température sélectionnée est de 450°C à 650°C avec un pas de 5°C/min. Le traitement thermique peut être défini comme une combinaison d'opérations de chauffage et de refroidissement appliquées à un métal ou un alliage à l'état solide, afin d'obtenir les conditions ou propriétés souhaitées. Les traitements thermiques peuvent être utilisés pour homogénéiser les alliages afin d'améliorer leur maniabilité à chaud, ramollir les

métaux avant et pendant des opérations de traitement à chaud et à froid ou modifier leur microstructure de façon à obtenir les propriétés mécaniques voulues. Les traitements thermiques des alliages métalliques sont également utilisés pour modifier la composition chimique superficielle d'un matériau [19].

Les traitements thermiques dans la masse sont:

- ❖ Trempe (gaz ou huile),
- ❖ Revenu,
- ❖ Recuits [20].

Deux paramètres ont été étudiés pour caractériser le meilleur recuit : la température et le temps [21]. Le recuit passe par un cycle ; d'une montée en température de 5 °C/min à la température de recuit (on va la désignée par T_{rec} dans notre rédaction) pendant un temps t (paliers) est enfin un refroidissement à la température ambiante (le refroidissement peut être contrôlé et lent ou bien rapide par une trempe). Les recuits de nos films à T_{rec} pendant 02 heures ont été effectués dans un four classique de type Protherm. Le cycle de chauffage, pour tous les essais est comme suit :

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

II.1.3.6. Dispositif expérimental

Le dépôt de couche mince par spray pyrolyse ultrasonique (USP) a été réalisé au laboratoire de structures, propriétés et interaction inter-atomiques (LASPI²A) de l'université Abbes Laghrour de Khenchela, le matériel expérimental utilisé est présenté sur la (Figure II.8).

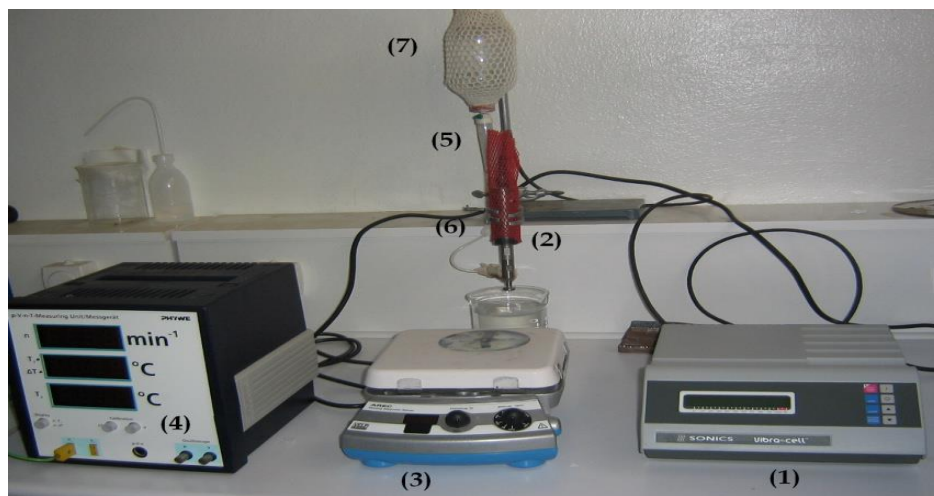


Figure II.8. Dispositif de dépôt de couches minces par spray pyrolyse ultrasonique.

Le dispositif est composé des éléments suivants :

1. Alimentation électrique de l'atomiseur à ultrasons.
2. Transducteur piézoélectrique et sonde d'atomisation.
3. Un porte substrat + chauffage par effet joule + Régulateur de température.
4. Bloc de mesure de la température.
5. Chambre à compte-gouttes.
6. Rampe à molette qui régule le débit.
7. Flacon porte solution.

II.2. Technique du dépôt par pulvérisation chimique réactive " Sol-Gel "

Le procédé sol-gel est une technique assez récente de synthèse de matériaux céramiques à l'état solide sous forme de couche minces par exemple. Il consiste en l'hydrolyse et la condensation de Précurseurs chimiques. L'idée de base du procédé sol-gel est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température. Deux familles de précurseurs sont fréquemment utilisées: les sels métalliques en solution aqueuse (nitrates, chlorures,...) et les métal-organiques (alcoxydes, acétates,...). Le procédé sol-gel est lorsqu'un substrat est recouvert par une solution, l'évaporation du solvant provoque le rapprochement des espèces chimiques qui, ensuite, peuvent réagir entre elles pour former un film (xérogel). Les techniques les plus utilisées pour le sol-gel sont Le "spin-coating" et le "dip-coating" (figure II.9). Pour le dip-coating, le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/min) et vertical d'un substrat immergé préalablement dans le sol de façon à y déposer une couche mince liquide qui conduira, après évaporation du solvant, drainage du liquide en excès et polymérisation du dépôt, à un film xérogel (gel contenant encore du solvant).

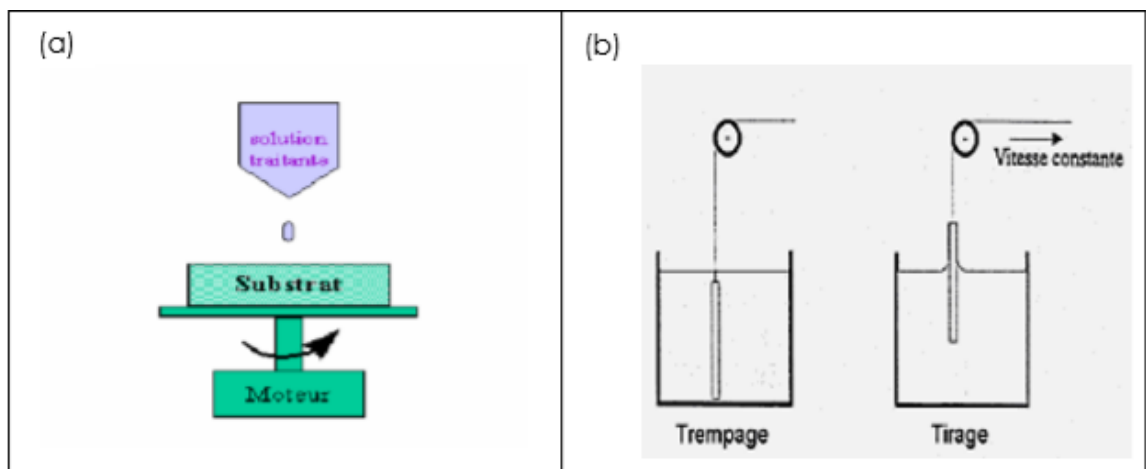


Figure II.9. Schéma de principe de sol-gel, (a) spin-coating (b) dip-coating.

Le spin-coating consiste à étaler le sol par centrifugation sur un substrat tournant à une vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Ce procédé commence tout d'abord par dépôt d'un excès de sol sur le substrat immobile, puis ce dernier est mis en rotation, de cet effet le liquide est étalé et l'excédai de liquide déposé est évacué. L'évaporation continue du solvant et la polymérisation du dépôt conduit à une couche xérogel tout comme pour le dipcoating.

La technique du sol-gel est un processus à basse température qui peut être utilisé pour déposer des films de ZnO intrinsèque ou dopé en utilisant des solvants tels que méthoxyéthanol ou éthanol / propanol [22]. Cette technique présente l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre car elle ne nécessite pas d'équipement lourd comme il est facile d'ajuster les quantités des différents constituants du film (Zn, O, Al,...) par le biais du dosage des précurseurs. En contrepartie la stœchiométrie finale de la couche est assez délicate à obtenir. Le principal inconvénient de cette technique est l'épaisseur faible de dépôt qui est de l'ordre (50 nm) après une passe du procédé. Ainsi, une itération des étapes d'étalement et d'évaporation du solvant doit être effectuée afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelure car les premières couches déposées subissent tous les recuits successifs d'évaporation contrôlant l'orientation cristallographique.

II.2.1. Principe de la méthode Sol Gel

L'appellation Sol-Gel est une contraction des termes "Solution-Gélification". Avant que l'état de gel soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée "sol". Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable. Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gélification (ou point de gel) [23]. Le principe du procédé Sol-Gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement [23].

✓ L'hydrolyse

L'hydrolyse s'accompagne d'une condensation d'eau et d'une libération d'alcool, au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polymérisation. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxydes -OH [24].

✓ La condensation

Les groupements –OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entraîner la création des ponts M-O-M [25].

Lorsque ces deux réactions sont achevées (hydrolyse et condensation), on obtient un gel.

II.2.2. Précurseurs utilisés

Il existe deux types de précurseurs utilisés pour obtenir une solution :

- **Les précurseurs métal-organiques** (Les alcoxydes métalliques) : sont une classe de précurseurs les plus couramment utilisés, car leur réactivité peut être sur un large intervalle par le choix de leur coordinat. Les alcoxydes métalliques de formules générale $M(OR)_n$ où M désigne le métal, n le nombre de coordinations et R un radical organique de type alkyl C_nH_{2n+1} [26].
- **Les précurseurs inorganiques** : ce sont des sels de type cation métallique. Dans ce cas, l'hydrolyse se réalise via la modification du pH de la solution aqueuse [27].

II.2.3. Paramètres qui influencent la cinétique des réactions

Plusieurs paramètres permettent d'influer sur la cinétique de réaction et donc sur les structures des couches minces que nous avons réalisées à partir de solutions.

La température : c'est un premier paramètre qui intervient dans les réactions d'hydrolyse et de condensation en augmentant les cinétiques de réaction, elle influence à la fois la préparation du sol, puis durant le vieillissement ou le stockage. Hauteur de la température renvoie les réactions plus rapides [28].

Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration : ce choix est fonction du type de l'échantillon que l'on veut élaborer ainsi que de réactivité de l'alcoxyde. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation ; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [25].

Le PH : le PH de la solution influence différemment hydrolyse et condensation, une catalyse acide accélère l'hydrolyse tandis qu'une catalyse basique augmente la vitesse de réaction de la condensation. Nous recherchons une prépondérance de l'hydrolyse sur la condensation, c'est donc la catalyse acide que nous avons utilisée [29].

Les vitesses de réaction: pour éviter des réactions parasites entre les alcools produits lors des deux types de réactions, le solvant utilisé est généralement l'alcool correspondant au ligand –OR de l'alcoxyde utilisé. Le sol de départ est donc une solution alcoolique [29].

II.2.4. Avantages de la méthode Sol-Gel

Bien que l'élaboration des matériaux oxydes soit possible par plusieurs méthodes de synthèse, la méthode sol-gel est un choix intéressant pour plusieurs raisons [30] :

- ❖ Simplicité des équipements et facilité de mise en œuvre du matériau.
- ❖ Ce procédé permet de réaliser aussi bien des monolithes, des films, des fibres que des poudres de taille uniforme.
- ❖ La pureté du matériau obtenu, grâce à la pureté des précurseurs et à l'élimination des résidus organiques.
- ❖ La synthèse à basse température par rapport aux autres techniques utilisées
- ❖ Il permet aussi de contrôler précisément la stœchiométrie.
- ❖ Il est généralement connu que les propriétés des couches dépendent fortement de la méthode de préparation et les avantages que portent le procédé sol-gel à ce niveau sont nombreux : une excellente homogénéité due à la dispersion des précurseurs en solution et une capacité à produire des revêtements de formes complexes.
- ❖ Cette méthode permet également d'introduire des dopants à partir de précurseurs.

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation. Le choix d'une technique particulière de dépôt de couches minces dépend de plusieurs facteurs. Nous citons le matériau à déposer, la vitesse de dépôt désirée, les limites imposées par le substrat, telle que la température maximum de dépôt, l'adhérence du dépôt sur le substrat, le dépôt sur des substrats complexes ou non, la pureté du matériau envisagé pour la solution idéale et pour une solution de remplacement, les considérations écologiques et la facilité d'approvisionnement du matériau à déposer, dans le présent et le futur. Les techniques sol-gel permettent de contrôler la taille et l'homogénéité de la distribution des particules. Elles permettent la production de pièces massives, de dépôts de couches minces sur plaques, fibres ou de composites fibreux. Toutefois, ces techniques présentent certains **inconvénients** tels que le coût élevé des précurseurs de base, un faible rendement, des produits de faible densité (pour les matériaux à haute densité, une étape de recuit à haute température est nécessaire) et des résidus de carbones et autres composés, certains pouvant être dangereux pour la santé (pour les matériaux ultra purs, une étape de purification complexe est nécessaire).

II.5 Techniques de caractérisations utilisées

L'identification des matériaux nécessite des moyens de caractérisations, nous citons dans ce qui suit un aperçu des techniques utilisées pour caractériser nos couches minces de ZnO.

II.5.1. Diffraction de rayons X (DRX)

L'analyse physico-chimique de matériaux sous forme massive, poudre ou couches minces fondée sur la diffraction des rayons X a pour objectif de déterminer, la cristallinité de la structure et l'orientation cristallographique. Les données collectées sont présentées sous forme de spectre, dit spectre de diffraction des rayons X.

Rappelons, que l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente dans toutes les directions. Ce phénomène de diffusion conduit à des ondes d'amplitude très faible dans le cas de la diffusion par un électron ou un atome. En revanche, la diffusion par la matière, c'est-à-dire un ensemble d'atomes, induit une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde dite diffractée, dépend de la structure atomique de la matière. Afin que la diffraction des photons X soit une entité mesurable, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Effectivement, il faut que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur sous forme de spectres de diffraction.

Ces derniers, sont comparés avec ceux de références catalogués dans les bases de données (fichier J.C.P.D.S : Joint Committee for Powder Diffraction Standards) ou dans la littérature, pour confirmer ou infirmer la formation d'une phase cristalline [31].

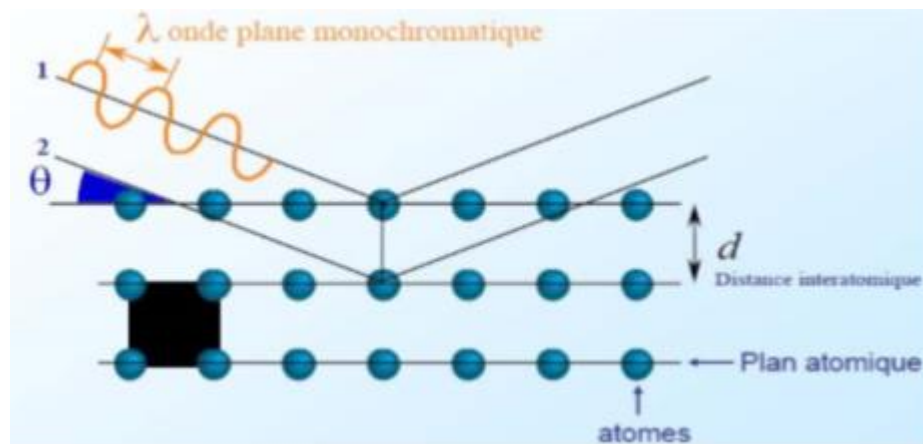


Figure II .10 Famille de plans cristallins en condition de Bragg [32].

Tel que:

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'un faisceau de RX incident interagit avec le nuage électronique de l'échantillon à analyser [89]. Il peut y avoir un phénomène de diffraction si l'échantillon présente une structure ordonnée et lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phase, ce qui arrive lorsque la condition de Bragg est satisfaite :

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

$d_{(hkl)}$: représente la distance inter réticulaire du réseau cristallin.

λ : est la longueur d'onde du faisceau incident.

n : est un entier positif qui représente l'ordre de la réflexion. ($n = 1, 2, 3, \dots$)

θ : représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon, (angle de Bragg).

II.5.1.1. Méthode de détermination des inters réticulaires et des paramètres de maille

Les distances inter réticulaires des différentes familles de plan d_{hkl} sont calculées au moyen de la relation de Bragg [34].

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

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad \text{II.4}$$

Où: a, c sont les paramètres cristallins ; hkl sont les indices de Miller. Ces formules permettent de déterminer les paramètres de maille.

Le paramètre " a " à été calculé à partir de la formule II.4, et le paramètre " c " à été déduit à partir de l'équation II.3 en utilisant le plan (002). La comparaison des paramètres de mailles obtenues expérimentalement avec les valeurs théoriques ($a_0=b_0=3.249\text{Å}$ et $c_0=5.206$) dans la fiche ASTM (JCPDS N0. 36-1451), nous donne des informations sur l'état des contraintes dans la couche considérée.

II.5.1.2. Méthode de détermination de la taille des cristallites

La taille des cristallites des différents échantillons, a été déterminée par la relation de Scherrer [35,36].

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad \text{II.5}$$

Où :

D : est la taille des cristallites, λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X (nm),

θ : est l'angle de diffraction ($^{\circ}$) et $\Delta(2\theta)$ est la largeur à mi-hauteur (rad). (Voir figure II.11).

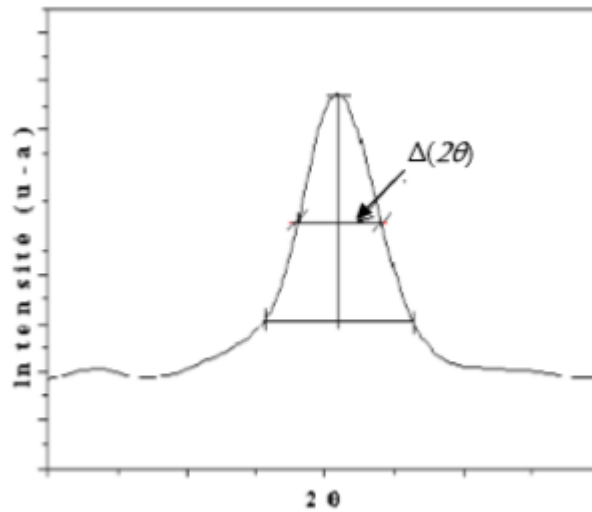


Figure II .11 Illustration de β à partir de la courbe de DRX.

II.5.1.3. Diffractomètre DRX

Dans notre travail nous avons utilisé un diffractomètre de types Brucker AXS D8 ADVANCE (figure II.33) Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiations $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde de $1,5418 \text{ \AA}$, avec une tension d'accélération de 30 keV et un courant de 40 mA .

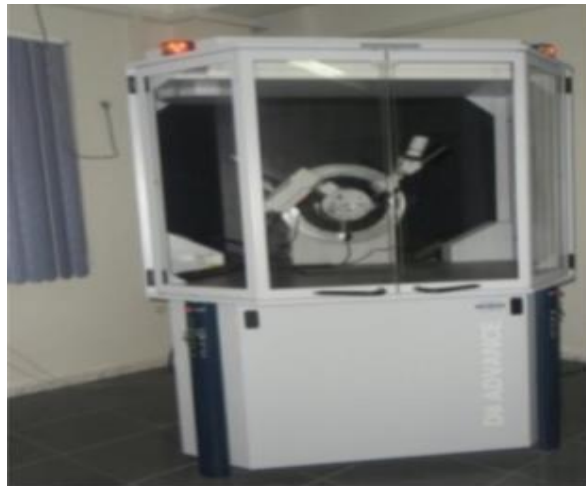


Figure II.12. Diffractomètre de rayons X type D8 ADVANCE.

II.5.2. Spectroscopie RAMAN

La technique de caractérisation Spectroscopie RAMAN a été découverte par Chandra Shekhara Venkata Raman et Leonid Mandelstam en 1928. C'est une méthode d'analyse des matériaux non destructive, rapide et très sensible à courte distance. La diffusion Raman est utilisée pour déterminer les niveaux vibrationnels des cristaux qui sont directement liés à l'état de leurs structures cristallographiques [37]. Elle permet

également de détecter les très faibles variations structurales en fonction de paramètres externes (température, pression, contrainte, et), ce qui fait d'elle un outil idéal pour étudier des transitions de phases structurales. De plus, elle offre la possibilité de détecter la présence d'impuretés en faible quantité (0.5%), ainsi que la caractérisation des matériaux cristallisés ou amorphes (verres, catalyseurs, semi-conducteurs, matériaux carbonés, composés inorganiques et organométalliques, minéraux, polymères...). Les raies d'un spectre Raman sont aussi bien caractéristiques de la composition chimique du matériau et de sa structure cristalline que de ses propriétés électroniques.

II.5.2.1. Principe de la spectrométrie Raman

L'effet Raman est le phénomène physique par lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière incidente par diffusion inélastique des photons. Cette modification de la fréquence lumineuse correspond à un échange d'énergie entre les photons incidents et le matériau. Cet échange d'énergie peut avoir plusieurs origines : vibrations du cristal, excitation magnétique... L'étude de ces variations d'énergie permet alors de remonter à certaines propriétés structurales du matériau étudié [38].

Le rayonnement provoque l'éjection d'un électron faiblement lié, Il s'ensuit donc une « relaxation »: un électron d'une couche supérieure vient combler la case quantique laissée vacante par l'électron éjecté. Plusieurs phénomènes peuvent alors être observés au cours de cette relaxation (Figure II.13) :

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

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

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

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

- La diffusion à angle droit à 90° , où l'onde incidente est perpendiculaire à l'onde diffusée.

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

De plus, il existe trois polarisations possibles pour une direction de propagation donnée : une polarisation parallèle au vecteur d'onde (modes longitudinaux) et deux polarisations perpendiculaires (modes transverses). Les phonons optiques de type longitudinaux et transverses sont souvent nommés de manière abrégée LO et TO respectivement [38].

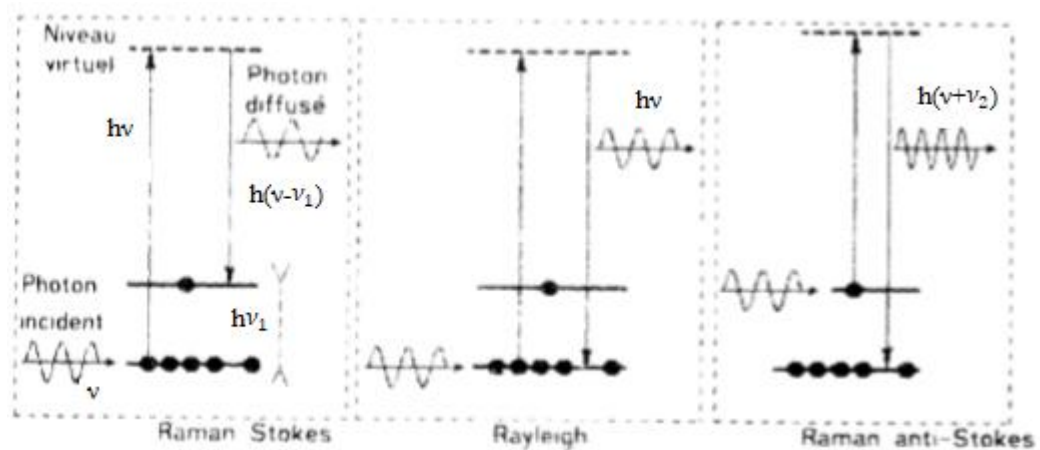


Figure II.13. Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman.

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé : si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, et nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'onde (voir Figures II.14 et II.15).

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

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad \text{II.6}$$

Avec ν : nombre d'onde (cm^{-1}),

λ : longueur d'onde de la radiation (cm),

ν : fréquence de la radiation (Hz) et

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

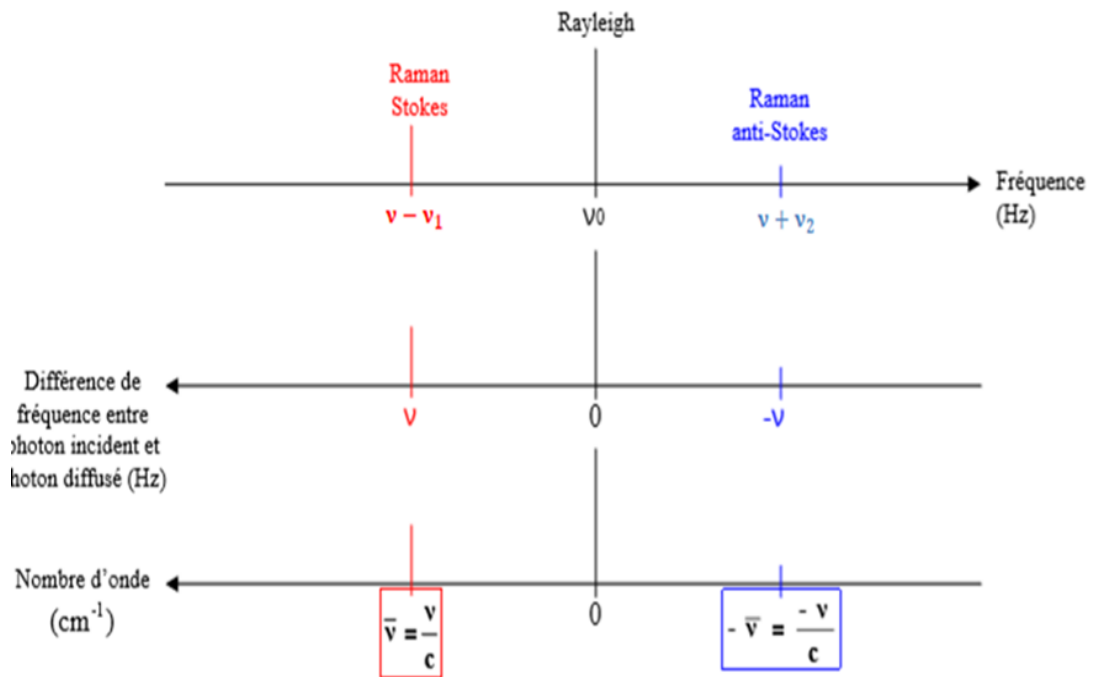


Figure II.14. Correspondance entre fréquence et nombre d'onde.

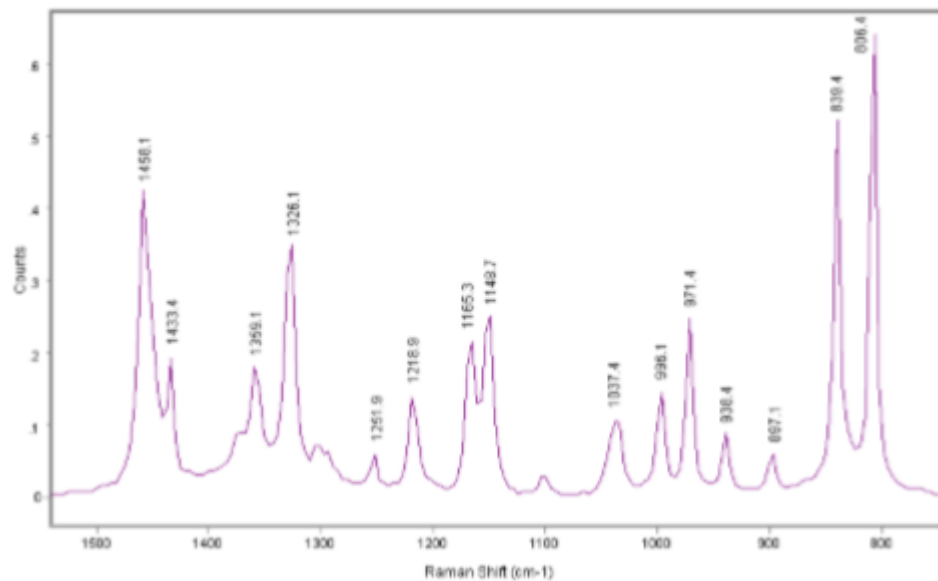


Figure II.15. Exemple d'un spectre Raman (polypropylène).

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

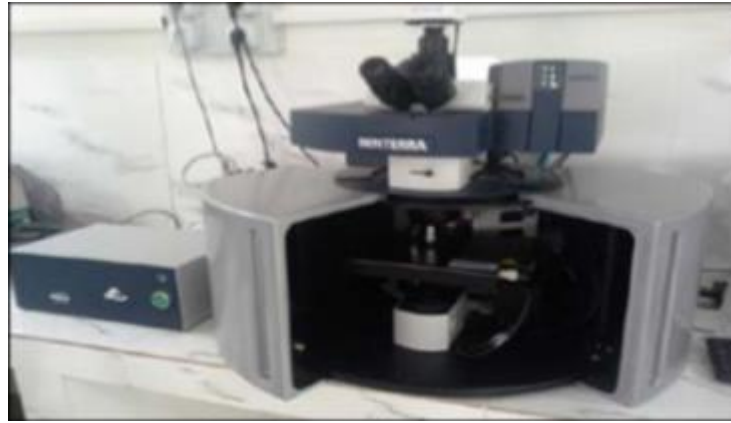


Figure II.16. Photographie du spectromètre « SANTERIA ».

II.5.2.2. Spectres Raman de la structure wurtzite de ZnO

D'après la littérature, les spectres Raman pour la structure wurtzite de ZnO pour différentes polarisations du laser incident et la lumière diffusée à température ambiante appartient à un groupe d'espace bien déterminé [39,40,41,42,43]. L'existence de phonons optiques de symétries A1, 2B1, E1, et 2 E2 est prédite par la théorie de groupes qui rassemble des modes.

Les modes existants sont :

- Modes B1.
- Modes supérieures E2 (high), et les modes E2(Low) de faible fréquence.
- Modes A1 et E1.

Ces différent modes de vibration sont largement étudiés pour les amas de ZnO [39, 40, 41, 42,43] .Les modes E2 (bas), A1 (TO), E1(TO), E2 (haut), A1 (LO) et E1(LO) sont détectés à différentes fréquences voir (tableau II.2).

Mode Vibrationalnel	Fréquence
A1 (TO)	378, 379, 380
E1 (TO)	407, 409, 410, 413
A1(LO)	574, 576, 579
E1(LO)	583, 587, 588, 589
E2 (LOW)	98, 101, 102
E2 (High)	437, 437.5, 438, 444

Tableaux II.2. Modes de vibration et fréquence du ZnO [44].

II.5.2.3. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour étudier la diffusion Raman est montré sur la (Figure II.14.) Les mesures de la diffusion Raman que nous avons réalisées sont en fait

du micro-Raman. La géométrie utilisée permet l'étude du rayonnement Raman rétrodiffusé [38].

Le dispositif comprend :

- Une source de lumière monochromatique, avec une puissance de sortie réglable.
- Un microscope optique, qui permet la focalisation du faisceau sur la surface du dépôt. La taille de la zone irradiée est de l'ordre du micromètre carré, et la profondeur scannée est de l'ordre du micron.
- Un système de miroirs et de filtres, qui permettent d'isoler la diffusion Raman.
- Un détecteur permettant d'analyser l'énergie des photons rétrodiffusés.

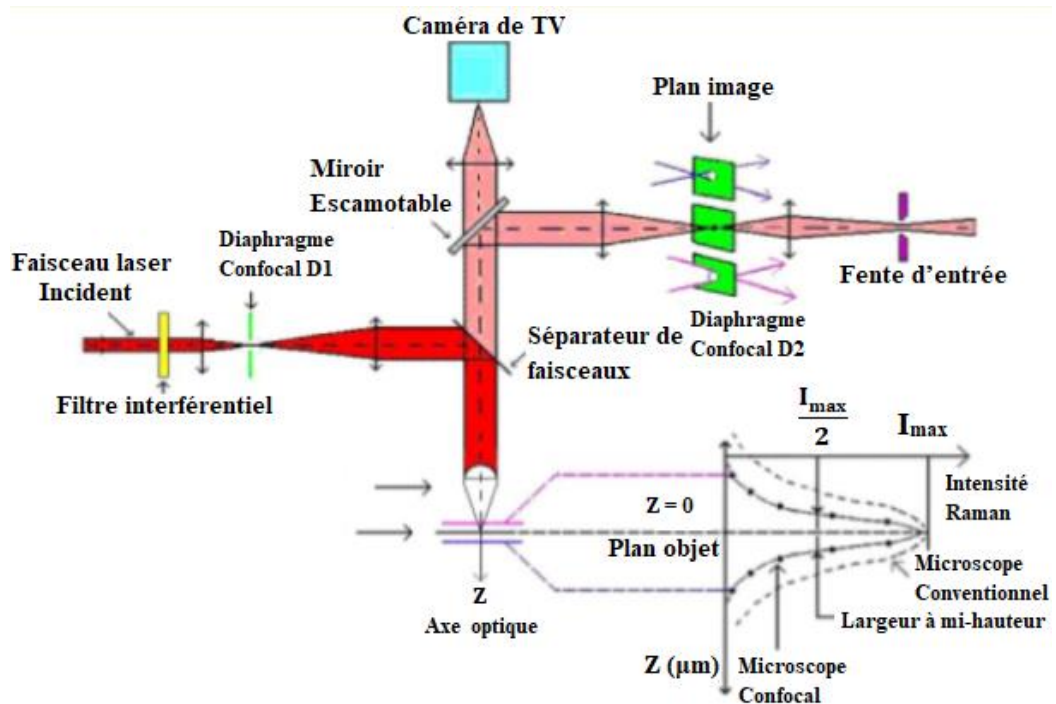


Figure II.17:Schéma du dispositif expérimental utilisé pour étudier la diffusion Raman.

II.5.3. Caractérisation optique

Les principales propriétés obtenues par une caractérisation optique d'une couche mince transparente conductrice (TCO) sont : la transmittance, l'énergie de gap, l'énergie d'Urbache, et le coefficient d'absorption,...

II.5.3.1. Spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la (figure II. 18) par lequel nous avons pu tracer des

courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200 – 800 nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [45].

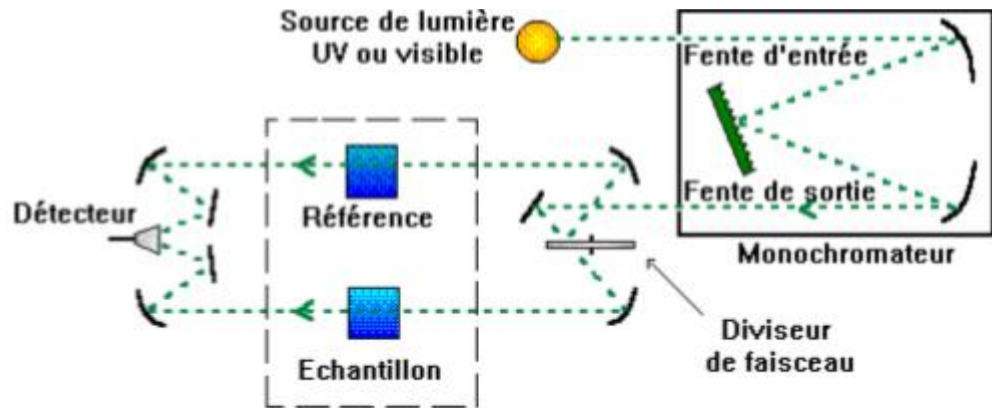


Figure II.18. Représentation schématique du spectrophotomètre UV-visible

II.5.3.2. Méthode de détermination des coefficients d'absorption et d'extinction

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, si on connaît l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance. La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis et l'épaisseur de la couche "d" avec le coefficient d'absorption [46]:

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \quad \text{II.7}$$

$$\frac{I}{I_0} = \frac{T}{100} = \exp(-\alpha d) \quad \text{II.8}$$

Où :

- I_0 : Intensité de la lumière incidente.
- I : Intensité lumineuse transmise.
- α : Coefficient d'absorption.
- d : Epaisseur de la couche déposée.

Si on exprime la transmittance T en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{100}{T\%} \right] \quad \text{II.9}$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à tous les interfaces : air-couche, air-substrat et couche -substrat [47]. Le coefficient d'absorption du film est lié au coefficient d'extinction K par la relation [48]:

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4 \pi} \quad \text{II.10}$$

(La figure II. 19) (a, b) montre, Le tracé des coefficients, d'absorption et d'extinction en fonction de la longueur d'onde d'une couche mince de ZnO préparé à partir de la solution d'acétate de zinc pour une molarité de 0.1M à une température de substrat 350 0°C.

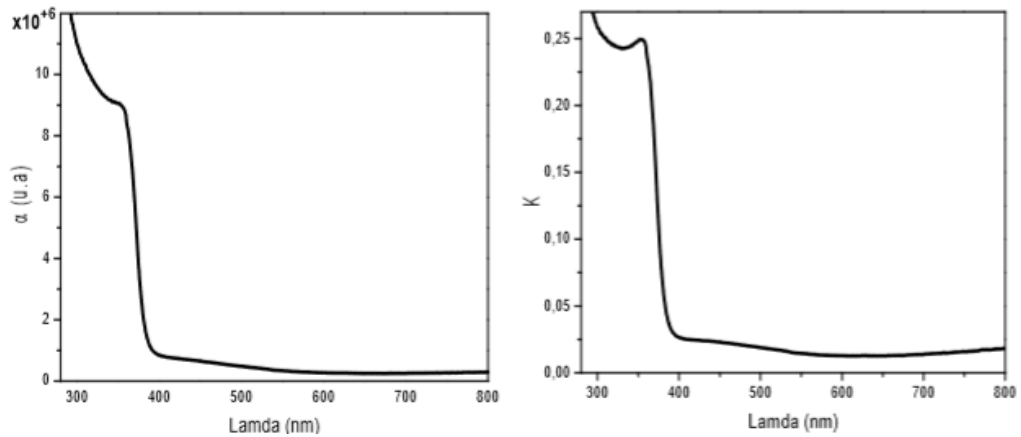


Figure II.19. Tracé de α et K en fonction de λ d'un film de ZnO.

II.5.3.3. Méthode de détermination du seuil d'absorption optique (E_g)

Le coefficient d'absorption est lié à l'énergie du photon transmis et le gap E_g dans le cas d'un semi-conducteur par la relation suivante [49]:

$$\alpha h \nu = \beta (h \nu - E_g)^p \quad \text{II.11}$$

Où :

- α : Coefficient d'absorption ;
- d : Epaisseur de films ;
- T : Transmission de films ;
- β : Constante;
- E_g : Gap optique exprimé en eV ;

$h \nu$: est l'énergie d'un photon en eV, $h \nu = \frac{h c}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$

$p = \frac{1}{2}$ Pour une transition directe (ZnO est un semi-conducteur où la transition est directe), et $P=2$ pour une transition indirecte [50].

En balayant tout le domaine d'énergie, 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 $(\alpha h \nu)^2$), représente le gap optique E_g [51].

$$(\alpha h \nu)^2 = D(E - E_g) \quad \text{II.12}$$

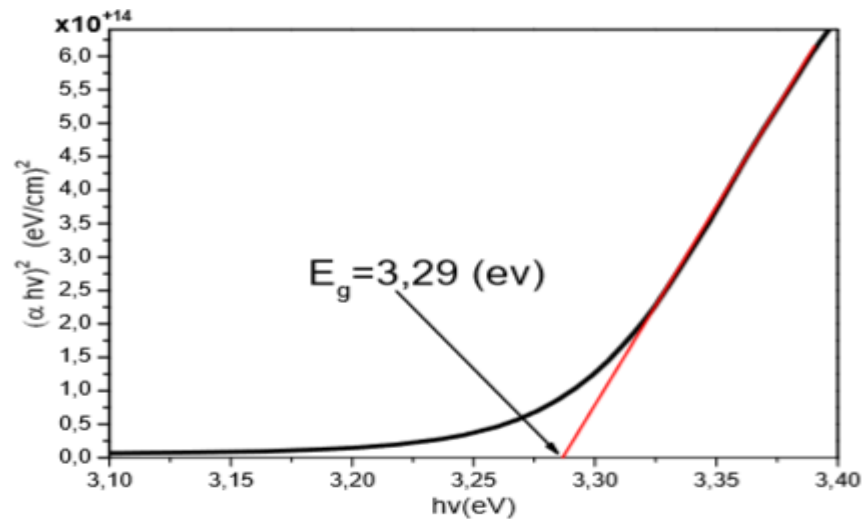


Figure II.20. Variation $(\alpha hv)^2$ de en fonction de (hv) pour la couche mince de ZnO .

II.5.3.4. 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 Zn-O, cet écart est connu sous le nom de désordre.

L'énergie de queue d'Urbach reflète l'état du désordre dans le matériau, elle est liée au coefficient d'absorption par l'expression suivante [52]:

$$\alpha = \alpha_0 \left(\exp \left(\frac{hv}{E_U} \right) \right) \quad \text{II.12}$$

$$\ln(\alpha) = \alpha_0 + \frac{hv}{E_U} \quad \text{II.13}$$

Où :

- α_0 est une constante ;
- E_U : Energie d'Urbach ;

Le tracé de " $\ln(\alpha)$ " en fonction de hv peut accéder à la détermination de la valeur de E_U . La pente logarithmique $1/E_U$, dans la région de forte absorption (3eV, 4eV), permet d'évaluer le désordre du film E_U (l'inverse de cette pente), comme la montre la figure suivant :

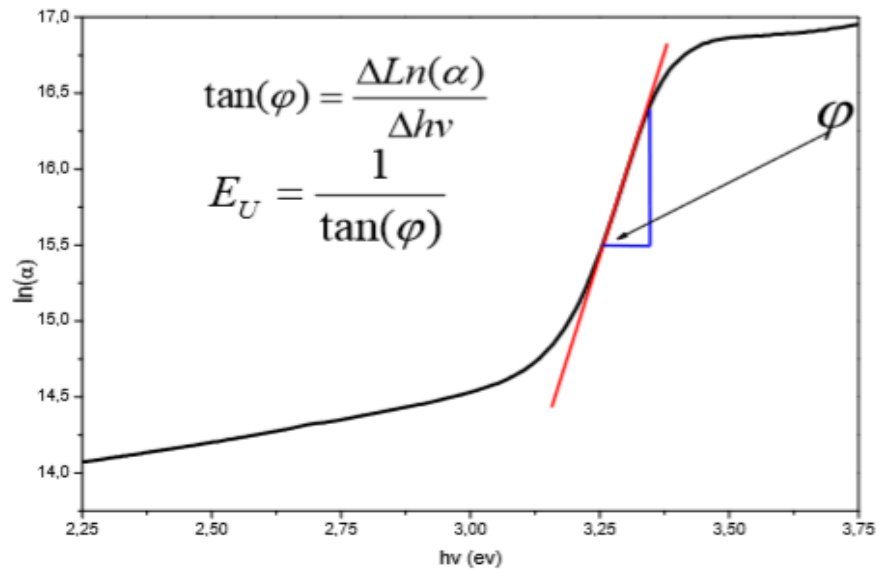


Figure II.20. Variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$.

II.5.3.5. Calcul de l'épaisseur

On peut calculer l'épaisseur d'une couche mince par la méthode de Swanepoel. Cette méthode, repose sur la connaissance des paramètres optiques des films minces déposés, pour calculer la transmittance optique théorique [53]. Dans notre cas, nous avons utilisé un logiciel qui permet de déterminer les épaisseurs des dépôts à partir des spectres théoriques de transmittance superposés aux courbes expérimentales. Les résultats obtenus seront donnés dans le chapitre III.

II.5.4. La photoluminescence

La photoluminescence (PL) est une puissante technique de spectroscopie optique permettant la caractérisation des matériaux semi-conducteurs et des isolants. Elle sert à étudier la configuration des bandes d'énergie des solides et même leurs niveaux d'impuretés. Elle est basée sur l'excitation d'un matériau par un rayonnement électromagnétique (photon). Il existe d'autres formes de luminescence utilisant d'autres sources d'excitation. Par exemple : l'électroluminescence qui n'est autre que la lumière émise par un corps traversé par un courant électrique, la cathodoluminescence, résulte du bombardement par un faisceau d'électrons, la triboluminescence est due à une excitation mécanique alors que la chimiluminescence fait suite à une réaction chimique.

II.5.4.1. Le montage expérimental

Les expériences de photoluminescence ont été réalisées par un spectromètre de luminescence de type Perkin Elmer LS 55 (figure II.21) au centre de recherche nucléaire d'Alger.



Figure II.21. Spectromètre de photoluminescence Perkin Elmer LS 55

La source lumineuse est une lampe à Xénon de puissance 150 W. Le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur d'excitation dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon.

Le faisceau sortant est divisé par une lame semi transparente (Beam splitter) dont une partie réfléchive se dirige vers un détecteur de contrôle (photodiode de référence) et l'autre partie interagit avec l'échantillon. Le rayonnement de luminescence émis par ce dernier est dirigé vers le monochromateur d'émission et l'intensité correspondante est mesuré par le photomultiplicateur.

Index des références bibliographiques :

Deuxième Chapitre

- [1] O. Kijatkina, M. Krunk, A. Mere, B. Mahrov and L. Dloczik, *Thin Solid Film* 431-432 (2003)105-109.
- [2] A. Ortiz, M. Garcia, J.C. Alonso, C. Falcony and J.A. Hernandez, *Thin Solid Film* 293 (1997)103-107.
- [3] L. Yang, « Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu ». Thèse de doctorat, Université du Littoral côte d'opale, 2012.
- [4] H. Abdelkader, « Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique ». Mémoire de magister, Université mentouri-Constantine, 2007.
- [5] D. Perednis, L. J. Gauckler, « Thin film deposition using spray pyrolysis ». *Journal of electroceramics*, 14, 103 (2005).
- [6] B. Salah, « Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse ». Mémoire de magister, Université de Frères mentouri Constantine, 2015.
- [7] N. Bouhssira, « Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés ». Thèse de doctorat, Université Constantine 1(2013).
- [8] Z. El khalidia, E. Cominib, B. Hartitia, A. Moumena, H. M. M. M. Arachchigeb, S. Fadilia, P. Theveninc, A. Kamal, « Effect of vanadium doping on ZnO sensing properties synthesized by spray pyrolysis ». Doi : 10.1016/j. matdes, 2017.
- [9] B. Asma, « Synthèse et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) pour des dispositifs a applications biomédicales ». Thèse de doctorat, Université Abou bakr belkaïd – Tlemcen, 2015.
- [10] J. M. Hausonne, J. L. Barton, P. Bowen, C. P. Carry, « céramique et verre ». 1^oEdition Presses polytechniques et Universitaires Romandes, 2005.
- [11] M. Garcia-Hipolito, C. D. Hernandez-Pérez, O. Alvarez-Fregoso, E. Martinez, J. Guzman-Mendoza, C. Falcony, « Characterization of europium doped zinc aluminate luminescent coatings synthesized by ultrasonic spray pyrolysis process ». *Optical Materials* 22 345–351, (2003).
- [12] A. Luque, S. Hegedus, « Handbook of photovoltaic science and engineering ». 2^oEdition Wiley, 2011.
- [13] S. Rahmane, « Elaboration et caractérisation de couche mince par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron ». Thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider – Biskra, 2008.
- [14] O. Malik, F. Javier, R. R. Amador, « Spray pyrolysis processing for optoelectronic applications ». Doi. Org /10. 5772/67431.
- [15] J.C. Viguie et J. Spitz, *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975), 585.
- [16] J.C. Viguie, London 1972, Edité par B.N. Chapman and J.C. Anderson, Pergamon Press. London-New York, p-169.
- [17] Mounir GAID, Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques, Thèse de doctorat, UMR 5628 CNRS-ENSPG, 1999

- [18] B. Asma, « Synthèse et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) pour des dispositifs à applications biomédicales ». Thèse de doctorat, Université Abou bakr belkaïd – Tlemcen, 2015.
- [19] <https://www.eurotherm.tm.fr/metallic-alloys>, 2018.
- [20] <https://www.aubertduval.com/fr/services-brochures-support-technique-commercial-traitement-thermique/traitements-thermiques-dans-la-masse>, 2018.
- [21] J.Garnier, « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques ». Docteur de l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers 2009.
- [22] N. R. S. Farley, C. R. Staddon, L. X. Zhao, K. W. Edmonds, B. L. Gallagher and D. H. Gregory, *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 1087.
- [23] M. Bekkouche, Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, 2014.
- [24] S. Haya, Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar-Annaba ,2009.
- [25] Z. Daas, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [26] P. Combette, I. Ernoult, « Physique des polymères ». Edition Presses internationales polytechnique, 2005.
- [27] B. Toubal, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2009.
- [28] F. Hanini, Thèse de Doctorat, Université Constantine 1, 2014.
- [29] M. C. Benachour, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 3122.
- [30] H. Wael, Thèse de Doctorat, Université De Limoges, 2009.
- [31] L. Yang, “Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu”Thèses Doctorat, Université Littoral Côte D’opale, (2012).
- [32] “Techniques Analytiques en Sciences de la Terre”, Institut de Minéralogie Physique Matière Condensée. www.futura-sciences.com
- [33] J-J. Rousseau, « Cristallographie géométrique et radiocristallographie », Edition Masson, chapitre 9, pp 103.
- [34] S. Ivanova, “Formation de nanoparticules d’or supportées : De la préparation à la réactivité catalytique” thèse de doctorat, Université Louis Pasteur (2004).
- [35] S. Venkatachalam, and Y. Kanno, “Preparation and characterization of nano and microcrystalline ZnO thin films by PLD” *Current Applied Physics*, vol. 9, pp. 1232– 1236, (2009).
- [36] S. Rani, P. Suri, P. K. Shishodia, and R. M. Mehra, “Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, no. 12, pp. 1639–1645, 2008.
- [37] J. Wiley, and S. L. Chichester, “The raman effect : a unified treatment of the theory of scattering by molecules” *Journal of Raman Spectroscopy*, pp. 597, (2002).
- [38] S. BENKARA. “Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d’oxydes nanostructures “ thèse de doctorat, Université du 20 Août 1955Skikda, 13 Février 2014.

- [39] T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell, "Raman effect in zinc oxide" Phys. Rev. vol.142, pp 570-574, (1966).
- [40] C. Arguello, D. Rousseau, S.P. Porto, "First Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals" Phys. Rev. vol.181, pp.1351-1363, (1969).
- [41] J.M. Calleja, M. Cardona, "Resonant Raman scattering in ZnO" Phys. Rev. B, vol. 16, pp. 3753-3761, (1977).
- [42] Y. Caglar, S. Ilican, M. Caglar, "Effects of In, Al and Sn dopants on the structural and optical properties of ZnO thin films" Spectrochimica Acta Part A, vol. 67, pp. 1113-1119, (2007).
- [43] X. H. Zhang, S. J. Chua, and A. M. Yong, "Exciton related stimulated emission in ZnO polycrystalline tin film deposited by filtered cathodic vacuum arc technique" Appl. Phys. Lett. vol.88, pp.191111-191112, (2006).
- [44] X. H. Zhang, S. J. Chua, and A. M. Yong, "Exciton-related stimulated emission in ZnO polycrystalline thin film deposited by filtered cathodic vacuum arc technique" J. Appl. Phys 88, p.191112. (2006).
- [45] F. Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO) ». Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [46] "Absorption and Transmission of light and the Beer-Lambert Law" www.physics.uoguelph.ca/pgarrett/Teaching.html.
- [47] D. Mencaraglia, "Influence de L'hydrogene sur les propriétés de transport électronique, la densité et la cinétique des états profonds dans le silicium amorphe élaboré par pulvérisation cathodique" Thèse de doctorat d'état, Paris VI (1987).
- [48] A. I. Ali, A. H. Ammarb, and A. A. Moez, "Influence of substrate temperature on structural, optical properties and dielectric results of nano- ZnO thin films prepared by Radio Frequency technique" Superlattices and Microstructures, vol. 65, pp. 285-298, (2014).
- [49] J. Tauc, A. Menth, "States in the gap" Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 8, pp. 569-585, (1972).
- [50] Res.J, and Chem.Sci, "Synthesis and Optical Characterization of Zinc Oxide Thin Film," Journal of Chemical Sciences, vol. 2, pp. 26-30, (2012).
- [51] Q. H. Li, D. Zhu, W. Liu, "Optical properties of Al-doped ZnO thin films by ellipsometry," Applied surface science vol. 254 pp. 2922-2926, (2008).
- [52] A. Bougrine, A. E. Hichou, M. Addou et al., "Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis," Materials Chemistry and Physics, vol. 80, pp. 438-445, (2003).
- [53] D. Poelman, and P. F. Smet, "Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements," J. Phys. D: Appl. Phys, vol. 36, pp. 1850-1857, (2003).

Chapitre III:

Résultats et discussion



Ce chapitre est consacré à l'exposition, la discussion et l'interprétation des résultats obtenus à partir des couches minces du mélange d'oxydes ZnO/ZnAl₂O₄ élaborées par la technique de Spray Pyrolyse. Les couches des mélanges d'oxydes ZnO/ZnAl₂O₄ déposée ont subies des séries de caractérisations structurales. La caractérisation structurale est réalisée par deux dispositifs. Le premier est par le diffractomètre à rayons X (DRX) de type « Panalytical » et le deuxième par le spectromètre « SANTERIA » relatif à la spectroscopie Raman. Nous présentons l'influence la température du recuit thermique T_{recit} qui est un paramètre de synthèse sur la nature cristalline des oxydes ainsi que l'application de ces films en tant que photocatalyseurs dans la dégradation du bleu de méthylène.

III.1. Effet de la température du recuit sur la nature cristalline des phases – Analyse par diffraction des rayons X

La discussion qui va s'en suivre sera relative à l'évolution de la nature des oxydes obtenues (entre amorphisme et mélange d'oxydes ZnO/ZnAl₂O₄) en fonction de la température du recuit pour les spécimens qui sont notés par la notation DC_j (j = 1, 2, 3 et 4) sur les figures représentatives des résultats qui vont suivre.

Après un recuit à 450°C-2h, selon le spectre DRX de la figure (III.1), on ne note aucune signature cristalline relative surtout à l'oxyde de zinc en phase unique, qui se cristallise à basse température, ni à l'aluminate de zinc. Ce qui nous amène à conclure que la matière est amorphe ne présentant pas d'ordre cristallin.

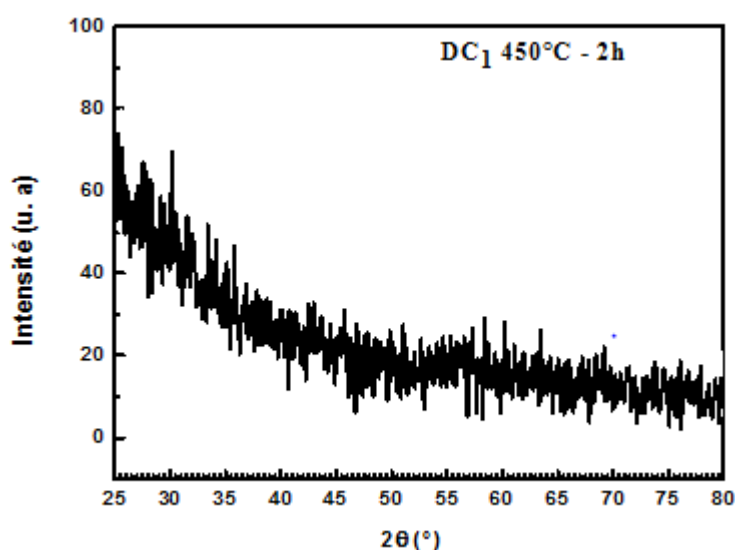


Figure.III.1 Spectre DRX du film préparé à la basse température de chauffage du substrat de 450°C et recuit à 450°C-2h.

A 500°C déjà, la cristallisation des 2 composés est notée par la présence des pics sur le diffractogramme reporté sur la figure (III.2) correspondants aux plans (220), (311) pour la phase ZnAl_2O_4 conformément à la carte JCPDS 01-073-1961 et (100), (002), (101) pour le ZnO de structure hexagonale wurtzite [1, 2, 3] selon la carte JCPDS 00-036-1451.

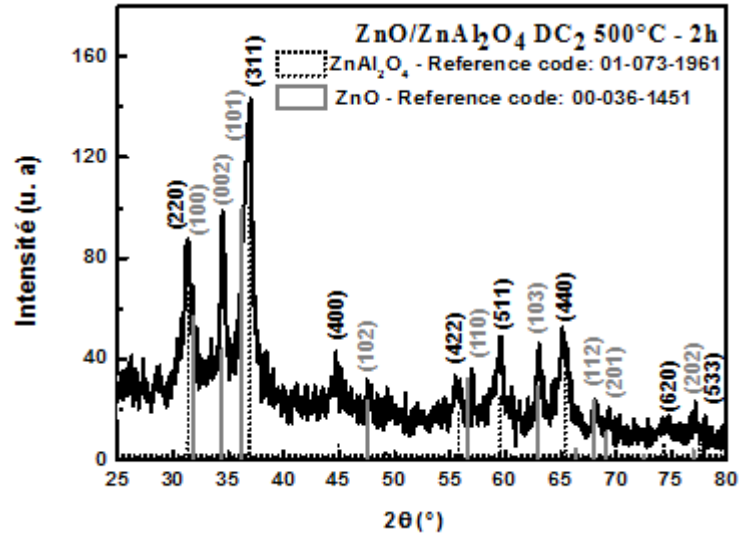


Figure.III.2 DRX du film pulvérisé recuit à 500°C-2h : système $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$.

L'évolution de l'intensité des pics les plus diffractant surtout celui du plan (002) de la phase ZnO et (311) pour ZnAl_2O_4 est plus importante quand on applique un traitement thermique à la température 550°C durant 2 heures au film mince, se reporter à la figure (III.3). Une séparation des pics positionnés à 31,734 et 36,298° des plans (100) et (101) du ZnO commence également à s'observer. De plus le fait, que nous notons l'intensité du pic de diffraction (002) qui augmente en fonction de l'augmentation de la température du recuit, sa largeur mi-hauteur diminue. Ceci indique, l'amélioration de la cristallinité du film ZnO [4].

À 650°C-2h le spectre de diffraction de la couche mince à cette température indiqué sur la figure (III.4), comporte des pics nettement plus distincts des phases ZnO et ZnAl_2O_4 , ce qui peut être caractéristique du bon ordre cristallin de ces phases. Le recuit à 650°C permet la séparation des pics de la phase ZnO correspondant aux plans (100) et (101) de ceux de la phase ZnAl_2O_4 soient (220) et (311) qui leurs sont adjacents, respectivement.

On note aussi l'augmentation de l'intensité des pics de diffraction, notamment du plan (002) pour le ZnO et (311) pour ZnAl_2O_4 . L'accentuation de l'intensité après le recuit à 650°C reflète la meilleure cristallinité des deux oxydes en question entre les différents recuits appliqués aux dépôts entre 500 et 650°C pendant 2h.

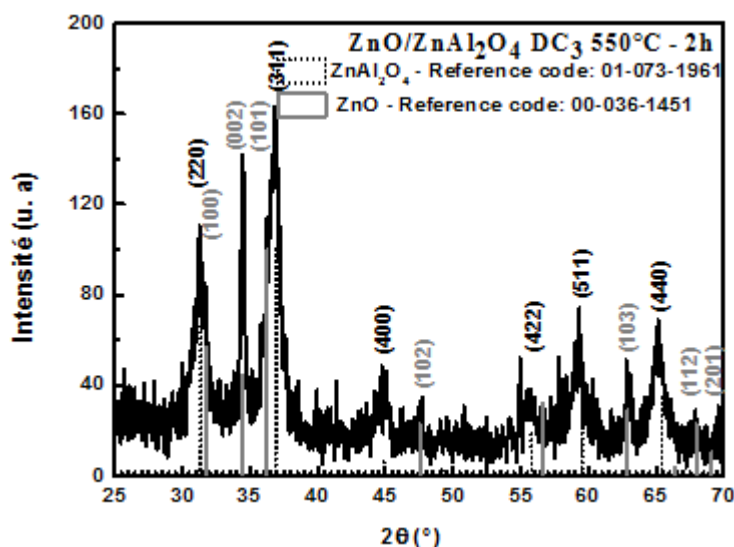


Figure.III.3 DRX du film obtenu par pyrolyse d'aérosol recuit à 550°C-2h :
ZnAl₂O₄+ZnO.

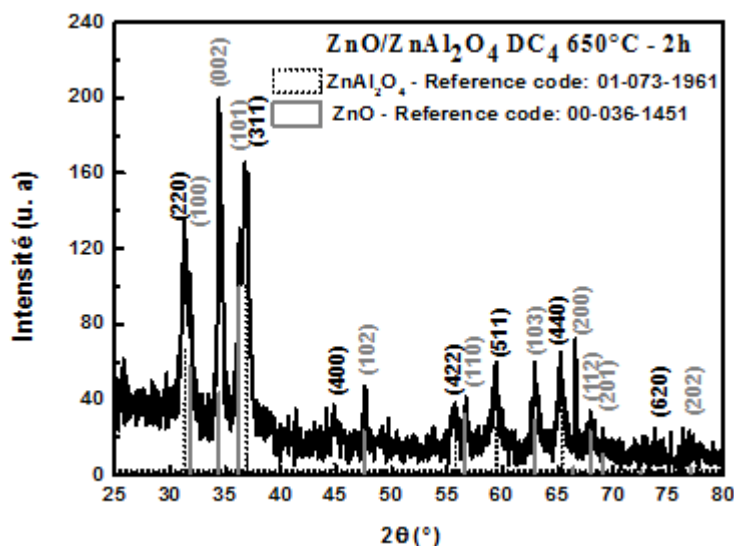


Figure.III.4 Spectre DRX de la couche recuite à 650°C-2h : mélange ZnAl₂O₄ et
ZnO.

La superposition des différents diffractogrammes correspondants aux couches minces recuites à 450, 500, 550 et 650°C est reportée sur la figure (III.5). Le système d'oxydes ZnO/ZnAl₂O₄ a été successivement et facilement obtenu à partir des pulvérisations, à très basse température de chauffage de substrat égale à $T_{cs} = 450^{\circ}\text{C}$ durant 3h1/2 par USP. Aucune autre phase n'a été détectée témoignant de la pureté cristalline de notre système d'oxydes synthétisé.

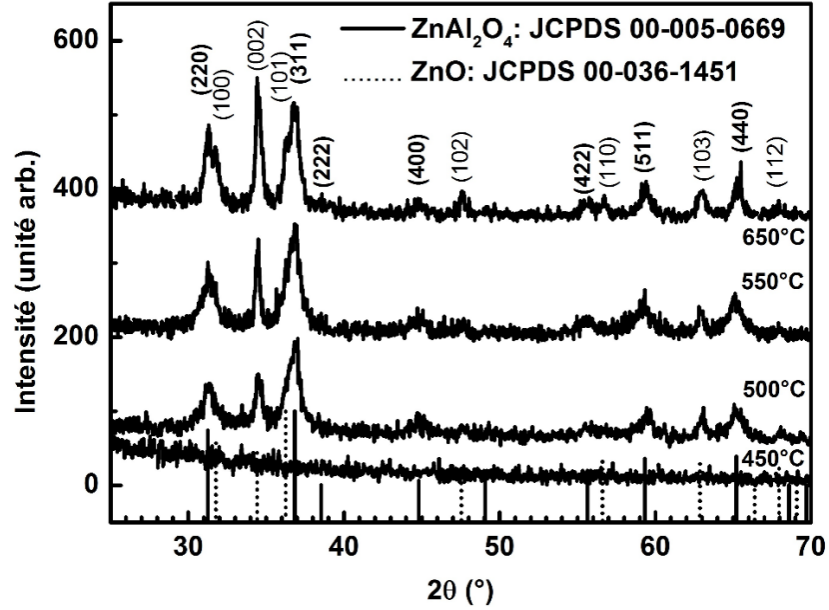


Figure III.5 Superpositions des spectres DRX des couches minces pulvérisées recuites à 450, 500, 550 et 650°C-2h : mélange de phases ZnAl_2O_4 et ZnO .

Les tableaux (III-1) et (III-2) résument les paramètres structuraux de ZnO et ZnAl_2O_4 , respectivement dans les films minces $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ en fonction de la température du recuit. Les valeurs de la taille des cristallites D de ZnO et ZnAl_2O_4 sont calculées à partir des pics principaux (002) et (311) des spectres de diffraction, respectivement par la formule de Scherer (III.1) et les paramètres de maille de ZnO et ZnAl_2O_4 ont été déterminés par les formules (III.2), (III.3) et (III.4) suivantes [5, 6] :

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

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

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

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

T_{rect} (°C)	2θ (°)	Int (u. a)	FHWM(β)	D (nm)	c (Å)	a (Å)
500	34,522	57,457	0,443	19	5,190	3.250
550	34,432	96,157	0,326	26	5,20	3.260

650	34,510	142,451	0,446	19	5.190	3.250
-----	--------	---------	-------	----	-------	-------

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

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

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

Où :

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

Les résultats obtenus ont été comparés avec les cartes (JCPDS 00-036-1451) et (JCPDS 01-073-1961) de l'oxyde de zinc et l'aluminate de zinc, respectivement. On constate en général, une très légère différence (à un centième près) entre les valeurs des paramètres cristallins portés dans ces fiches et les valeurs obtenues pour nos échantillons. Ceci peut être traduit, par la création des contraintes extensives dans les films d'oxydes (valeurs obtenues des paramètres calculés sont supérieures aux valeurs théoriques) ou compressives (valeurs obtenues des paramètres calculés sont inférieurs aux valeurs théoriques) [7].

Les figures (III.6) et (III.7) représentent, la variation de la taille moyenne des cristallites D et les valeurs des largeurs à mi-hauteur (FWHM) des phases ZnO et ZnAl₂O₄ estimée à partir des pics correspondants aux plans (002) et (311), respectivement en fonction de la température du recuit thermique.

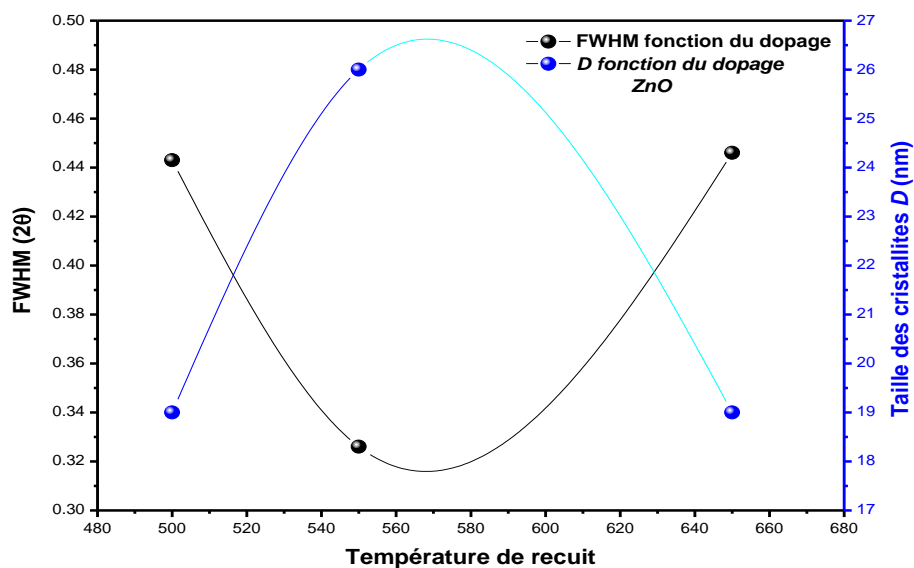


Figure III.6. Graphes de variation de la largeur à mi-hauteur et taille des cristallites de ZnO dans les films ZnO/ZnAl₂O₄ en fonction de la température du recuit à partir du pic(002).

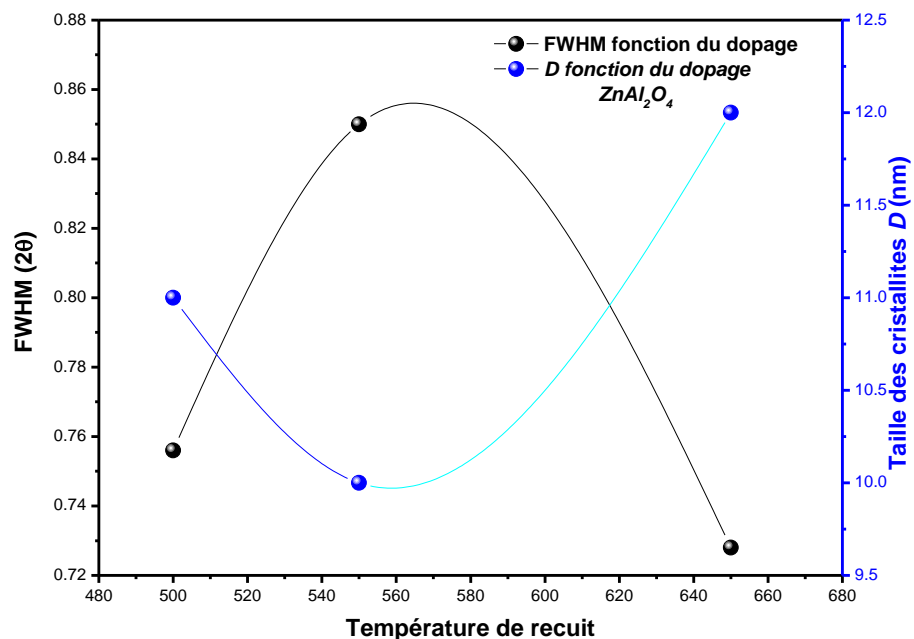


Figure III.7. Graphes de variation de FWHM et D de ZnAl₂O₄ dans les films ZnO/ZnAl₂O₄ en fonction de la température du recuit à partir du pic (311).

Nous constatons que, FWHM évolue inversement proportionnelle avec la température de recuit entre 500 et 550°C, par contre, la taille des cristallites augmente de 19 à 26 nm

en fonction de l'accroissement de la température dans cet intervalle. Ceci, peut-être dû à l'amélioration de la cristallinité des couches de ZnO suivant le plan (002), par la coalescence des cristallites de petites tailles [1, 8]. On peut dire aussi, que le recuit apporte de l'énergie thermique. Ce qui donne, une meilleure cristallisation et disposition des atomes dans le réseau cristallin ZnO à 550°C. Cette même remarque d'augmentation de la taille des cristallites s'observe pour la phase ZnAl₂O₄ quand le recuit apporté est entre 550 et 650°C, ce qui renvoie à la croissance de l'aluminate de zinc à hautes températures de recuit. D du spinelle varie entre 10 et 12 nm et la plus faible valeur se note à T_{rect} ~ 550°C, même température où D du ZnO est la plus élevée. La variation de la taille des cristallites D de ZnO et ZnAl₂O₄ pour les deux gammes de température de recuit (500-550°C) et (550-650°C) est complètement inversée, suggérant peut être que la croissance et l'ordre cristallin des deux structures cristallines est en compétition.

III.2. Analyse par spectroscopie Raman

Les figures (III.8), (III.9) et (III.10) schématisent, les spectres Raman des couches minces ZnO/ZnAl₂O₄ recuites à 500, 550 et 650°C, respectivement. On constate, l'apparition de deux modes de vibration situées autour de 100 cm⁻¹ et 437 cm⁻¹, dont le premier correspond au mode E₂ (low), associé à la fréquence des phonons de la structure hexagonale (wurtzite) de ZnO [9, 10] et le second, correspond au mode de vibration de type E₂ (high) lié à des vibrations de sous-réseaux des atomes d'oxygène. Ce pic est attribué à la structure wurtzite hexagonale de ZnO [11, 12]. Ce dernier à l'état massif est observé à 437 cm⁻¹. Dans notre cas, le décalage de la position de ce pic indique la présence des contraintes dans les couches déposées [13].

En se basant sur les travaux de Bell et al. (1997) et de Xu et al. (1998) [14] qui ont déduit, que la variation de l'intensité et de la largeur du pic situé à 437 cm⁻¹ en fonction de la température dépendent du degré de cristallinité de la couche mince de ZnO (Les pics les plus intenses et les plus étroits correspondent à des couches de forte cristallinité). Dans notre cas, le pic détecté autour de 437 cm⁻¹ lié à E₂ (high) après un recuit à 650°C est plus intense et plus étroit que le pic E₂ (high) de ZnO obtenu par un recuit à 550°C. A partir du résultat obtenu, il est possible de tirer une conclusion sur la cristallinité des couches ZnO. L'augmentation de la température de recuit entre 550 et 650°C peut engendrer une amélioration de la cristallinité de la phase ZnO.

L'analyse par spectroscopie Raman des couches minces ZnO/ZnAl₂O₄ converge avec les résultats de leur diffraction des rayons X. Sur les figures III.8, III.9 et III.10 relatives aux films recuits, on note la présence des modes de vibration correspondants aux deux phases ZnO et ZnAl₂O₄ suggérant la stabilité de ces derniers oxydes et l'absence d'aucune autre phase tertiaire. Le système ZnO_ZnAl₂O₄ est donc d'une grande pureté. On peut également signaler que les pics relatifs à l'oxyde ZnAl₂O₄ sont d'une intensité faibles à T_{rect} = 500°C mais qui devient de plus en plus considérable à 550°C et sont très distincts et plus nombreux et les modes croient quand T_{rect} est de 650°C. A cette même température de recuit (650°C), on note l'absence du mode à 604 cm⁻¹ relatif aux défauts dû à la distribution d'oxygène.

Il est reporté que le cristal de ZnO, (c-ZnO) a la structure wurtzite. Les modes de phonons Raman actifs de c-ZnO sont les modes non-polaires de la symétrie E₂ situés à 101 cm⁻¹ (E₂-low) et 437 cm⁻¹ (E₂-high), les phonons optiques transversaux A₁ et E₁ (TO), avec les fréquences respectives de 380 cm⁻¹ et 407 cm⁻¹ et les modes optiques longitudinal A₁ et E₁ (LO) respectivement à 574 cm⁻¹ et 583 cm⁻¹ [15, 16].

Le décalage vers les grandes fréquences blue-shifts du mode Raman actif (E₂-high) à 550°C se fait noter (442 cm⁻¹) comparativement avec les résultats théoriques du ZnO massif. Khan a fait une étude sur la spectroscopie Raman en corrélation avec les nanostructures ZnO [16] et a observé des déplacements Raman vers des nombres d'ondes plus faibles pour certains des modes typiques Raman-actifs dans diverses morphologies. Le pic principal connu sous le nom E₂(High), qui est l'empreinte digitale des structures cristallines de wurtzite, montre des décalages remarquables vers les grandes fréquences blue-shifts pour la plupart des nanostructures par rapport aux résultats théoriques et expérimentaux [16]. Les décalages Raman dans les modes Raman-actifs typiques sont généralement rapportés vers les nombres d'ondes les plus élevés, ce qui est considéré comme les caractéristiques des nanostructures.

L'analyse Raman sur le substrat de verre sans dépôt de film mince est illustrée sur la figure III.11 pour comparaison. Le pic situé au nombre d'onde de 567 est caractéristique de la silice SiO₂. Ce même mode apparaît très facilement sur les spectres des films, cela est dû à la puissance du laser, l'épaisseur des films et sa pénétration jusqu'au substrat.

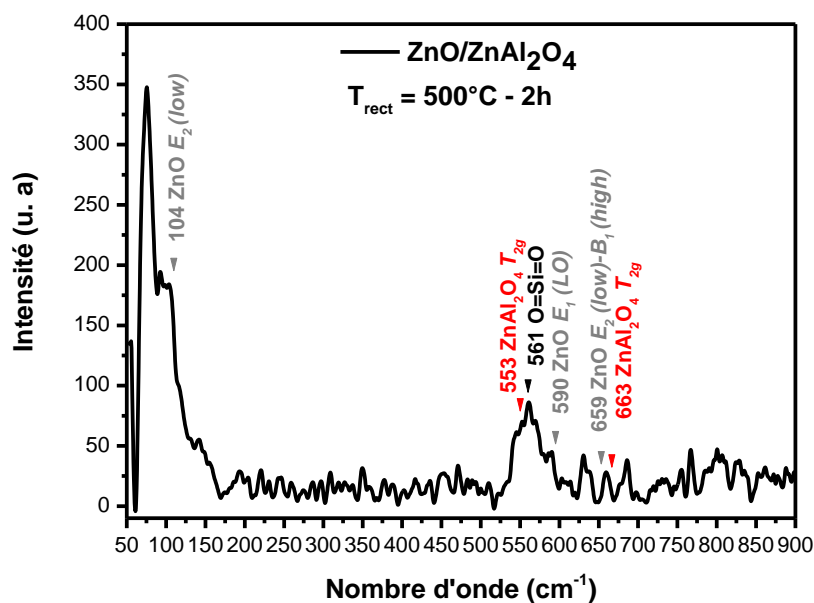


Figure III.8. Spectre Raman du film mince ZnO_ZnAl₂O₄ recuit à 500°C – 2h.

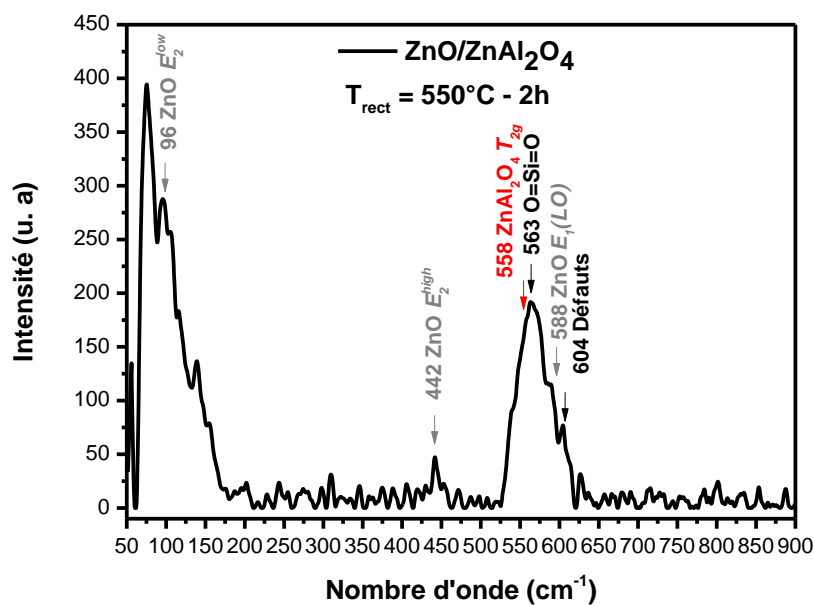


Figure III.9. Spectre Raman du film mince ZnO_ZnAl₂O₄ recuit à 550°C – 2h.

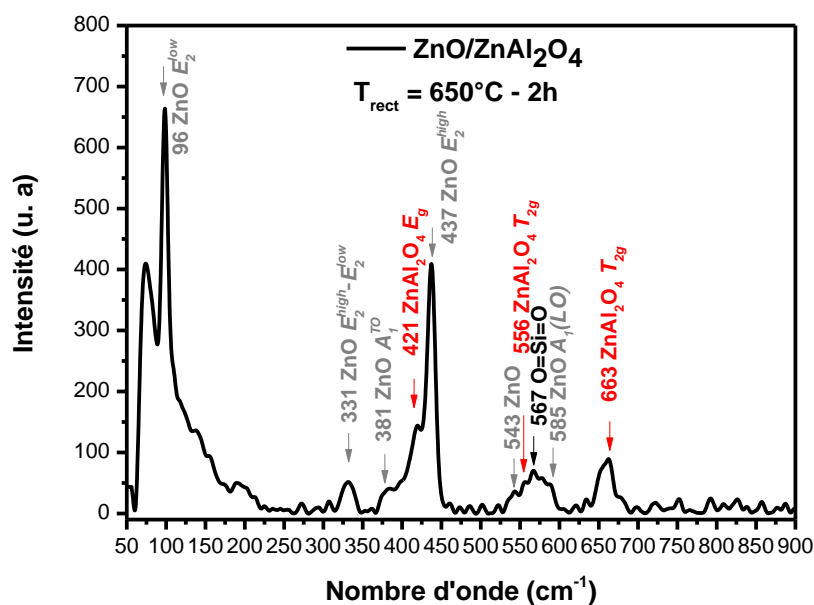


Figure III.10. Spectre Raman du film mince ZnO/ZnAl₂O₄ recuit à 650°C – 2h.

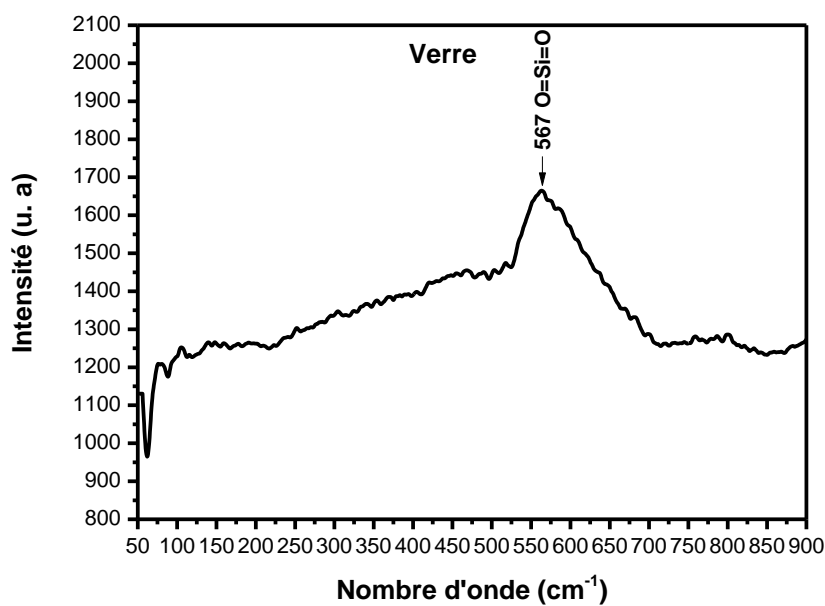


Figure III.11. Spectre Raman du substrat de verre.

III.3. Analyse de la transmittance par spectrométrie UV-Visible et gap optique

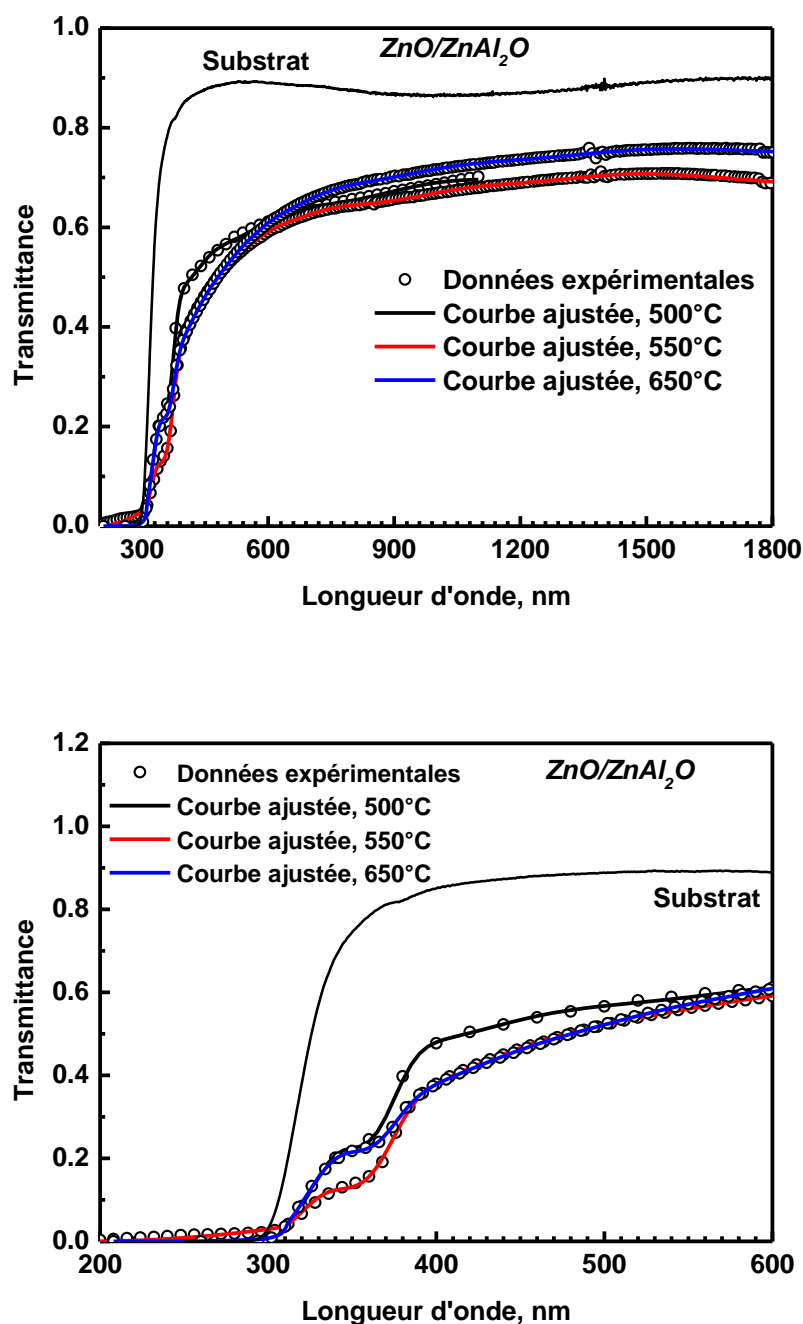


Figure III.12. Spectres de transmittance (expérimentale et théorique) des couches minces ZnO/ZnAl₂O₄ déposées sur des substrats de verre.

Les spectres de transmission optique des films minces de ZnO/ZnAl₂O₄ déposés sur des substrats de verre sont présentés sur la figure III.12. La courbe solide dans la figure III.12 correspond à la courbe ajustée en utilisant le logiciel HebalOptics et le cercle fermé représente les données expérimentales [17]. La simulation des spectres de transmittance des couches synthétisées donne une estimation des épaisseurs de ces

couches. En s'appuyant sur l'épaisseur, les valeurs de l'énergie des gaps optiques des deux oxydes présents dans les couches ZnO/ZnAl₂O₄ sont calculées en utilisant la méthode de Tauc [18], les courbes de variation d'Eg du ZnO et ZnAl₂O₄ en fonction de la température de recuit sont illustrées sur la figure III.13.

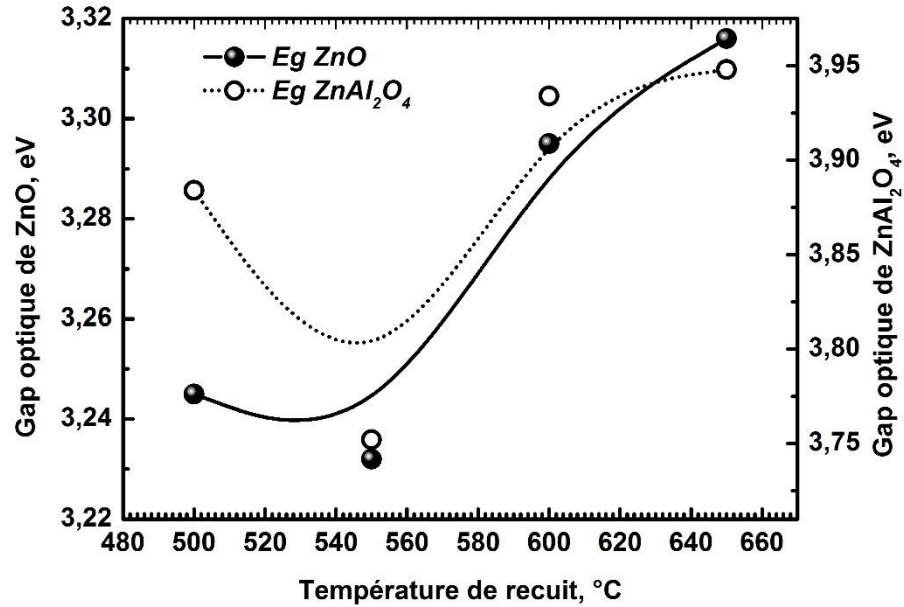


Figure III.13 Variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la température de recuit.

T_{rect} (°C)	Epaisseur (nm)	E_g (eV)
ZnO/ZnAl ₂ O ₄		
500	377	ZnO : 3,245 ZnAl ₂ O ₄ : 3,884
550	371	ZnO : 3,232 ZnAl ₂ O ₄ : 3,752
650	330	ZnO : 3,316 ZnAl ₂ O ₄ : 3,948

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

Tous les films ZnO/ZnAl₂O₄ sont transparents dans les régions visibles (400-800 nm) et le proche infra-rouge (800-1500 nm) présentant une transmission moyenne qui augmente avec la température du recuit d'environ 60 à 75 % pour les couches traitées à 550 et 650°C, respectivement. L'allure générale des spectres de transmittance se ressemble et on distingue deux domaines de transmission, au faible intervalle des longueurs d'ondes entre 200 et 300 nm, la chute de la transmission pour les longueurs d'ondes autour de 380 nm, correspond à l'absorption intrinsèque dans ZnO due aux transitions d'électrons entre la bande de valence et la bande de conduction (O_{2p} → Zn_{3d}). La limite d'absorption est observée avec un épaulement de l'absorption à environ 320 nm, la position du gap dans le proche UV est associée au seuil d'absorption dans ZnAl₂O₄. Les seuils d'absorption de ZnO et ZnAl₂O₄ connaissent des décalages vers les grandes et faibles longueurs d'ondes avec la variation de la température de recuit appliqué, corrélativement aux changements des énergies de la bande interdite. Cela peut être dû à des changements dans leurs morphologies, la taille (réduction qui engendre une diminution d'E_g) des particules et les microstructures de surface [19]. Les valeurs de l'énergie de la bande interdite de ZnO sont proches de celle de ZnO massif 3,3 eV. La largeur de la bande interdite optique de l'aluminate de zinc polycristallin est entre 3,8-3,9 eV, les valeurs du gap de ZnAl₂O₄ sont très proches de cette gamme d'énergie. En premier lieu le recuit jusqu'à 550°C, engendre une diminution d'E_g du ZnO et ZnAl₂O₄. Cette diminution, pour ZnO, est peut être due à l'agglomération d'Al dans ZnO et la formation d'une 2^{ème} phase ZnAl₂O₄ qui est à son début de formation. A la température de recuit la plus élevée, 650°C, on note une augmentation du gap optique pour les deux oxydes en question. Cette augmentation peut être provoquée par l'augmentation de la concentration des porteurs de charge et à l'ordre structural qui devient meilleur surtout pour ZnAl₂O₄.

III.4. Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (BM)

III.4.1 Evolution du spectre UV-Visible en fonction du temps d'irradiation

Une solution diluée en polluant de bleu de méthylène (BM) de concentration initiale (2.10⁻⁵M), soit une concentration (2.10⁻⁵ mol/L) sera dégradée par les films de photocatalyseurs ZnO/ZnAl₂O₄ recuits aux températures à 500, 550 et 650°C sous irradiation UV. Un prélèvement de la solution sera analysé par spectroscopie UV-Visible après chaque heure, les courbes d'absorbance des différentes solutions dégradées par les films de composites recuits sont représentées sur la figure III.14.

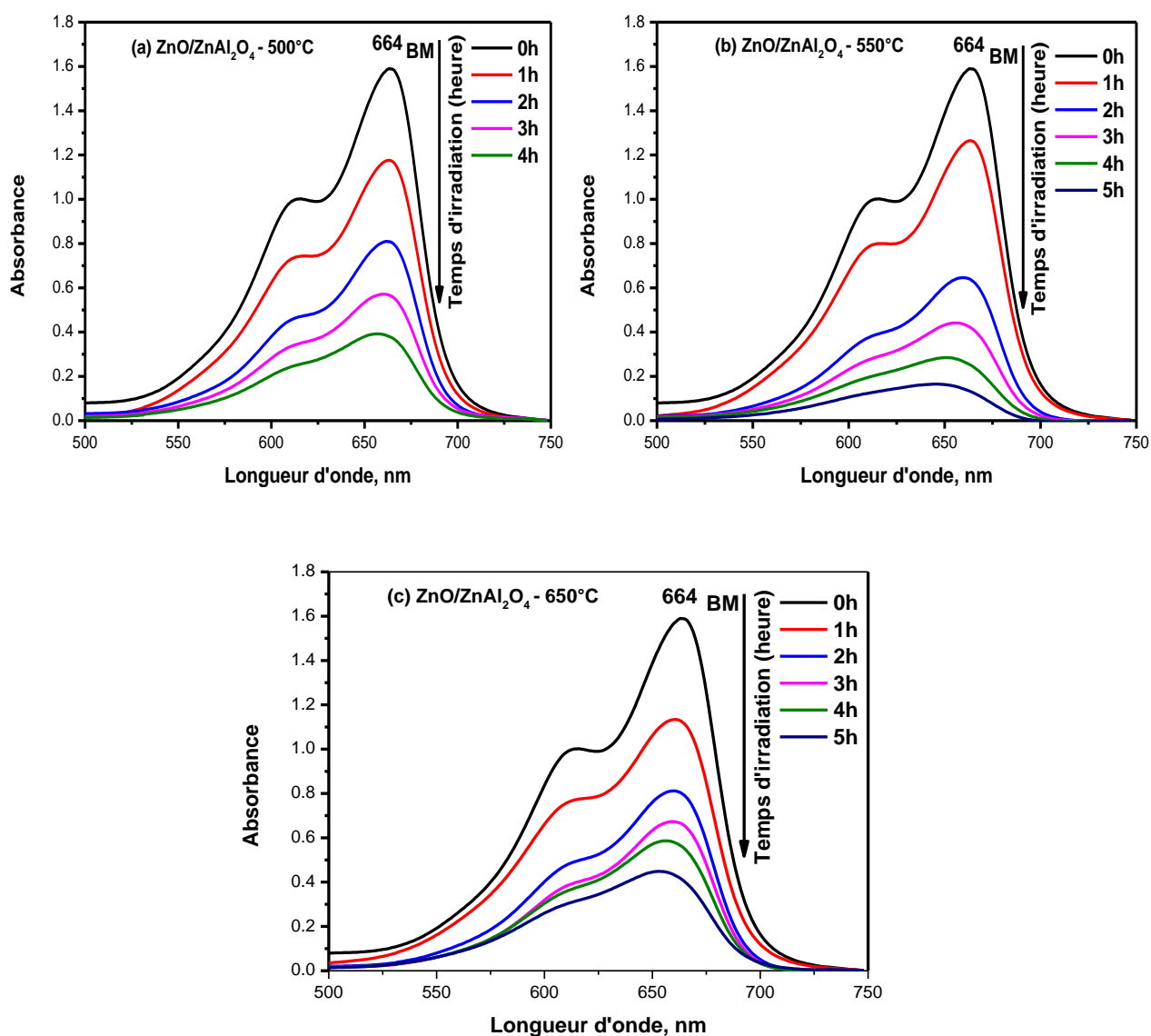


Figure III. 14 Evolution des spectres d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation avec la lumière UV en présence des couches ZnO/ZnAl₂O₄ recuites à (a) : 500°C, (b) : 550°C et (c) : 650°C.

On remarque que l'intensité du pic autour de (664) nm caractérisant le BM diminue avec l'augmentation du temps d'irradiation sous UV. Elle s'annule après pratiquement ~ 5h pour l'hétérojonction ZnO/ZnAl₂O₄ recuite à 550°C. Pour le même temps de décolorisation, l'intensité maximale relative au BM pour le film recuit à 650°C est supérieure. Les spectres d'absorption du film recuit 500°C reflète un bon caractère photo-catalytique de ce catalyseur, suggérant que ses caractéristiques (état cristallin

taille D, épaisseur et énergies des gaps optiques... etc.) Sont adéquates à l'adsorption du BM et à sa décomposition.

III.4.2 Cinétique de la dégradation photocatalytique

La cinétique de dégradation du MB a été analysée en outre pour révéler la vitesse de réaction des échantillons sur la base des résultats ci-dessus. Les données ont été ajustées par une équation cinétique du premier ordre (Équation III.5), un modèle couramment utilisé pour décrire la dégradation des polluants organiques [20, 21] :

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

La figure (III.15) montre la cinétique de la réaction de dégradation du colorant bleu de méthylène en fonction du temps d'exposition à l'ultra-violet avec le mélange d'oxydes ZnO/ZnAl₂O₄ recuits aux températures à 500, 550 et 650°C. Les variations de $\ln C_0/C$ en fonction du temps d'irradiation sont linéaires, la pente de cette régression linéaire donne la constante de vitesse premier ordre k . Les valeurs de la constante de dégradation k en présence des différents films photocatalyseurs sont regroupées dans le tableau III.4. La meilleure efficacité photo-catalytique après 4h est obtenue avec la substance ZnO/ZnAl₂O₄ traitée thermiquement à 550°C -2h avec une constante de vitesse $k = 0,00848 \text{ min}^{-1}$. On remarque que l'efficacité photo-catalytique dépend du recuit appliqué au mélange d'oxydes tel que : l'efficacité photo-catalytique du système ZnO/ZnAl₂O₄ recuit à 550°C est beaucoup plus importante pour le même système recuit à 650°C ($k = 0.00431 \text{ min}^{-1}$) et dans une moindre mesure -du mélange recuit à 500°C ($k = 0.00601 \text{ min}^{-1}$). Cette amélioration de la réponse photo-catalytique du photocatalyseur (550°C) et la dé-colorisation du BM, peut-être dû à la faible différence (+ 0.520 eV) entre les énergies des gaps optiques de ZnAl₂O₄ (3.752 eV) et ZnO (3.232 eV), respectivement.

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

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

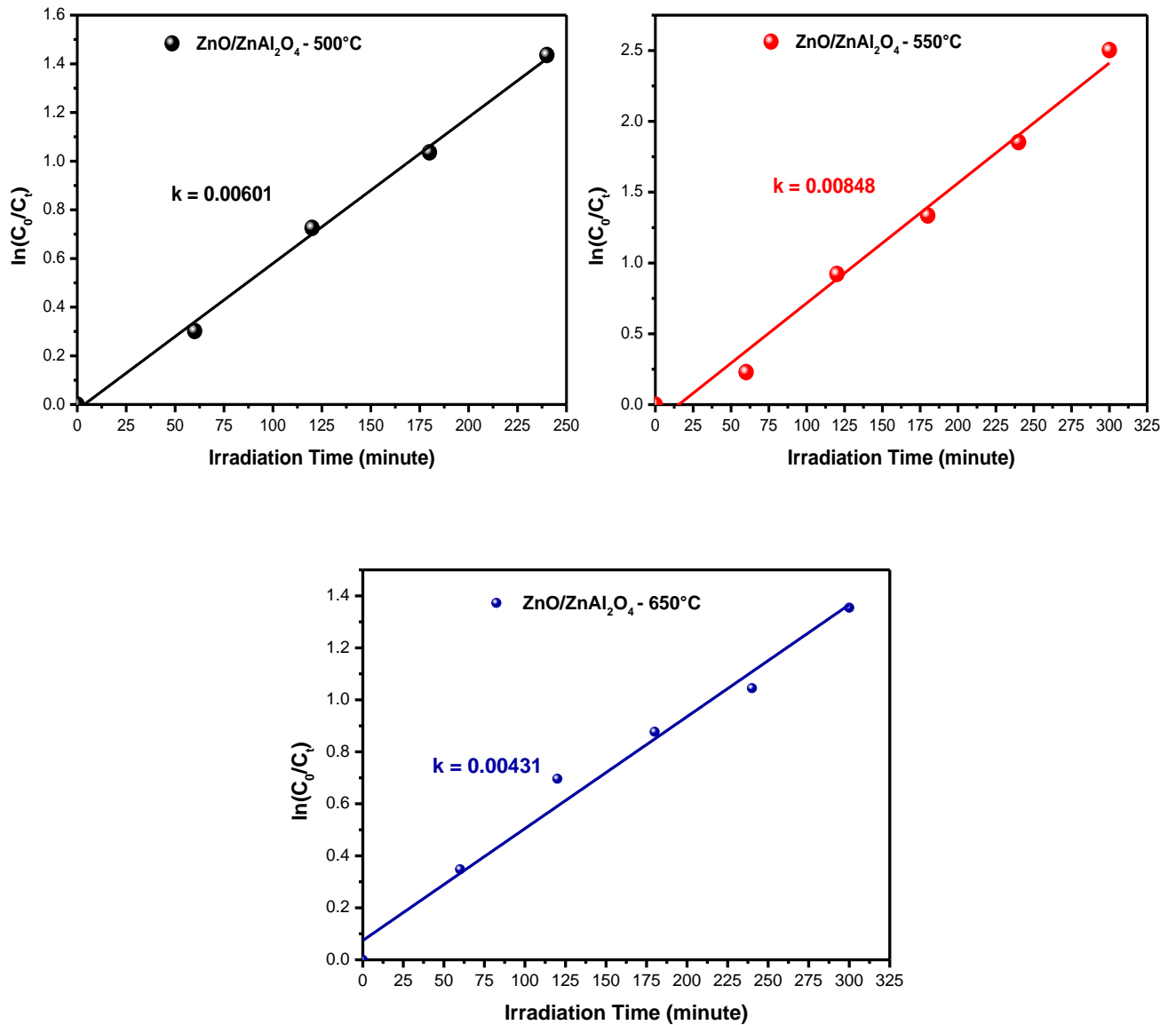


Figure III. 15 Tracés de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation en présence des couches ZnO/ZnAl₂O₄ recuites à (a) : 500°C, (b) : 550°C et (c) : 650°C. C_0 est la concentration initiale du BM et C est la concentration après irradiation en minute.

III.4.3 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.16). Le taux de dégradation après un temps t , (tableau III.5) est calculé d'après la formule (III.6) suivante [21] :

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

Avec :

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

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

Tableaux III.5 Valeurs des taux de dégradation du BM sous UV.

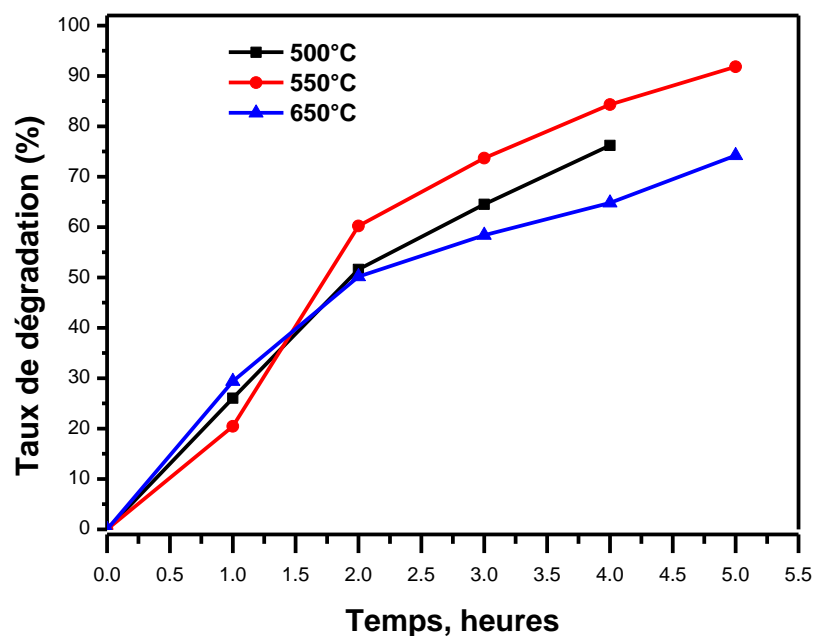


Figure III.16 Normalisation du taux de la dégradation du BM en fonction du temps d'irradiation par les différents oxydes.

Le relevé des concentrations du BM à partir des données d'absorption UV-Visible après chaque heure qui nous a permis le calcul des taux de dégradation est également noté sur le tableau III. 6. Il est évident que la concentration diminue au fur et à mesure que le temps de décolonisation sous UV augmente.

Heures	C 500°C	C 550°C	C 6550°C
R	1.589	1.589	1.589
1	1.175	1.264	1.122
2	0.769	0.632	0.792
3	0.564	0.418	0.661
4	0.378	0.249	0.559
5		0.13	0.41

Tableaux III.6 Concentrations du BM à ($\lambda = 664$ nm) après irradiation sous UV.

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

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

Les photos présentées sur la figure (III.17) montrent la dégradation de bleu de méthylène par nos différents oxydes élaborés par USP.

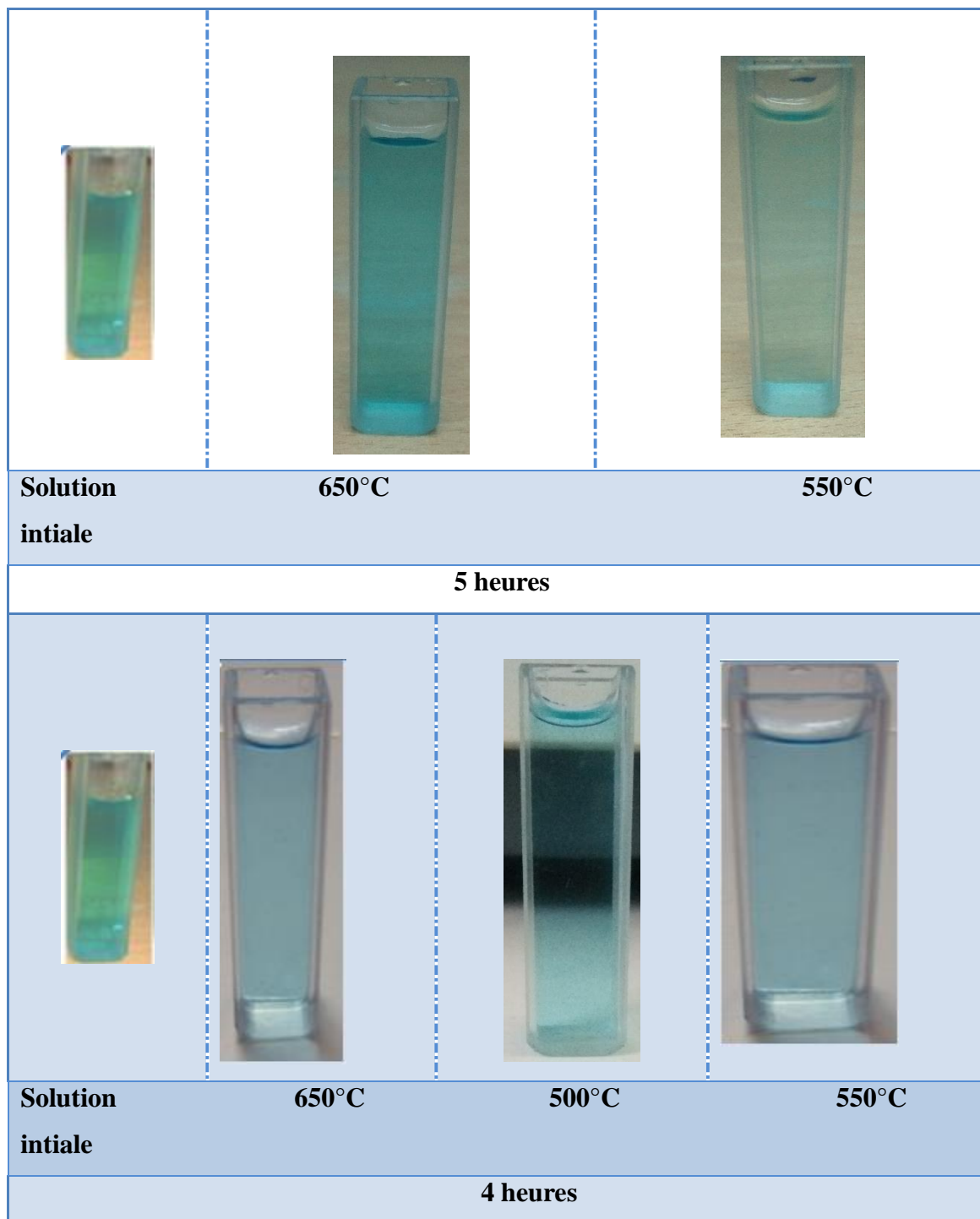


Figure III.17 Les solutions du BM traitées en fonction du temps d'irradiation par les différents oxydes.

Index des références bibliographiques :**Troisième Chapitre:**

- [1] S. Benramache, and B. Benhaoua, "Influence of substrate temperature and Cobalt concentration on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by Ultrasonic spray technique" *Superlattices and Microstructures*, vol. 52, pp. 807- 815, (2012).
- [2] S. Benramache, B. Benhaoua, and F. Chabane, "Effect of substrate temperature on the stability of transparent conducting cobalt doped ZnO thin films," *Journal of Semiconductors*, vol. 09, pp. 093001-1, (2012).
- [3] T. Tharsika, A. S. M. A. Haseeb, and M. F. M. Sabri, "Structural and optical properties of ZnO–SnO₂ mixed thin films deposited by spray pyrolysis" *Thin Solid Films*, vol. 588, pp. 283-288, (2014).
- [4] S. Benramache, and B. Benhaoua, "Influence of annealing temperature on structural and optical properties of ZnO: In thin films prepared by ultrasonic spray technique" *Superlattices and Microstructures* vol. 52, pp. 1062–1070, (2012).
- [5] 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).
- [6] 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).
- [7] V. Gupta, and A. Mansingh, "Influence of post deposition annealing on the structural and optical properties of sputtered zinc oxide films" *J. Appl. Phys*, vol. 80, pp. 1063 1073, (1996)
- [8] S. M. Park, T. Ikegami, and K. Ebihara, "Effects of Substrate Temperature on the Properties of Ga-Doped ZnO by Pulsed Laser Deposition" *Thin Solid Films*, vol. 513, pp. 90– 94, (2006).
- [9] K. A. Alim, V. A. Fonoberov, M. Shamsa et al., "Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals" *J. Appl. Phys*, vol. 97, pp. 124313, (2005).
- [10] J. Zhao, X. Yan, Y. Lei, Y. Zhao, Y. Huang and Yue Zhang, "Size control of Co-doped ZnO rods by changing the solvent" *Advances in Materials Research*, vol. 1, pp. 75 81, (2012).
- [11] Z. J. N, L. J. K, and R. Z. M, "Effect of deposition conditions on optical and electrical properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition," *Applied Surface Science* vol. 197-198, pp. 362-367, (2006).
- [12] T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell, "Raman effect in zinc oxide," *Phys. Rev*, vol. 142, pp. 570-574, (1966).
- [13] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, S. Krishnakumar, M. Shamsa, A. A. Balandin and Russell Kurtz, "Micro-Raman spectroscopic characterization of ZnO quantum dots, nanocrystals and nanowires" *Journal of Applied Physics*, vol. 93, pp. 1051 (2003).
- [14] M. Bouchard-Abouchacra, "Evaluation des Capacités de la Microscopie Raman dans la Caractérisation minéralogique et Physicochimique de Matériaux Archéologiques : Métaux, Vitraux & Pigments" *Thèse de doctorat*, Museum National D'histoire Naturelle laboratoire de Minéralogie.

[15] M. F. Cerqueira, A. G. Rolo, T. Viseu, J. Ayres de Campos, T. de Lacerda-Arôso, F. Oliveira, M. I. Vasilevskiy, E. Alves, "Raman study of doped-ZnO thin films grown by rf sputtering", <http://www.novapdf.com>

[16] A. Khan, "Raman Spectroscopic Study of the ZnO Nanostructures", *J Pak Mater Soc.* 2010; 4(1) 5-9.

[17] K. Hoggas, C. Nouveau, A. Djelloul, M. Bououdina, "Structural, microstructural, and optical properties of $Zn_{1-x}Mg_xO$ thin films grown onto glass substrate by ultrasonic spray pyrolysis", *Appl. Phys. A*, 120 (2015) 745–755.

[18] J. Yu, C. Li, S. Liu, "Effect of PSS on morphology and optical properties of ZnO", *Journal of Colloid Interface Science*, 326 (2008) 433–438.

[19] 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.

[20] S. Dong, L. Cui, W. Zhang, L. Xia, S. Zhou, C. K. Russell, M. Fand, J. Feng, J. Sun, "Double-shelled $ZnSnO_3$ hollow cubes for efficient photocatalytic degradation of antibiotic wastewater", *Chemical Engineering Journal*, (2019)

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123279>.

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

Conclusion générale



Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'étude des propriétés physicochimiques d'oxydes en couches minces. Nous avons acquis une expérience de dépôt des couches par la méthode de spray pyrolyse ultrasonique (USP), disponible au «*Laboratoire de Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques*» (*LASPI²A*) de l'Université de Khenchela.

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

Des couches minces du composite ZnO/ZnAl₂O₄ ont été synthétisées par la simple technique chimique de spray ultrasonique (T de chauffage du substrat de 450°C) déposées sur substrat de verre avec variation du recuit ; 450, 500, 550 et 650°C pendant 2 heures à l'atmosphère ambiante. Les films ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), par spectroscopie Raman et par spectrophotométrie UV-Visible. L'application des couches ZTO à la dégradation du bleu de méthylène (BM) en solution diluée en polluant de concentration ($2.5 \cdot 10^{-5}$ mol/L) a été réalisée. Les principaux résultats obtenus sont tel que :

- Les couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) ont une structure hexagonale Wurtzite avec une orientation préférentielle (002) suivant l'axe c. La taille des cristallites du ZnO varient entre 19 et 26 nm et de l'aluminate de zinc (ZnAl₂O₄) entre 10 et 12 nm.
- L'analyse optique des couches de ZnO/ZnAl₂O₄ a révélé que ces dernières ont une transmittance élevées dans le visible qui varie entre 65% et 75%. Les énergies du gap optique de ZnO et ZnAl₂O₄ sont comprises entre 3.232 – 3.316 eV et 3.752 – 3.948 eV, respectivement.
- L'analyse par spectroscopie Raman des couches minces ZnO/ZnAl₂O₄ converge avec la DRX. Les modes Raman-actifs typiques de ZnO et ZnAl₂O₄ après le recuit de 650°C sont plus importants en nombre et en intensité. L'augmentation de la température de recuit entre 550 et 650° engendrer une amélioration de la cristallinité des deux phases.

L'analyse optique des couches de ZnO/ZnAl₂O₄ a révélé que ces dernières ont une transmittance élevées dans le visible qui varie entre 65% et 75%.

Conclusion générale

- Les énergies du gap optique de ZnO et ZnAl₂O₄ sont comprises entre 3.232 – 3.316 eV et 3.752 – 3.948 eV, respectivement.
- La cinétique de la réaction de décomposition de bleu de méthylène est suivie en étudiant la variation de la concentration de cette solution en fonction du temps d'irradiation aux UV. Les variations de $\ln C_0/C$ en fonction du temps d'irradiation sont linéaires, la meilleure efficacité photo-catalytique (84%) est obtenue après 4 heures avec la couche de ZnO/ZnAl₂O₄ - 550°C avec une constante de vitesse $k = 0,00848 \text{ min}^{-1}$ et ZnO/ZnAl₂O₄ - 500°C (76%), $k = 0,00601 \text{ min}^{-1}$ suivie de ZnO/ZnAl₂O₄ - 500°C (65%), $k = 0,00431 \text{ min}^{-1}$. Le recuit influe sur l'efficacité photo-catalytique du système ZnO/ZnAl₂O₄.

Résumé



Etude des propriétés physico-chimiques d'oxydes en couches minces

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés physico-chimiques du composite ZnO/ZnAl₂O₄ en couches minces. Les films ont été synthétisés par la simple technique chimique de spray ultrasonique déposés sur des substrats de verre. L'effet du recuit avec variation de la température du traitement entre ; 450, 500, 550 et 650°C pendant 2 heures à l'atmosphère ambiante sur les propriétés structurales, optiques et catalytiques de ces couches a été étudié. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) des couches a révélé que les couches de l'oxyde de zinc (ZnO) ont une structure hexagonale Wurtzite avec une orientation préférentielle (002) suivant l'axe c et l'aluminate de zinc ZnAl₂O₄ est polycristallin. La taille des cristallites du ZnO varie entre 19 - 26 nm et de ZnAl₂O₄ entre 10 - 12 nm.

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

Mot clés : Couches minces ZnO/ZnAl₂O₄, Photocatalyse, Spray ultrasonique, Recuit, Spectroscopie Raman, DRX.

Study of the physical-chemical properties of oxides in thin films

Abstract

In this work, we have studied the physico-chemical properties of the ZnO/ZnAl₂O₄ composite in thin layers. The films were synthesized by the simple chemical technique of ultrasonic spray deposited on glass substrates. The effect of annealing with variation in treatment temperature between; 450, 500, 550 and 650 °C for 2 hours at room atmosphere on the structural, optical and catalytic properties of these layers was investigated. X-ray diffraction analysis (XRD) of the layers revealed that the zinc oxide (ZnO) layers have a hexagonal Wurtzite structure with a preferential orientation (002) along the c axis and the zinc aluminate ZnAl₂O₄ is polycrystalline. The crystallite size of ZnO varies between 19 - 26 nm and ZnAl₂O₄ between 10 - 12 nm. Raman spectroscopy analysis of ZnO/ZnAl₂O₄ thin films converges with XRD. The Raman-active modes typical of ZnO and ZnAl₂O₄ after the 650 °C annealing are greater in number and intensity. The increase in the annealing temperature between 550 and 650 °C causes an improvement in the crystallinity of the two phases. UV-visible spectroscopy allows the calculation of the optical gap energy of ZnO and ZnAl₂O₄ which are between 3.232 - 3.316 eV and 3.752 - 3.948 eV, respectively. The application of ZnO/ZnAl₂O₄ thin layers to the degradation of methylene blue (BM) was carried out. The best photo-catalytic efficiency (84%) is obtained after 4 hours with a degradation constant $k = 0.00848 \text{ min}^{-1}$ using ZnO/ZnAl₂O₄ - 550 °C followed by ZnO/ZnAl₂O₄ - 500 °C (76%) and ZnO/ZnAl₂O₄ - 650 °C (65%), The ZnO/ZnAl₂O₄ system has good photocatalytic potential for BM decolorization.

Key words: Thin films ZnO/ZnAl₂O₄, Photocatalysis, Ultrasonic spray, Annealing, Raman spectroscopy, XRD.

دراسة الخواص الفيزيائية والكيميائية للأكاسيد في الطبقات الرقيقة

الملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمركب ZnO/ZnAl₂O₄ في طبقات رقيقة. حيث تم تصنيع الأفلام بواسطة تقنية كيميائية بسيطة من رذاذ فوق صوتي تترسب على ركائز زجاجية. تم فحص تأثير التلدين مع اختلاف درجة حرارة المعالجة بين 450 و 500 و 550 و 650 درجة مئوية لمدة ساعتين في جو الغرفة على الخصائص التركيبية والبصرية والمحفزة لهذه الطبقات. أظهر تحليل حيود الأشعة السينية (DRX) للطبقات أن طبقات أكسيد الزنك (ZnO) لها بنية Wurtzite سداسية مع اتجاه تفضيلي (002) على طول المحور c وألومينات الزنك ZnAl₂O₄ متعدد البلورات. يتراوح الحجم البلوري لـ ZnO بين 19-26 نانومتر و ZnAl₂O₄ بين 10-12 نانومتر.

تحليل Raman الطيفي للأغشية الرقيقة ZnO/ZnAl₂O₄ يتقارب مع DRX. تكون أوضاع Raman-active النموذجية لـ ZnO و ZnAl₂O₄ بعد التلدين بدرجة حرارة 650 درجة مئوية أكبر في العدد والشدة. تؤدي الزيادة في درجة حرارة التلدين بين 550 و 650 درجة مئوية إلى تحسن في تبلور الأكسجين. يسمح التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية بحساب طاقة الفجوة الضوئية لـ ZnO و ZnAl₂O₄ والتي تتراوح بين 3.232-3.316 eV و 3.752 - 3.948 eV على التوالي. تم تطبيق طبقات رقيقة من ZnO/ZnAl₂O₄ على تحلل الميثيلين الأزرق (BM) يتم الحصول على أفضل كفاءة تحفيزية ضوئية (84%) بعد 4 ساعات مع ثابت تدرج k=0.00848 min⁻¹ و (76%) 500°C - ZnO/ZnAl₂O₄ متبوعًا بـ (65%) ZnO/ZnAl₂O₄ - 650 °C. يتمتع نظام ZnO/ZnAl₂O₄ بإمكانية جيدة لمحفز ضوئي لإزالة لون BM.

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة ZnO/ZnAl₂O₄، التحفيز الضوئي، الرش بالموجات فوق الصوتية، التلدين، مطيافية Raman، DRX.

