



République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieure Et De La Recherche
Scientifique



Université Abbés Laghrour-Khenchela

Faculté de science de technologie

Département de science de la matière

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

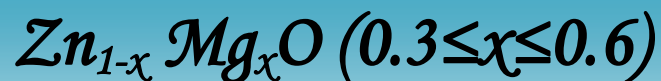
MASTER ACADEMIQUE

FILIERE : sciences de la matière

OPTION : physique des matériaux

Thème

Effet photocatalytique des couches minces



Présenté par :

Laacisse Ihame

Bouakkaz Bassema

Soutenu le : 2020

Membres du jury :

Président : **Raguai Sabrina**

MCB. Univ. Abbés Laghrour Khenchela

Promoteur : **Prof. Djelloul Abdelkader**

Pr. Univ. Abbés Laghrour Khenchela

Examineur: **Radjehi Lamia**

MCB. Univ. Abbés Laghrour Khenchela

Promotion : 2019/2020

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, nous tenons en premier lieu à remercier Dieu pour nous a guidé et donné la force, le courage et la patience pour réaliser au mieux ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et nos plus vifs remerciements à notre encadreur Pr. DJELLOUL ABDELKADER, pour sa patience, pour ses précieux conseils et pour sa disponibilité durant la préparation de ce travail.

Nous n'oublions pas de remercier, Roguai Sabrina et Radjehi Lamia d'avoir

accepter de faire partie du jury et Saida

Hoggas qui nous a aidés dans l'expérimentale.

Nous remercions

Laboratoire (LASPI²A) à l'Université Abbas Laghrour KHENCHELA.

Nous adressons aussi nos remerciements

à tous nos enseignants, l'encadrement et le personnel du Département de Physique, à tous ceux qui nous ont soutenu de près ou de loin et

à tous ceux qui ont participé

à notre formation du primaire jusqu'à l'université.

Nos vifs remerciements aussi et surtout à nos parents qui nous ont beaucoup aidés par

leur précieux soutien moral et qui n'ont ménagé aucun effort durant toute notre formation.

Merci infiniment à tous ceux que nous n'avons pu

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mes chers parents. ..

*Ma mère et mon père. Grâce à eux que je suis là. Et grâce à eux que je
serai loin. tfous restez toujours dans mon cœur,*

A mes frères Alla Eddine et Mouad

A mes sœurs Hafsa et Firdaws.

Mon binôme : Laacisse Ilham

*A mes fidèles amis : Mazi, Nadjat, Masouda,
Hania, Mimi, Chaima, Randa, Micho et Souhila .*

..... A toute ma famille.

.... tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.

Besma

Dédicaces

Je dédie ce travail à

Mon très cher père (Aboud)

L'homme qui m'a toujours guide vers de droit chemin avec son amour ses sacrifices et encouragements son soutien moral.

La mémoire de ma très chère maman. que dieu la garde dans son vaste paradis et que son âme repose en paix.

Mes frères et soeurs ; Souha, Ahmed, Hanane, Roukaiya, Kamel, Yasmina, Anfal, Aymen, Ishak, Mouhamed

Mon encadreur. Djalele Abdelkader et je le remercie pour ses conseils et sa humilité

Mon binôme : Bouakkaz Besma

Tous mes amis surtout : Mazi, Manal, Ahlam, Wafa, Mariam

Tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.

ILHAM

TABLE DES MATIÈRES

Abréviations	I
Liste des figures	II
Liste des tableaux.....	IV

Sommaire

Introduction.....	1
--------------------------	----------

PREMIÈRE PARTIE : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Première chapitre : Etude Bibliographique

I-	Généralités sur la photocatalyse	2
	I.1. Principe et Mécanisme.....	2
	I.2. II. Applications de la Photocatalyse.....	3
	II. Paramètres influençant l'activité photocatalytique.....	3
II.1.	Effet de la surface spécifique.....	3
II.2.	Influence du pH.....	4
	II.3 Influence du flux lumineux.....	4
II.4.	Influence de la température.....	4
II.5.	Influence du rendement quantique.....	5
III.	L'oxyde de zinc	5
IV.	Propriétés de ZnO	6
IV.1	Propriétés physiques de l'oxyde de zinc.....	6
IV.2	La structure cristalline de l'oxyde de zinc.....	7
IV.3	Propriétés électriques de ZnO	8
IV.4	Propriétés optiques de ZnO	9
IV.5	Propriétés chimiques et catalytiques.....	10
IV.6	Propriétés électromécaniques du ZnO	10

V. Applications du ZnO.....	11
VI. L'oxyde de magnésium «MgO»	11
VII. Propriétés cristallographique	11
VII. Propriétés électriques	13
IX. Propriétés optiques	13
X. Propriétés thermiques	14
X.1 Coefficient de dilatation thermique	14
X.2 Coefficient de dilatation thermique	14
XI. Propriétés mécaniques	15
XII. Généralités sur les couches minces	16
XIII. Notion des couches minces	16
XIV. Principe de dépôt de couches minces.	16
XV. Méthodes d'élaboration des couches minces.....	17
XV.1 Dépôts physiques en phase vapeur(PVD).....	18
XV.1.1 La pulvérisation cathodique.....	18
XV.1.2 Ablation laser.....	18
XV.1.3 L'évaporation sous vide.....	19
XV.2 Dépote chimique en phase vapeur(CVD)	20
XV.2.1 Sol-gel.....	20

DEUXIEME PARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE II. Matériel et méthode

I. la technique de spray pyrolyse.....	21
I.1 Définition.....	21
II. Principe général du procédé spray.....	21
III. Montage expérimental utilisé	22

	<i>IV. Procédure expérimentale</i>	23
IV.1	<i>Choix du substrat de dépôt</i>	23
IV.2	<i>Préparation et nettoyage des substrats</i>	23
IV.3	<i>Préparation des solutions</i>	24
IV.4	<i>Dépôt des couches</i>	25
	<i>V. Techniques de caractérisation</i>	25
V.1	<i>Spectroscopie UV-Visible</i>	25
	<i>V.2 Le coefficient d'absorption</i>	27
	<i>V.3 Le gap optique</i>	27
	<i>V.4 Diffraction des rayons X (DRX)</i>	28
	<i>V.5 Le principe de diffraction des rayons x et la loi de Bragge</i>	28
	<i>V.6 Le microscope électronique à balayage</i>	28
	<i>V.7 Photo réacteur</i>	29
	<i>V.8 Colorant bleu de méthylène(BM)</i>	29
	<i>VI. Photo réacteur</i>	30
	<i>VI.1 Colorant bleu de méthylène(BM)</i>	30

CHAPITRE III : Résultats et discussion

	<i>I. Propriétés structurales</i>	31
I.1.	<i>Analyse par diffraction des rayons</i>	31
	<i>II. Propriétés morphologiques</i>	33
II.1.	<i>Microscopie électronique à balayage(MEB)</i>	33
	<i>III. Propriétés optiques</i>	34
III.1.	<i>Analyse UV-Visible</i>	34
	<i>III.2. Photocatalyse</i>	35
	<i>Conclusions</i>	40
	<i>Références bibliographique</i>	41

Résumé

Abréviations

SC :Semi-conducteurs

Zn : Zinc

O : Oxygène

ZnO : Oxyde de zinc

MgO : Oxyde de magnésium

BV : Bande de valence.

BC : Bande de conduction.

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

PVD : Dépôt physique en phase vapeur

UV-visibles : Ultra-violet visible

A : Absorbance (%)

α : Coefficient d'absorption (cm^{-1})

λ : Longueur d'onde (nm)

n : Indice de réfraction du film

θ : L'angle de diffraction en degrés

T : Transmittance (%)

E_g : Gap optique

DRX : Diffraction des rayons X.

BM : bleu de méthylène

MEB : microscope électronique à balayage

Liste des figures

Figure (I.1) : principe de Photocatalyseur ZnO	3
Figure (I.2) : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal(c).....	6
Figure (I.3) : Représentation des phases Rocksalt, zinc blende et wurtzite.....	7
Figure (I.4) : Structure cristallographique du ZnO (wurtzite).....	8
Figure (I.5) : structure des bandes d'énergie de ZnO.....	9
Figure (I.6) : Structure cristallographique du MgO	12
Figure (I.7) : (a) Structure de bande du MgO Rocksalt, (b) Première zone de Brillouin d'un réseau C.F.C.....	13
Figure (I.8) : Variation de la conductivité thermique en fonction de la température et l'épaisseur du MgO	14
Figure (I.9) : Variation du coefficient de dilatation thermique avec la pression pour deux températures 300 [°K] et 2000 [°K] faite par un calcul PP-DFT dans l'approximation quasiharmonique	15
Figure (I.10) : Résistance-température-taille des grains de la surface du MgO dense, pure, et fortement pressé	16
Figure (I.11) : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces	17
Figure (I.12) : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique	18
Figure (I.13) : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.....	19
Figure (I.14) : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.....	19
Figure (I.15) : Schéma de la technique de Sol-gel	20
Figure (II.16) : Schéma expérimental du procédé spraypyrolyse	22
Figure (II.17) : Le dispositif complet de dépôt de couches minces par la technique de SprayPyrolyse	22
Figure (II.18) : bain à ultrason.....	24
Figure (II.19) : Etapes suivies pour préparer la solution à déposer.....	25
Figure (II.20) : Dispositif de spectroscopie UV-Visible	26
Figure (II.21) : Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-VIS	26

Figure (II.22) : Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc	27
Figure (II.23) : Structure chimique du bleu de méthylène	28
Figure (II.24) : Schéma de la microscopie électronique à balayage	29
Figure (II.25) : Structure chimique du bleu de méthylène.....	29
Figure (II.26) : bleu de méthylène	30
Figure (II.27): Photoréacteur4	30
Figure (III.28): Spectre de DRX de la couche mince ZnO	31
Figure (III.29.a) : Spectre de DRX de la couche mince $Zn_{0.7}Mg_{0.3}O$	32
Figure (III.29.b): Spectre de DRX de la couche mince $Zn_{0.7}Mg_{0.3}O$	33
Figure (III.30) : Image MEB des échantillons ZnO pur , $Zn_{0.6}Mg_{0.4}O$ et $Zn_{0.7}Mg_{0.3}O$	
Figure (III.31) : Spectres de transmission de couches minces de Mg_ZnO	35
Figure (III.32) : Absorbance de MB dans le domaine visible pour différents temps D'illumination UV en utilisant 30% Mg_ZnO comme matériau photocatalyseur	36
Figure (III.33) : Absorbance de MB dans le domaine visible pour différents temps d'illumination UV en utilisant 40% Mg_ZnO comme matériau photocatalyseur.....	37
Figure (III.34) Absorbance de MB dans le domaine visible pour différents temps d'illumination UV en utilisant 50% Mg_ZnO comme matériau photocatalyseur.....	37
Figure (III.35) : Absorbance de MB dans le domaine visible pour différents temps d'illumination UV en utilisant 60% Mg_ZnO comme matériau photocatalyseur.....	38

Liste des tableaux

Tableau (I.1) : Propriétés physiques de l'oxyde de zinc de structure hexagonale	7
Tableau (I.2) : Quelques propriétés optiques de ZnO	10
Tableau (I.3) : donne les valeurs des coefficients piézoélectriques d_{33} de quelques matériaux piézoélectriques	11
Tableau (I.4) : quelques paramètres de la structure de MgO.....	12
Tableau (I.5) : Propriétés mécaniques du MgO.....	15
Tableau (III.6) : Paramètres du réseau cristallin du film mince ZnO déposé sur un substrat de Verre	32



Introduction générale

Introduction générale

Au cours de ces dernières années, la recherche dans le domaine de la photocatalyse a pris un grand essor. Elle offre le grand avantage par rapport aux autres techniques en usage, de minéraliser partiellement ou intégralement des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement.

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation d'un photocatalyseur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à son gap. Ce processus est affecté par plusieurs paramètres tels que la concentration du catalyseur, la quantité d'oxygène dissous, la concentration initiale en colorant, la température, et le pH de la solution.

L'objectif de ce travail est destiné à la dégradation du ZnO dopé MgO soumis à une irradiation UV par un colorant textile (bleu de méthylène) en présence des différents catalyseurs.

Cette étude s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre de ce travail est consacré à une étude bibliographique sur les généralités de la photocatalytique, l'oxyde de zinc et l'oxyde magnésium et leur propriété et consacré aussi des généralités sur les couches minces.

Dans le second chapitre intitulé « Montage et techniques expérimentales », la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude a été détaillée. Les modes opératoires, les réactifs les appareils d'analyse, le catalyseur et le réacteur photocatalytique utilisé y sont largement décrits.

Dans le troisième chapitre, sont exposés les résultats expérimentaux obtenus et leur discussion. Enfin, nous terminons par une conclusion générale, exposant l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et les perspectives envisagées pour la poursuite de cette étude.

Partie Bibliographique

Chapitre I
Etude Bibliographique

I. Généralités sur la photocatalyse

I.1 Principe et Mécanisme:

La photocatalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, souvent un semi conducteur, qui peut être excité pour former un site électro donneur (site de réduction), et un site électro accepteur (site d'oxydation) fournissant ainsi de puissants agents redox. Ce processus est hétérogène puisqu'il implique deux phases actives : solide et liquide. [1]

La structure de semi-conducteur contient trois bandes :

- une bande de valence : est une bande occupée.
- Une bande de conduction : est une bande non-occupée.
- Une bande-gap : est une bande interdite sépare les deux premières bandes.

Lorsqu'on applique une radiation d'énergie supérieure à celle de la bande gap, le semi conducteur à excité de façon les électrons de la bande de valence se déplacent vers la bande de conduction et laissant une lacune vide appelée : trou positif. Après la séparation, le pair électron /trou positif peut se recombiner en dégageant une chaleur on peut s'impliquer dans des réactions de Transfert d'électrons avec d'autre espèces a la surface. [1]

Pour qu'une réaction d'oxydation puisse avoir lieu, la bande de valence doit avoir un potentiel d'oxydation plus grand que celui du substrat en considération. Le potentiel d'oxydoréduction de la bande de valence et de la bande conduction des différents semi-conducteurs varie entre 4 et 1 volt, celui de la bande de conduction varie entre 0.3 et -1.5 volts par rapport à l'électrode d'hydrogène.

Dans le cas de l'utilisation d'un semi-conducteur (ZnO), son activation se fait par un apport d'énergie lumineuse $h\nu \geq E_g$ (énergie de la bande interdite). Lors de cette étape d'activation il y' a création d'un pair électron (e^-) / trou (h^+) (Eq I.1), dont il résultera le passage d'un e^- de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (un trou h^+) et un site de réduction (un électron e^-).

$ZnO + h\nu \rightarrow e^- + h^+$ (Eq I.1) (**La figure I.1**) représentent du principe de Photocatalyseur ZnO.

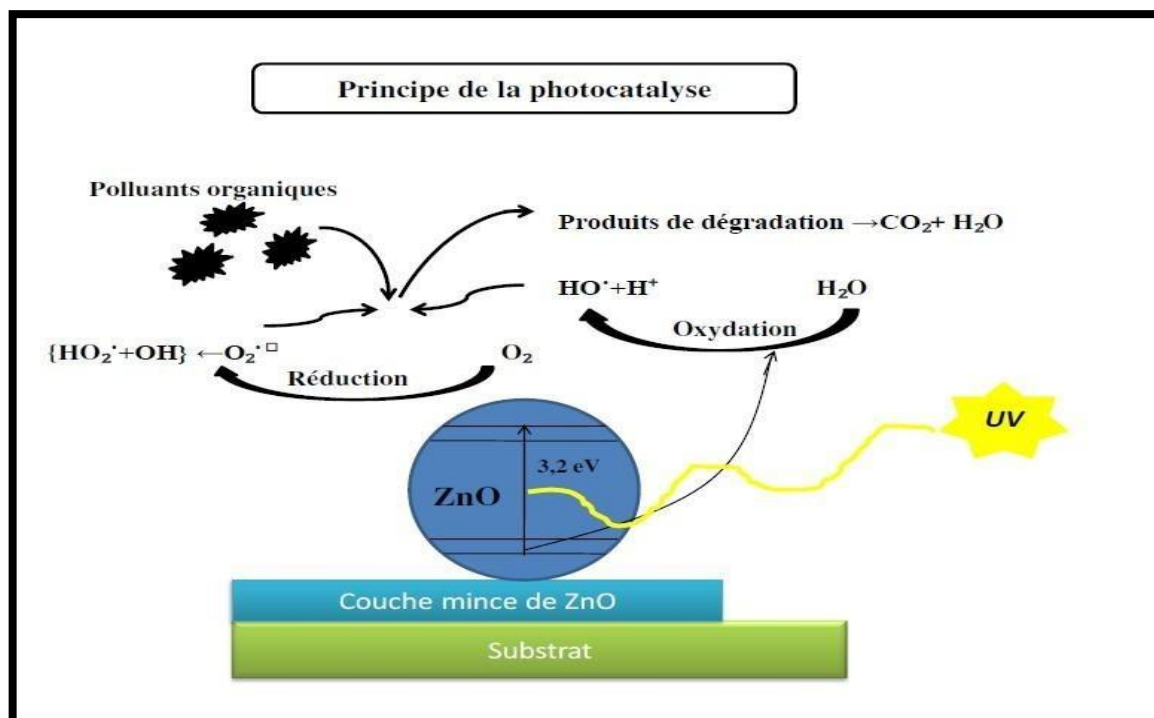


Figure (I.1) : principe de Photocatalyseur ZnO [1].

I.2 Applications de la Photocatalyse

La technologie photocatalytique s'insère au cœur de multiples applications industrielles et grand public déjà mises en place sur le marché :

- la purification de l'air,
- l'élimination des odeurs,
- la protection de l'environnement urbain, notamment dans le domaine routier et des immeubles.

D'autres secteurs préfigurent déjà les marchés de demain et constituent les promesses de l'immense potentiel technologique du procédé photocatalytique:

- la limitation de la prolifération bactérienne en milieu hospitalier et médical.
- la purification de l'eau.
- la potabilisation de l'eau.
- la détoxification des eaux de rinçage du matériel agricole ou industriel,
- la décoloration d'effluents aqueux colorés des industries textiles. [1]

II. Paramètres influençant l'activité photocatalytique

II.1 Effet de la surface spécifique:

Dans de nombreuses réactions photocatalytiques il est possible de trouver une relation linéaire entre la vitesse de dégradation et la quantité de substrat adsorbé la surface du photocatalyseur. Quand on

augmente la surface spécifique (aire développée par unité de masse de solide photocatalytique), sans en changer les propriétés de surface la vitesse de réaction entre les e^- et les h^+ avec le substrat devient plus rapide du fait du nombre plus important de molécules adsorbées entourant les aires e^- - h^+ . Ainsi une surface spécifique plus grande permet d'envisager une activité photocatalytique plus importante [2].

II.2 Influence du pH:

Selon le pH de la solution la surface du catalyseur peut être chargée positivement négativement ou neutre. En effet, Le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle ne s'appelle Point de zéro Charge (pHPZC) ou point isoélectrique (PIE).

Influence de la concentration du polluant : modèle de Langmuir-Hinshelwood

Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Ce modèle a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse. Il a été employé par la suite pour la première fois par Ollis pour décrire des réactions liquide-solide [3].

II.3 Influence du flux lumineux:

Des expériences ont montré qu'au-dessus d'un certain flux photonique, l'influence de l'intensité du flux sur la vitesse de réaction diminue l'ordre de réaction de 1 vers l'ordre 0,5 Cette diminution peut être associée à la formation d'un excès d'espèces photogénérées (e^- , h^+ et OH^\bullet). D'autre part, pour des flux lumineux trop importants, on obtient même des vitesses d'ordre indiquant que la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de masse. Actuellement, ce phénomène apparaît plus fréquemment dans des travaux effectués sur des photocatalyseurs.

Supportés, et/ou lorsque l'agitation est faible, ce qui implique une plus petite surface en contact avec la solution. L'intensité à laquelle se produit le changement d'ordre est différente suivant les conditions expérimentales du système.

II.4 Influence de la température:

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation vraie est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente soit très faible (quelques $J \cdot mol^{-1}$) pour une gamme de températures comprises entre $20^\circ C$ et $50^\circ C$. Cependant, à très faible température (entre $-40^\circ C$ et $0^\circ C$), l'activité diminue et l'énergie d'activation devient positive. A l'inverse, à plus haute température, entre $70^\circ C$ et $80^\circ C$, pour différents types de réactions photocatalytique, l'activité diminue et l'énergie d'activation devient négative. Ce comportement peut

Être expliqué à partir des mécanismes de Langmuir-Hinshelwood. La diminution de la température favorise l'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique (variation de l'enthalpie négative). De plus, la faible température favorise également l'adsorption des produits de réaction. Au contraire, quand la température augmente au dessus de 80°C, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée [9]. Cette absence d'apport de chaleur est très attractive pour le traitement de l'eau car il n'est pas nécessaire de la refroidir après le traitement photocatalytique.

II.5 Influence du rendement quantique:

En photochimie, le terme rendement quantique, ϕ est utilisé pour évaluer les résultats obtenus et comparer différentes conditions expérimentales. Φ est défini comme le rapport entre le nombre de molécules qui ont réagi, Δn , et la quantité de photons absorbés par le système a $\phi = \Delta n / N_a$

En pratique, la quantité de photons absorbés par le catalyseur est très difficile à déterminer.

Pour la calculer, il faudrait que l'on soit capable pour chaque expérience :

- d'évaluer l'absorption de la lumière d'un mélange réactif très complexe qui change de composition au cours de la réaction,
- de déterminer le flux de photons qui arrive à la surface du catalyseur,
- d'estimer la part de photons qui sont absorbés et diffusés.

Dans la partie expérimentale, nous n'étudierons pas ce paramètre.

Avantages de la photocatalyse : La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- C'est une technologie destructive et non sélective
- Minéralisation totale possible : formation de H₂O et CO₂ et autres espèces
- Elle fonctionne à température et pression ambiante
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie [4]

III. L'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type (II-VI) non toxique et large gap direct (3,3eV) ayant une grande énergie de liaison d'exciton (60meV).

Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications. Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathode luminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme sonde de produit chimique dans les couches minces ou encore comme matériel piézoélectrique [5]

Le matériau ZnO se trouve à l'état naturel sous forme de « Zincite » (**figure I.2a, 2b**). Il peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive (**figure I.2c**).



Figure (I.2) : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c).

Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient : sa couleur rouge par exemple, est due à la présence de manganèse au sein du matériau. A l'état pur, il est transparent [6].

IV. Propriétés de ZnO

IV.1 Propriétés physiques de l'oxyde de zinc:

Les principales propriétés physiques de l'oxyde de zinc de structure hexagonale sont regroupées dans (**le tableau 1**) [7]

Propriétés	valeurs
Paramètres de maille à 300 K	0,32495 nm
a0	0,52069 nm
c0	1,602 (1,633 pour la structure hexagonale idéale)
c0 / a0	
Masse volumique	5,606 g cm ⁻³

Phase stable à 300 K	Wurtzite
Point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	1-1,2 W m-1k-1
Coefficient d'expansion linéaire (/°C)	a0 : 6,5 10-6, c0 : 3,0 10-6
Permittivité relative	8,656
Indice de réfraction	2,008-2,029
Energie de la bande interdite (gap)	3,4 eV (direct)
Concentration de porteurs intrinsèques	< 106cm-3
Masse effective de l'électron	0,24
Mobilité Hall de l'électron à 300 K pour une conductivité de type n faible	200 cm2V-1s-1
Masse effective du trou	0,59
Mobilité Hall du trou à 300 K pour une conductivité de type p faible	5 – 50 cm2V-1s-1

Tableau (I.1) : Propriétés physiques de l'oxyde de zinc de structure hexagonale

IV.2 La structure cristalline de l'oxyde de zinc:

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur binaire II-VI, qui cristallise sous trois structures : Wurtzite, zinc blende et Rocksalt (**figure I.3**). Cependant, la structure la plus stable thermodynamiquement est l'hexagonale de type wurtzite.

La structure hexagonale correspond au groupe d'espace P63mc dont la maille est constituée [8]

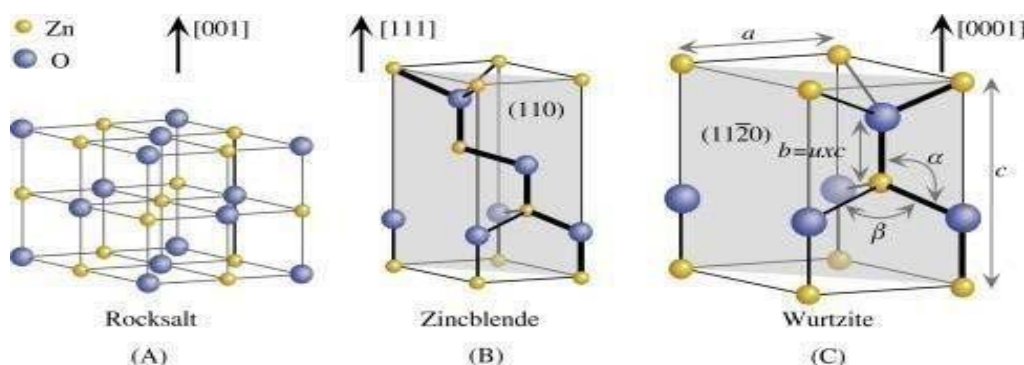


Figure (I.3) : Représentation des phases Rocksalt, zinc blende et wurtzite

De quatre (04) atomes de zinc et de quatre atomes d'oxygène (**figure I.3 (c)**). Les anions et les cations forment deux sous-réseaux de structure hexagonale dense décalés parallèlement à la direction [0001], appelé axe c. La maille prismatique est constituée de 4 atomes dont les

coordonnées sont : O^{2-} : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2) et Zn^{2+} : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8).

Chaque cation est entouré de quatre (04) anions (et vice versa) placés aux sommets d'un tétraèdre ce qui donne une coordination de 4.

(La figure I.4) montre la répartition des atomes de Zn et de O pour former la structure cristallographique wurtzite de ZnO. Les valeurs expérimentales de taux c/a et de u s'écartent légèrement de valeurs idéales. Ces deux grandeurs sont par ailleurs liées par l'équation suivante
L'oxyde de zinc a une structure anisotrope. Il présente aussi un caractère piézoélectrique [9]

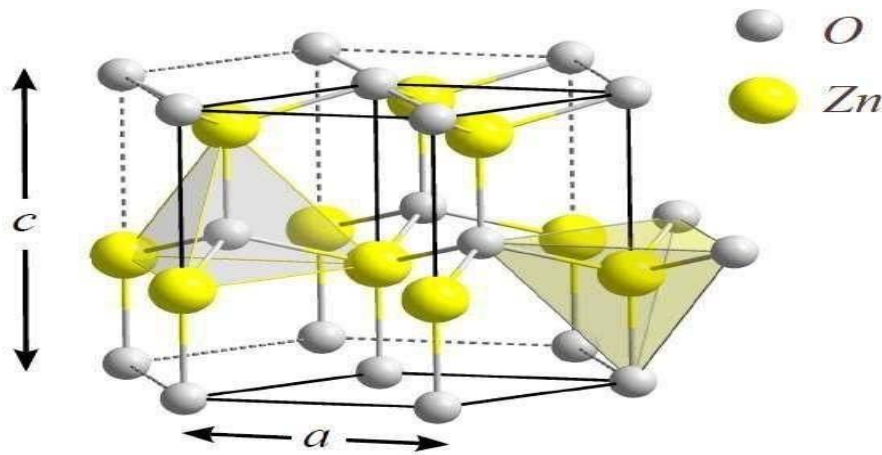


Figure (I.4) : Structure cristallographique du ZnO (wurtzite)

Dû à la présence de plans de charge selon les directions $[0001]$ et $[000\bar{1}]$. Ces derniers sont respectivement chargés positivement et négativement puisqu'ils correspondent à des plans d'atomes de zinc et d'oxygène. La structure wurtzite porte ainsi une polarisation spontanée

Le long de l'axe c . Les chercheurs n'estiment que le moment dipolaire associé à cette structure est de 0.057 C/m^2 . De ce fait, le ZnO possède l'un des plus importants tenseurs piézoélectrique

L'oxyde de zinc peut cristalliser dans une structure Rocksalt (cubique), lorsqu'une pression Hydrostatique allant de 10 à 15 GPa appliqué sur la structure wurtzite. Cette dernière est métastable et peut persister à pression atmosphérique.

La structure connue à l'état massif de ZnO est le zinc blende, qui est assez proche de celle de diamant avec un paramètre de maille estimé entre 0.437nm à 0.460 nm [10]

IV.3 Propriétés électriques de ZnO:

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :

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

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

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

(La figure I.5) illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,3 eV [11].

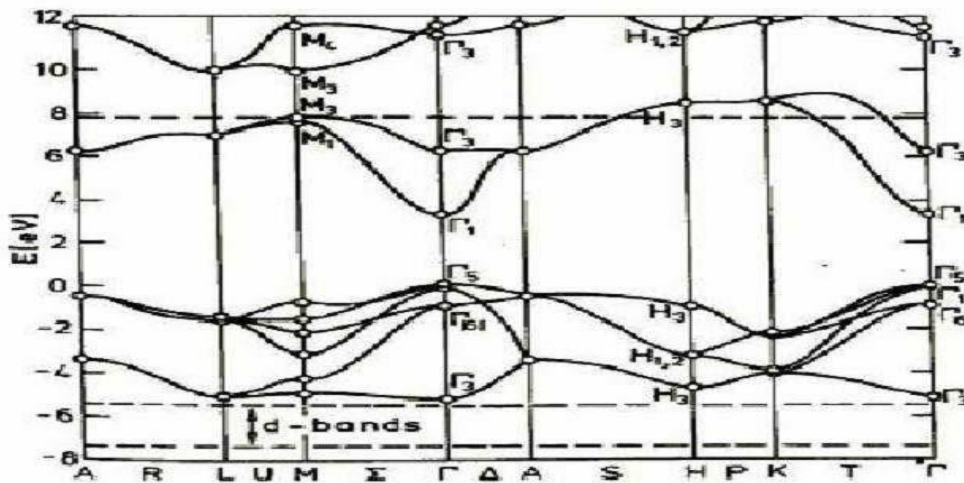


Figure (I.5) : structure des bandes d'énergie de ZnO[12].

IV.4 Propriétés optiques de ZnO :

L'oxyde de zinc est un matériau transparent ayant un indice de réfraction de l'ordre de 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) [13].

Propriétés	Valeurs
Transmittance (%)	> 85%
Coefficient d'absorption α (cm-1)	104
Indice de réfraction n	1.90 et 2.20

Tableau (I.2) : Quelques propriétés optiques de ZnO.

IV.5 Propriétés chimiques et catalytiques:

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

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [35,36]. 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 [14].

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques. Un nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $Zn(OH)_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $Zn(OH)_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [14].

IV.6 Propriétés électromécaniques du 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 P_{63mc} 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)[15].

Matériaux	Quartz	BaTiO ₃	PbTiO ₃	PZT	LiNbO ₃	ZnO
d_{33} (10-12m/V)	2.3	190	120	140	6	12.4

Le tableau (I.3) : donne les valeurs des coefficients piézoélectriques d_{33} de quelques matériaux piézoélectriques

V. Applications du ZnO

Il existe de très nombreuses applications potentielles pour les matériaux oxydes nano structurés tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, l'enregistrement magnétique (stockage de grande densité). En particulier, avec le développement des télécommunications, des recherches ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface ; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé. Des couches minces de ZnO peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz oxydés ou réduits.

VI. L'oxyde de magnésium « MgO »

L'oxyde de magnésium, appelé aussi magnésie est un élément chimique composé de deux matériaux ; le magnésium et l'oxygène et se présente comme une poudre blanche très fortement basique. Il est utilisé dans plusieurs champs d'applications, on le trouve comme pigment pour les peintures, comme matériau réfractaire, comme un composé de base dans les ciments chimiques et en couches minces comme des barrières isolantes à l'interface oxyde métal.

VII. Propriétés cristallographique

a- Structure du MgO:

L'oxyde de magnésium connu sous le nom magnésie cristallise dans une structure cubique à face centrée de type Rocksalt, appartenant au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, il est très fortement basique et sa bande interdite est de l'ordre de 8 [eV] [16]. Le MgO est un cristal ionique son ion icité est 0.841, sa densité cristalline est 3.606 [g/cm³] [17], (**le tableau 4**) montre quelques paramètres de la structure du MgO [18].

Paramètres	Valeurs
Paramètre de maille a [Å]	4,203
d (Cation-Anion) [Å]	2,1015
La densité moléculaire dM (1022 cm ⁻³)	5,387

Tableau (I.4) : quelques paramètres de la structure de MgO

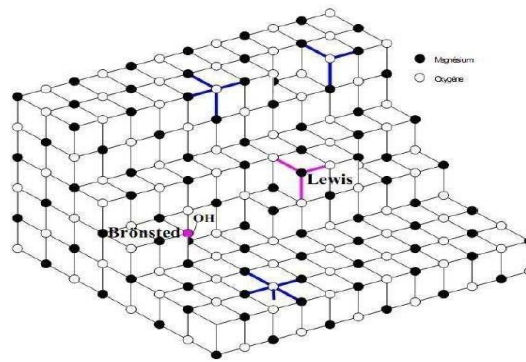


Figure (I.6) : Structure cristallographique du MgO [19].

(La figure I.6) montre la structure cristallographique du MgO.

Les ions O²⁻ ayant un nombre de coordination inférieur à six, sont responsables aux sites basiques. Les défauts de surface de la magnésite (marches, coins...) donnent des ions O²⁻ de coordination 3, 4 et 5 ce qui explique son caractère basique. En effet, plus le nombre de coordination est faible, plus le site est basique. Un atome d'oxygène situé sur un coin à un nombre de coordination de trois et pour ceux situés au bord d'une marche et sur une surface plane, il est respectivement de quatre et cinq [20].

Il y a aussi des sites appelés sites acides de Lewis dus à la coordination incomplète de certains ions métalliques ainsi que les sites acides de Bronsted dus à la présence de groupes hydroxyles, ces deux sites acides de Lewis et Bronsted sont des sites d'absorption acides sur les surfaces de magnésite (figure I.6). La présence de sites acides est négligeable comparée aux sites basiques. Ainsi, les ions H⁺ sont facilement adsorbés sur la surface grâce au caractère fortement ionique de MgO alors que les ions OH⁻ forment des liaisons faibles avec la surface [21].

b- Structure électronique de bande et énergie de liaison:

La structure électronique de bande du magnésium et de l'oxygène est :

Mg : [Ne] 3s².

O : 1s² 2s² 2p⁴.

Le MgO possède un gap direct où le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncide avec le centre de la première zone de Brillouin Γ ($k=0$) (figure I.7).

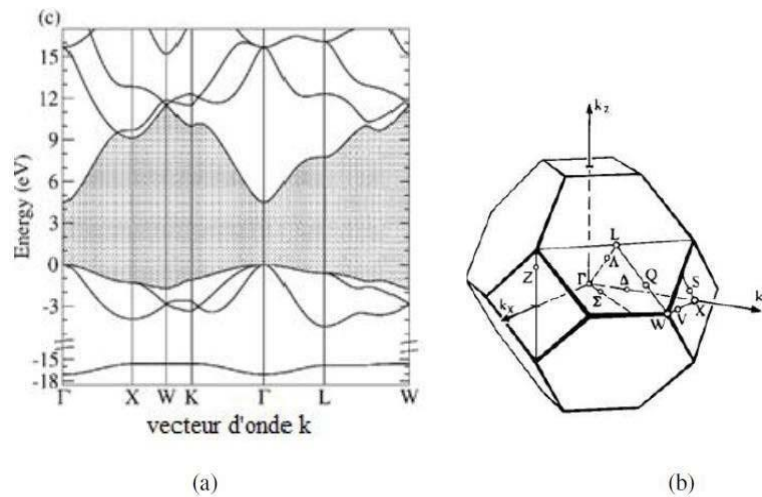


Figure (I.7) :(a) Structure de bande du MgO Rocksalt, (b) Première zone de Brillouin d'un Réseau C.F.C.

L'énergie de liaison de l'oxyde de magnésium est l'enthalpie réticulaire du cristal MgO. La réaction de combustion du magnésium s'écrit comme suit : $\text{Mg(s)} + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{MgO(s)}$.

En valeur numérique $\Delta_{\text{ret}}H^\circ = 3\,895 \text{ [kJ.mol}^{-1}\text{]}$.

VIII. Propriétés électriques

Le MgO est un matériau diélectrique avec un gap direct, sa bande interdite est de 7,5 à 8[eV] [22], la constante diélectrique du MgO en couche mince varie suivant la méthode de dépôt utilisée de $6,2 \cdot 10^5$ [Hz] à $9,65 \cdot 10^8$ [Hz] [23]. Plusieurs paramètres peuvent influencer la valeur de la résistivité électrique du MgO en couche mince comme la température de recuit, Sharma et al [24] ont constaté une augmentation de la résistivité de $1,7 \times 10^7 \text{ [}\mu\Omega\text{-cm]}$ à 500 [°C] à $2,81 \times 10^{12} \text{ [}\mu\Omega\text{-cm]}$ à 700 [°C]. Mitoff [25] dans ses études a souligné que le nombre de porteurs de charge est contrôlé par le nombre de lacunes dans le réseau, qui à leur tour, sont régies principalement par des impuretés ou par des défauts qui sont causés par la présence de ces impuretés, ainsi la conductivité est dominée par les impuretés. Ce comportement a été constaté aussi par Yamaka et Sawamoto [26]

IX. Propriétés optiques

L'oxyde de magnésium MgO est un matériau transparent quand il est déposé, sa transparence et son indice de réfraction sont en fonction des différents paramètres tels que la température du substrat et le recuit. Le MgO est utilisé aussi comme substrat à cause de son faible indice de réfraction $n = 1,736$, cet indice varie avec l'épaisseur, In-Chyuan Ho a trouvé que la valeur de l'indice est de 1,71 lorsque

L'épaisseur dépasse les 260 [nm] tandis que cette valeur diminuera avec la diminution de l'épaisseur, elle est inférieure à 1,4 pour une épaisseur de 140[nm].

X. Propriétés thermiques

Le MgO est un matériau réfractaire, c'est-à-dire un solide qui est physiquement et chimiquement stable à des températures élevées. Il a deux attributs utiles : une conductivité thermique élevée 40 [W/m.K] à 20 [°C] et une faible conductivité électrique, sa température de fusion est autour de 2800 [°C], il est utilisé comme matériau de base pour fabriquer les creusets et comme revêtement protecteur.

X.1 Conductivité thermique.

Généralement le MgO possède une bonne conductivité thermique et (la figure I.8) montre une étude de sa variation en fonction de la température et l'épaisseur, elle diminue lorsque la température augmente.

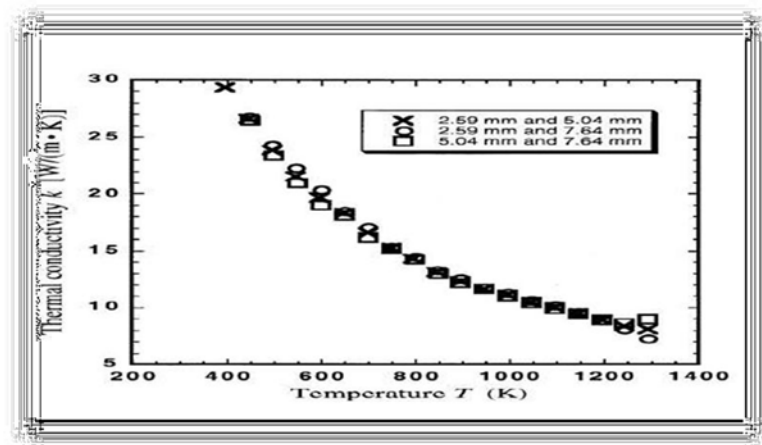


Figure (I.8) : Variation de la conductivité thermique en fonction de la température et l'épaisseur du MgO [27].

X.2 Coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique du MgO est principalement en fonction de la pression et la température, et (la figure I.9) représente cette variation à l'aide d'un calcul PPDFTen quasi harmonique

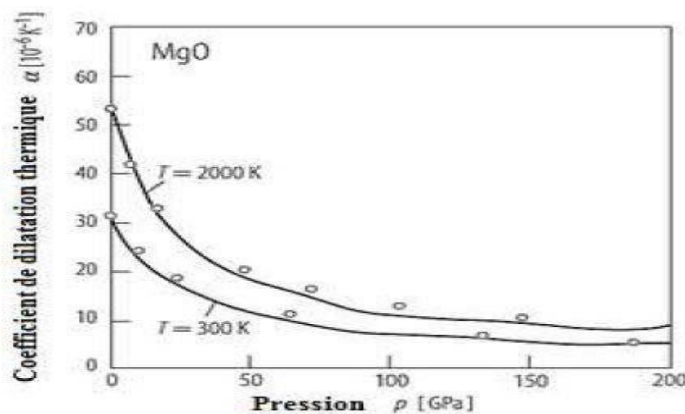


Figure (I.9) : Variation du coefficient de dilatation thermique avec la pression pour deux températures 300 [°K] et 2000 [°K] faite par un calcul PP-DFT dans l'approximation quasi harmonique

[28].

XI. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de l'oxyde de magnésium varient en fonction de la température et la taille des grains [31], on présente les principales valeurs de ces propriétés sur (**le tableau I.5**).

Propriétés mécaniques	valeurs
BulkModulus	226-277(GPa)
Compressive Strength	833,3-1666,3(MPa)
Ductility	0,00038-0,00041
ElasticLimit	83,3-166,7(MPa)
Hardness	5-7(GPa)
Poisson's Ratio	0,35-0,37
Young's Modulus	270-330(GPa)

Tableau (I.5) : Propriétés mécaniques du MgO .

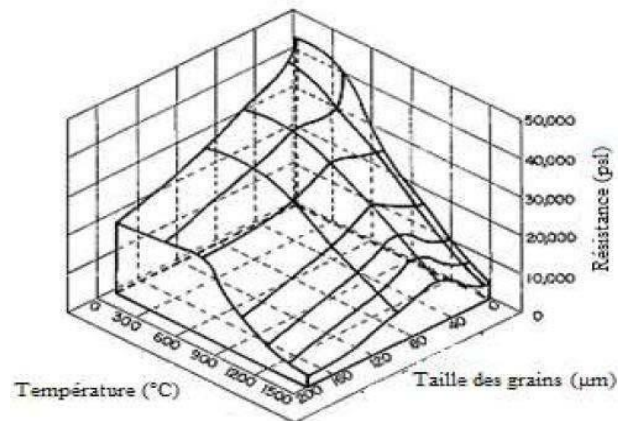


Figure (I.10) : Résistance-température-taille des grains de la surface du MgO dense, pure, et fortement pressé [29]

XII. Généralités sur les couches minces

Après une présentation de la photocatalyse et leur principe et les principales propriétés du de l'oxyde zinc et de l'oxyde de magnésium, nous portons notre attention sur quelques méthodes, parmi les plus utilisées pour obtenir ce matériau sous forme de couches minces et c'est qui le couches mince (film mince)

XIII. Notion des couches minces

Par principe, une couche mince d'un matériau donne est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques "µm"(typiquement ce sont des couches de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux Surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possédés des propriétés très différentes.

Par exemple la réflexion optique ou l'adsorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique [30].

XIV Principe de dépôt de couches minces

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

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

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

A/ solide : dans cette situation le substrat est en contact avec le solide, seuls les particules qui diffusent du solide vers le substrat qui forment une couche. Souvent il est très difficile d’obtenus des films minces par contact entre solides exemple : la diffusion de l’oxygène de la silice pour former une couches mince SiO₂ sur un substrat de silicium.

B/ milieu liquide : il est facilement utilisable que le premier cas, car le matériau est plus versatile dans cet état (épitaxie en phase liquide, et électrochimique, sol gel).

C/ gaz ou vide : dépôt CVD la différence entre le milieu gazeux et le vide [31].

XV. Méthodes d'élaboration des couches minces

Plusieurs méthodes sont utilisées pour la croissance des couches minces. Ces méthodes sont en général classées en deux grandes familles :

- Méthodes d’élaboration par voie chimique CVD
- Méthodes d’élaboration par voie physique PVD

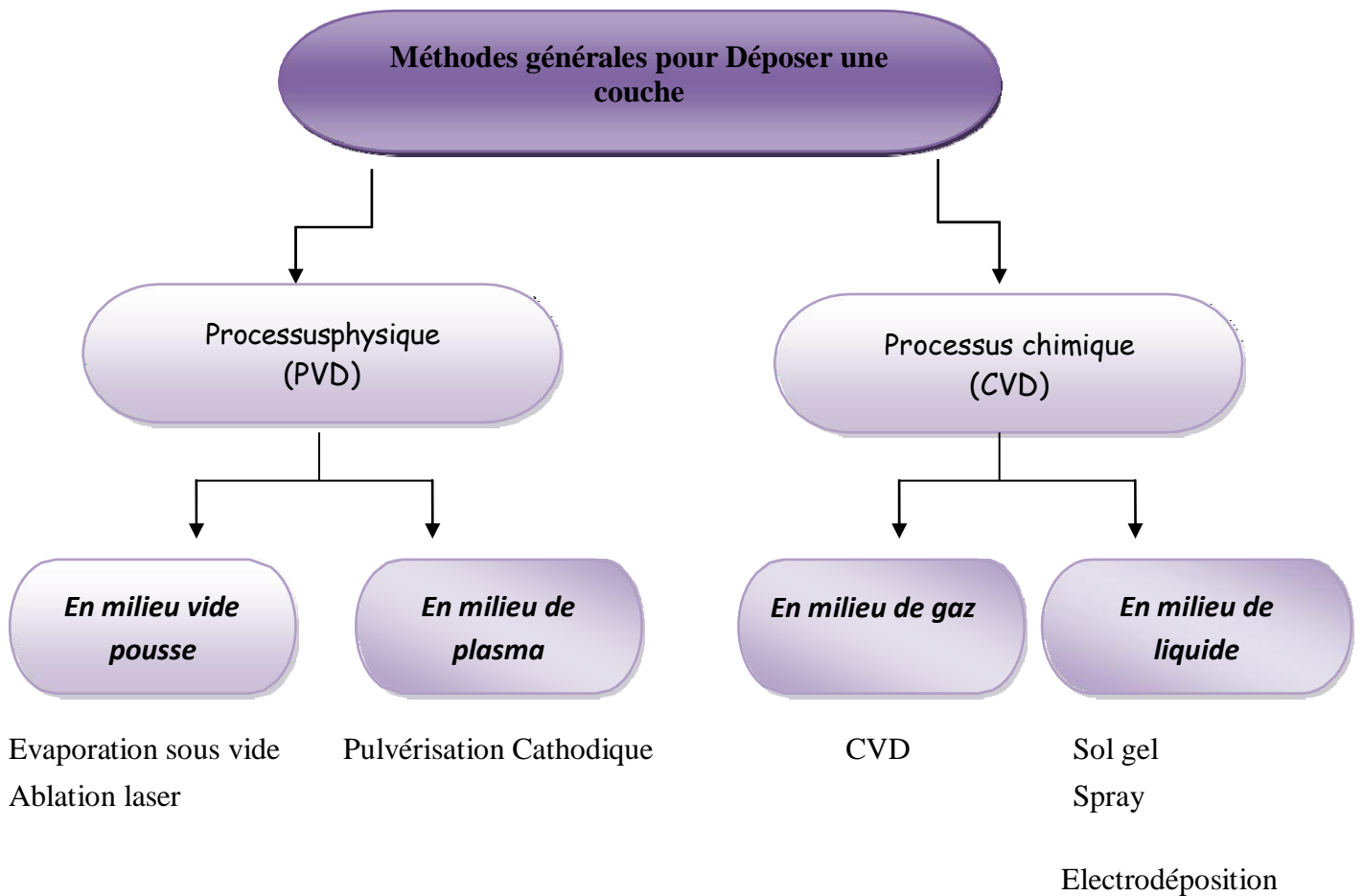


Figure (I.11) : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [32].

XV.1 Dépôts physiques en phase vapeur(PVD):

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- la création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche[33].

XV.1.1 La pulvérisation cathodique :

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau voir (**la figure I.12**) Lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particule très énergétiques pour les déloger par collision simple ou multiple. Cette technique présente l'avantage de pouvoir fournir des espèces réactives sans avoir à chauffer ni le substrat, ni la cible, ce qui permet de déposer en films minces toutes sortes de matériaux, notamment les matériaux réfractaires ou les alliages puisqu'il s'agit d'un processus mécanique [34]

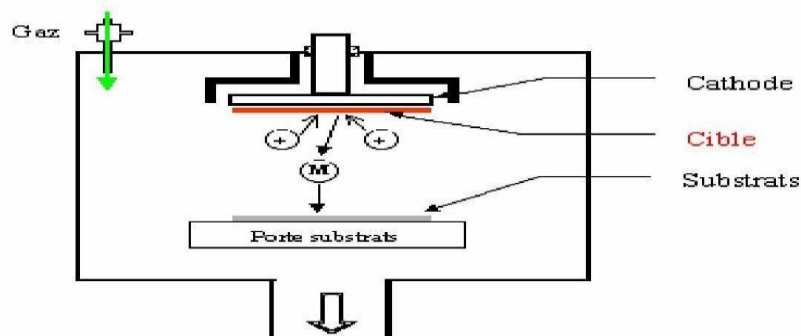


Figure (I.12) : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.[35].

XV.1.2 Ablation laser:

Le principe du dépôt de couches minces par ablation laser (Pulse Laser Déposition) est relativement simple comme démontre (**la figure 13**) Un faisceau laser impulsionnel est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultravide. Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible, et peut être collectée sur un substrat placé en vis à vis. La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat,...) [36].

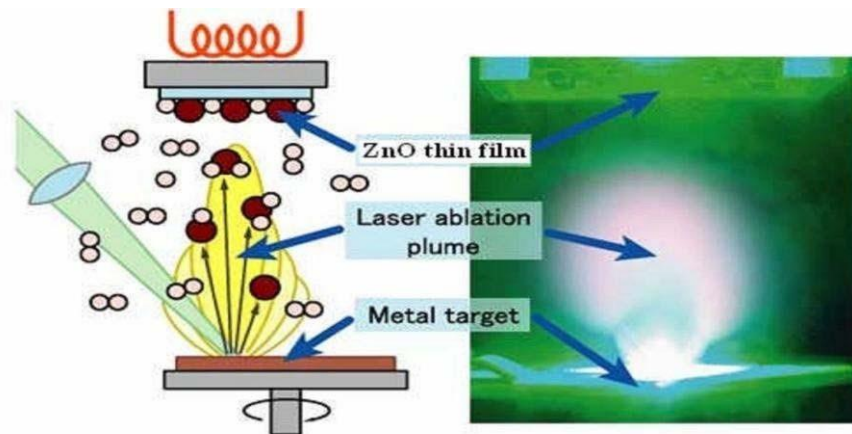


Figure (I.13) : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [37]

XV.1.3 L'évaporation sous vide:

L'évaporation sous vide est une technique métallique utilisée dans la fabrication microélectronique. Le matériau à déposer est évaporé sous vide dans une enceinte hermétique, le vide permettant aux particules d'atteindre directement le support où elles se condensent à l'état solide. Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température (**figure I.14**).

Le matériau évaporé est déposé donc, par condensation sur le substrat à recouvrir d'où la formation d'une couche. La vitesse de dépôt dépend :

- de la température de la source.
- de la distance entre le creuset et le substrat.
- Du coefficient de collages espèces évaporées sur le substrat[38].

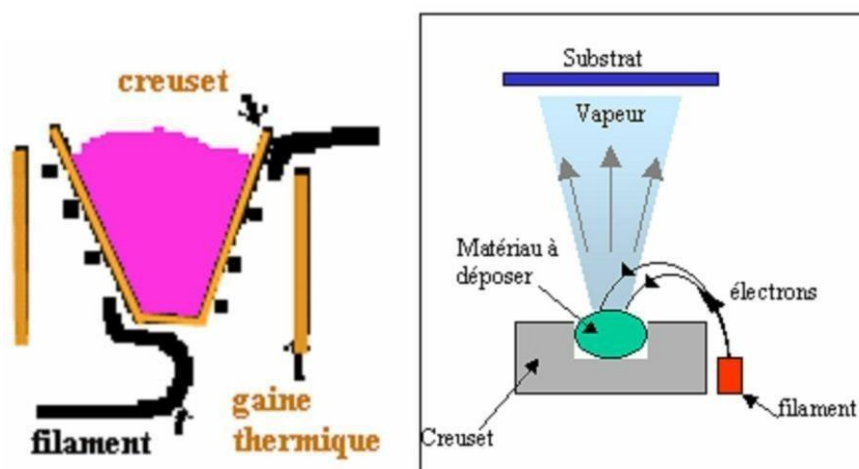


Figure (I.14) : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique [13].

XV.2 Dépote chimique en phase vapeur (CVD):

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont

XV.2.1 Sol-gel :

Le principe de cette méthode correspondant à l'abréviation de « solution gélification » est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

Les techniques de spin-cotinga (**figure I.15.a**) et de dip-cotinga (**figure I.15.b**) sont les plus connues et les plus utilisés. Pour le dip-cotinga, ou trempé : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante [39].

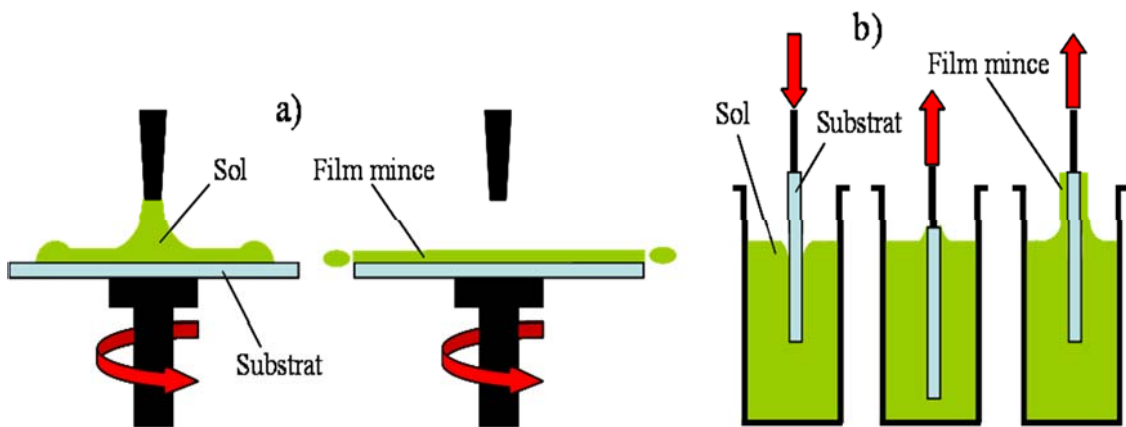


Figure (I.15) : Schéma de la technique de Sol-ge [40].

Partie Expérimentale

Chapitre II

Matériel et Méthodes

Après avoir présenté un plusieurs informations sur le photocatalytique et leur principe, L'oxyde de zinc, l'oxyde de magnésium et les couche mince, les techniques de dépôt utilisées de ce dernier, Tout d'abord, nous commençons par présenter le procédé spray pyrolyse utilise pour l'élaboration des couches d'oxyde de zinc(ZnO) et leurs composes, Ensuite, nous procéderons a la présentation succincte des méthodes utilisées pour mesurer les propriétés physiques des échantillons. Il s'agit de la spectrophotométrie UV-Visible, le réacteur de la photocatalyse

I. la technique de spray pyrolyse

I.1 Définition

Le procédé " spray pyrolyse "est une méthode bien adaptée à la préparation des couches minces. Il se compose de : spray et pyrolyse.

- **Spray** : est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) Projeté par fines gouttelettes par pulvérisation. [13]
- **Pyrolyse** : on remarque qu'il a diverses définitions. Une infrastructure qui intègre les différentes descriptions est : "la pyrolyse est un processus par lequel une solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout Autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques aux petites molécules volatiles". [41] Définition identique à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. En général, l'équipement utilisé dans le spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, précurseur de solution, substrat chauffé et contrôleur de température [42].

II. Principe général du procédé spray

Une solution de différents composes réactifs est vaporisée puis projetée, a l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composes. L'expérience peut être réalise a l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse, dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat [43] .

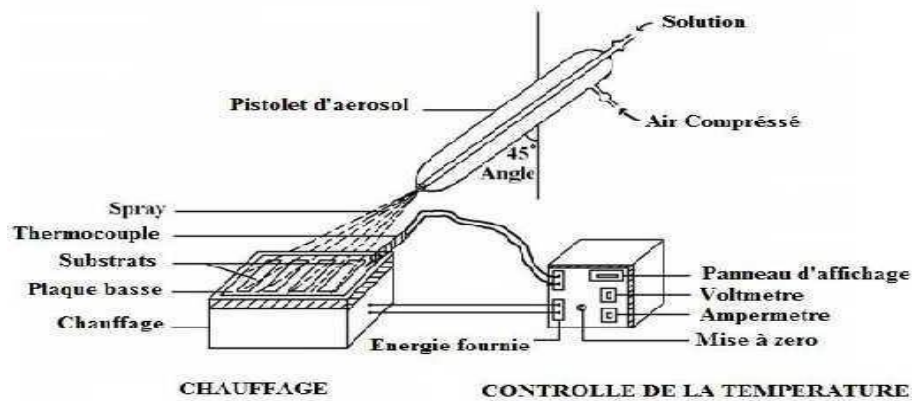


Figure (II. 16) : Schéma expérimental du procédé spray pyrolyse [44].

III. Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques (LASPI²A) du centre universitaire de Khenchela ; Département de science de la matière faculté des Sciences de la Technologie, Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films homogènes d'oxyde de zinc. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur (figure II.17).

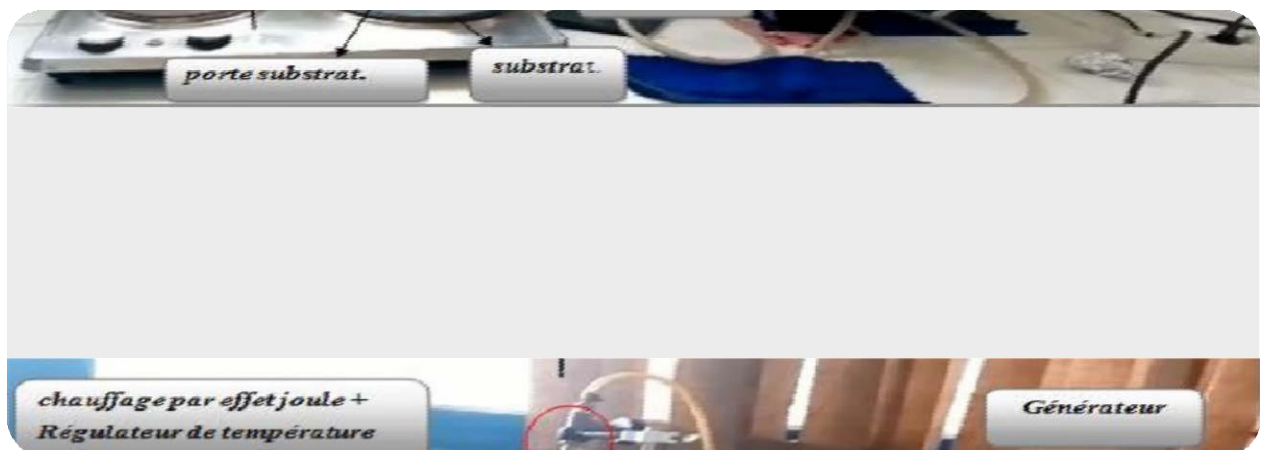


Figure (II. 17) : Le dispositif complet de dépôt de couches minces par la technique de Spray Pyrolyse.

Les principaux éléments du montage sont :

- un générateur
- Un porte substrat
- flacon porte solution
- substrat
- contrôleur de débit
- Chauffage par effet joule + Régulateur de température
- Atomiseur.
- le jet.

IV. Procédure expérimentale

IV.1 Choix du substrat de dépôt:

Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface rectangulaire 3 x 2,5 cm² et d'épaisseur égale a 2 mm, ce choix de verre est dû à la raison :

- Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des couches minces, car le verre est très transmettant aux rayonnements UV-Visible. La bonne préparation des substrats est une condition essentielle pour l'obtention de couches minces de bonne qualité et par conséquent nous obtenons de bon srésultats

IV.2 Préparation et nettoyage des substrats :

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

- rinçage à l'eau distillée,
- rinçage à l'acétone pendant 15mn,
- rinçage à l'eau distillée en deuxième fois
- lavage au méthanol à température ambiante dans un bain à ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat,
- nettoyage dans un bain d'eau distillée à l'ultrason
- enfin séchage avec un papier optique



Figure (II. 18) : bain à ultrason

IV.3 Préparation des solutions:

Dans notre travail, nous avons utilisé les précurseurs suivants :

L'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$) comme matériau source que nous avons dissous dans du méthanol avec éthanol et eau bidistille

Les étapes suivies pour préparer la solution a déposé :

En pendent 0.5 g de l'acétate de zinc (Les masses des réactifs sont pesées à l'aide d'une balance à affichage numérique)

Cette masse est introduite dans un bicher pour le dissoudre dans un volume de 12.5 ml de bidistillé et 5 ml de méthanol et 7.5 ml de éthanol (en ajoutent le volume bidistillé de méthanol et éthanol danse les Béchar par propipette)

On mélange la solution pendant une heure (1h) à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant

(La figure II.19) suivante montre en détaille les étapes expérimentale suivie pour que la solution

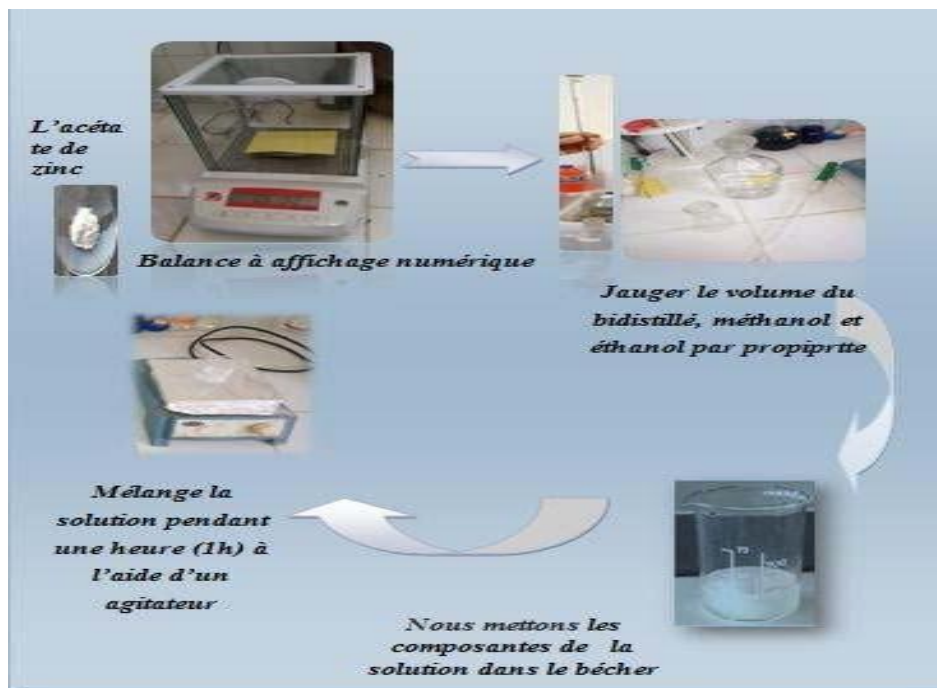


Figure (II. 19) : Etapes suivies pour préparer la solution a déposé

On suit les mêmes étapes de préparation de la solution de ZnO, et à la place de L'acétate de zinc $Zn(CH_3COO)_2$ on utilise l'acétate de magnésium $Mg(CH_3COO)_2$

IV.4 Dépôt des couches :

Après la préparation des substrats et des solutions, vient la procédure de dépôt qui est formé des étapes :

Tout d'abord, nous plaçons le substrat sur la plaque chauffante et Règlent la température (comme indiqué dans **la figure II.19**) Pour éviter le choc thermique des substrats est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température de dépôt (450 °C).

Après, Nous mettons la solution dans flacon porte solution et fixe son débit (25 ml)

Commencé le dépôt de couche mince (voir : principe du procédé spray Pyrolyse.) finalement, après que le dépôt soit réalisé pendant le temps estimé (1 heure), on arrête le chauffage et les substrats vont se refroidir jusqu'à se qu'ils atteignent la température normale.

V. Techniques de caractérisation

V.1 Spectroscopie UV-Visible:

La spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie qui :

s'applique a des groupements d'atomes qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine : de l'ultraviolet (200 -400 nm), du visible (400 -750 nm) ou du proche infrarouge(750 -1400 nm) [45].

Pour notre étude, nous avons utilisé un SpectroScan 80D spectrophotomètre UV-vis dans la gamme spectrale 190-1100 nm au Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques(LASPI²A) de l'Université de Khenchela (**figure II.20**)



Figure (II. 20) : Dispositif de spectroscopie UV-Visible

Le principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-VIS-NIR est représenté sur (**la figure II.21**) suivante :

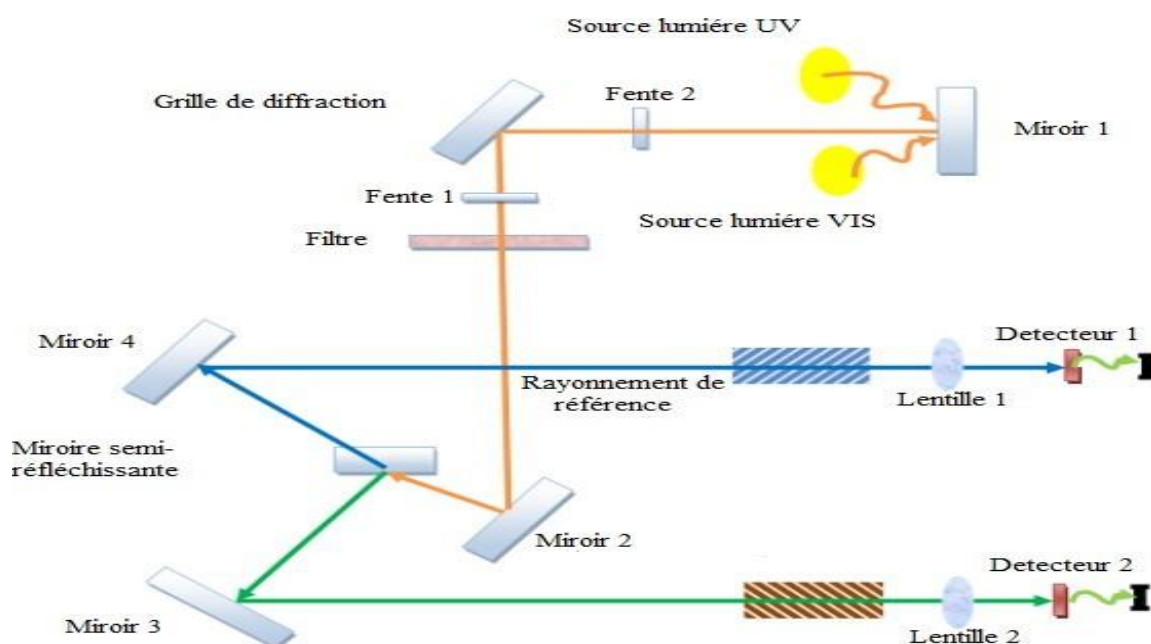


Figure (II. 21) : Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-VIS[46]

Nous avons enregistré des courbes représentant la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm) dans le domaine de l'UV-visible. L'exploitation de ces courbes nous permet de déterminer certaines caractéristiques optiques du film analysé : le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption.

V.2 Le coefficient d'absorption :

On peut calculer les coefficients d'absorption du matériau par l'utilisation de la relation de Bouguer-Lambert-Beer :

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

— —

V.3 Le gap optique:

La détermination du gap optique des films est déduite par la relation de Tauc :

Où A est une constante, h constante de Planck, α est le coefficient d'absorption (dépendant de la longueur d'onde) et la fréquence d'absorption. [47]

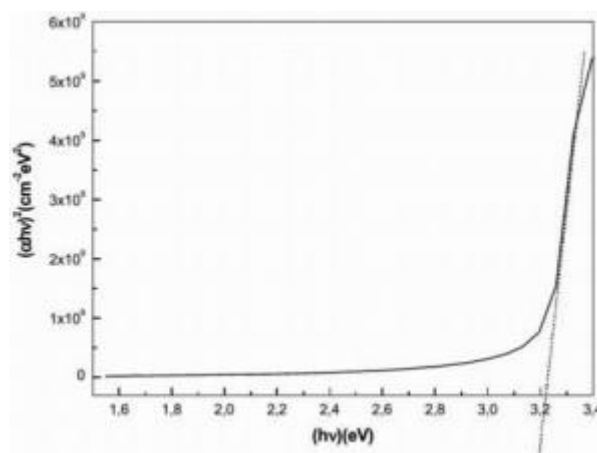


Figure (II. 22) : Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc [6]

V.4 Diffraction des rayons X (DRX):

La technique de la diffraction des rayons X permet de déterminer principalement cristalline des couches déposée, la taille des cristallites et les contraintes internes exercées sur les films. [48]

V.5 Le principe de diffraction des rayons x et la loi de Bragge:

Le principe consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à enregistrer l'intensité de ces rayons qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace (Relation de Bragg). On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. Le principe de cette méthode s'appuie sur la loi de Bragg [49].

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n \lambda$$

λ : la longueur d'onde rayonnement incident

θ : Angle de Bragge.

n : ordre de la diffraction

$d_{(hkl)}$: Distance inter réticulaire

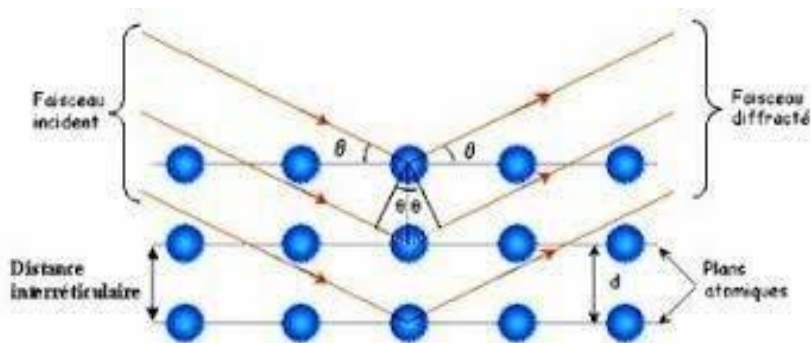


Figure (II.23) : Diffraction de faisceaux de rayons X incidents sur les plans cristallographiques. [49]

V.6 Le microscope électronique à balayage:

Le microscope électronique à balayage (**MEB**) est un appareil d'analyse ; pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son utilisation est courante en biologie, chimie métallurgie, médecine et géologie [50]

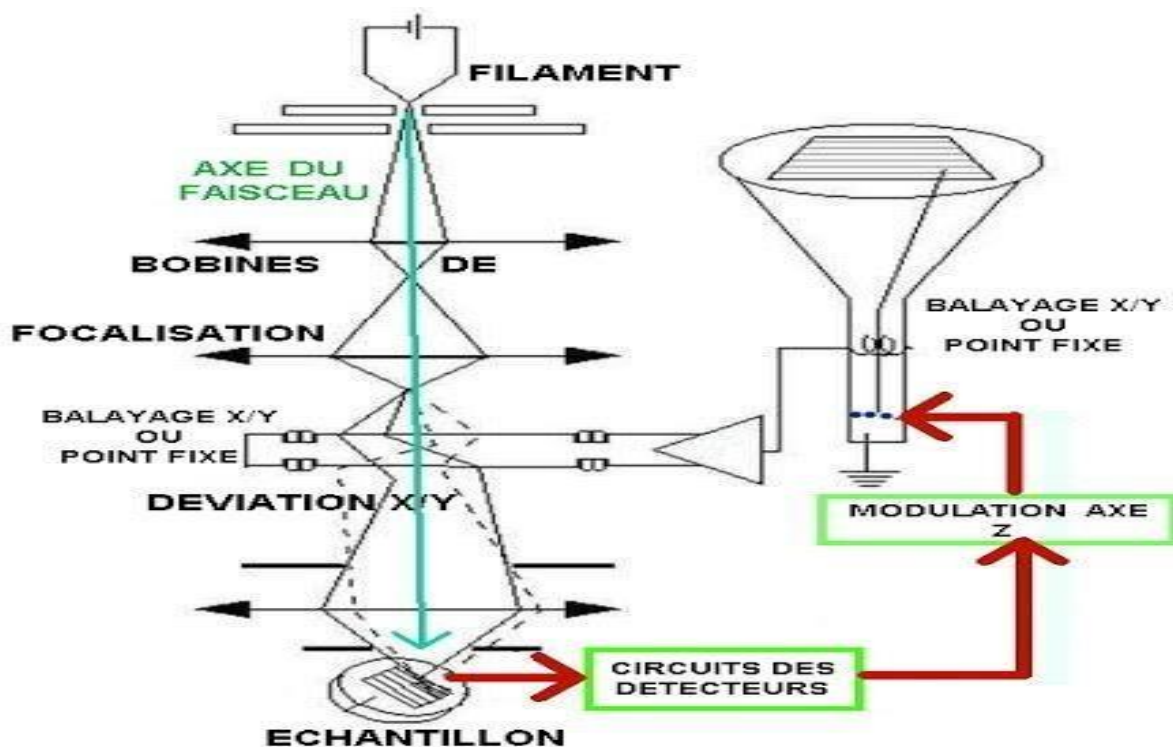


Figure (II.24) : Schéma de la microscopie électronique à balayage. [51]

V.7 Photoréacteur:

Dans ce mémoire, nous présentons l'expérience réalisée sur la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (BM), qui est un polluant organique, par les échantillons $Zn_{0,7}MgO_{0,3}$, $Zn_{0,6}MgO_{0,4}$ et $Zn_{0,5}MgO_{0,5}$.

V.8 Colorant bleu de méthylène(BM):

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique (basique), sa formule est $C_{16}H_{18}N_3SCl$ et sa masse molaire est de 319.85 mol/g, sa solubilité dans l'eau est 40(g/l) à $20^{\circ}C$, ayant un point de fusion $180^{\circ}C$, C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique représente dans (la figure II.25). [52]

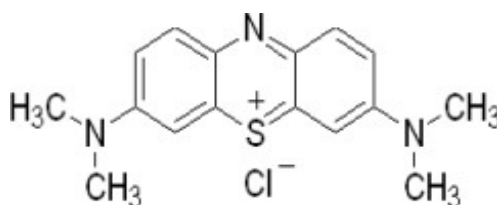


Figure (II.25) : Structure chimique du bleu de méthylène [53]

VI. Protocole expérimental

Les étapes de réalisation de la photocatalyse sont les suivantes :

Nous installons des échantillons sur le bicher

On ajoute un polluant (colorant) de bleu de méthylène (**figure II.26**)

Le dispositif est mis sous agitation pour homogénéiser la solution et sous irradiation UV.

On enregistre les spectres d'absorption UV-Visible en fonction du temps de l'exposition pour quantifier la concentration du BM et sa dégradation

L'étude de la photocatalyse se fait dans la chambre du Photoréacteur (Source lumineuse) hermétique et protégée contre la lumière extérieur (**figure II.26**)



Figure (II.26) : bleu de méthylène

Source lumineuse : La source de la lumière est un facteur très important dans les Photocatalytiques. Le choix de la lampe se fait suivants l'énergie de réaction requis dans le processus



Figure (II.27) : Photoréacteur

!! Attention : éviter la lumière de la lampe sur les yeux parce que la lumière UV est très dangereuse.

Chapitre III

Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus du travail pratique. Il s'agit de la caractérisation des échantillons par les techniques de la spectroscopie UV-Visible et des analyses de la dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène (BM) en utilisant un photoréacteur UV.

I. Propriétés structurales

I.1. Analyse par diffraction des rayons X

La figure (III.28) présente le diagramme DRX des couches minces de ZnO déposés à température de 450 °C. A partir des spectres de diffraction des rayons X, on peut déterminer l'état des couches de ZnO dopées et non dopées. Ces dernières, et selon les conditions expérimentales utilisées dans chaque dépôt, peuvent être cristallines, polycristallines ou bien amorphe. Dans l'état cristallin, les films présentent une orientation préférentielle selon l'axe c de direction (002), ce qui confirme la structure de Wurtzite des films.

Les résultats de l'analyse structurale montrent que la couche ZnO a plusieurs pics qui correspondent aux différents plans diffractés dans une structure hexagonale. Particulièrement, le pic (002) représente l'axe c, ce pic de diffraction est enregistré pour un angle de diffraction (2θ) égal à 34,43°.

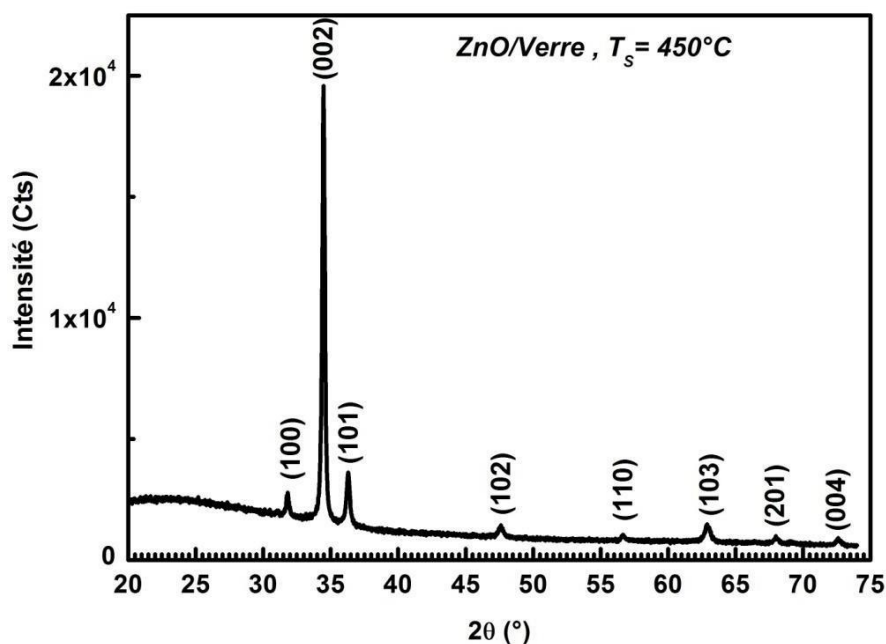


Figure (III.28) : Spectre de DRX de la couche mince ZnO.

Déposée sur un substrat en verre, les résultats d'analyse déduits du spectre DRX obtenus sont regroupés dans le tableau (III.6).

Couche mince	2θ (°)	Distance inter-réticulaire (nm)	Paramètre de la maille c (nm)
ZnO	34,422	0,260332	5,2066

Tableau (III.6) : Paramètre c du réseau cristallin du film mince ZnO déposé sur un substrat de Verre.

La figure (III.29.a) montre le diagramme DRX de la couche mince $Zn_{0.6}Mg_{0.4}O$ déposée à 450 °C. Les pics de diffraction sont facilement indexés sur la base de la structure hexagonale de ZnO (c , $a = 0.3249$ nm et $c = 0.5206$ nm) et la structure cubique de MgO ($a = 0.4211$ nm).

Nous n'avons pas observé une orientation préférentielle, mais plutôt trois directions : [002], [111] et [200] avec des intensités variantes, le pic relatif à l'orientation [002], observé autour de 35°, est le moins intense puis on note une augmentation progressive de l'intensité du pic relatif à l'orientation [111] qui est le plus intense en comparaison avec les autres pics de diffraction.

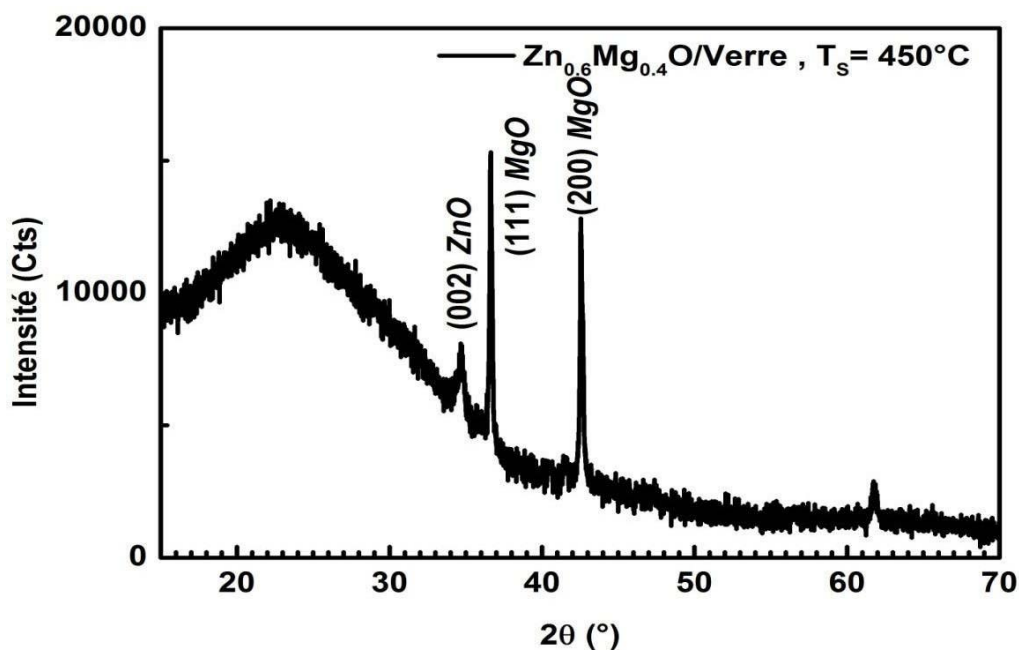


Figure (III.29.a) : Spectre DRX de la couche mince $Zn_{0.6}Mg_{0.4}O$.

La figure (III.29.b) montre le diagramme DRX de la couche mince $Zn_{0.7}Mg_{0.3}O$. Les résultats obtenus dans ce cas sont différentes par rapport aux résultats précédents. On remarque que le pic le plus intense est le pic relatif à l'orientation [002]. Ce résultat découle du fait que le plan [002] qui est parallèle à l'axe c, donc normale à la surface libre de l'échantillon, est le plan qui exige la plus faible énergie de formation.

A faible taux de dopage, on remarque qu'en plus de la direction normale [002], il y'a émergence des pics [111] et [200] qui correspondent à une croissance parallèle à la surface de substrat. Ceci explique que la concentration élevée du dopant favorise une croissance, selon [002], normale à la surface du substrat, mais pour les faibles concentrations la croissance du film se fait, plutôt, de manière tri directionnelle. Ce résultat montre que la concentration du dopant influe beaucoup sur la cinétique de croissance des films ZnO.

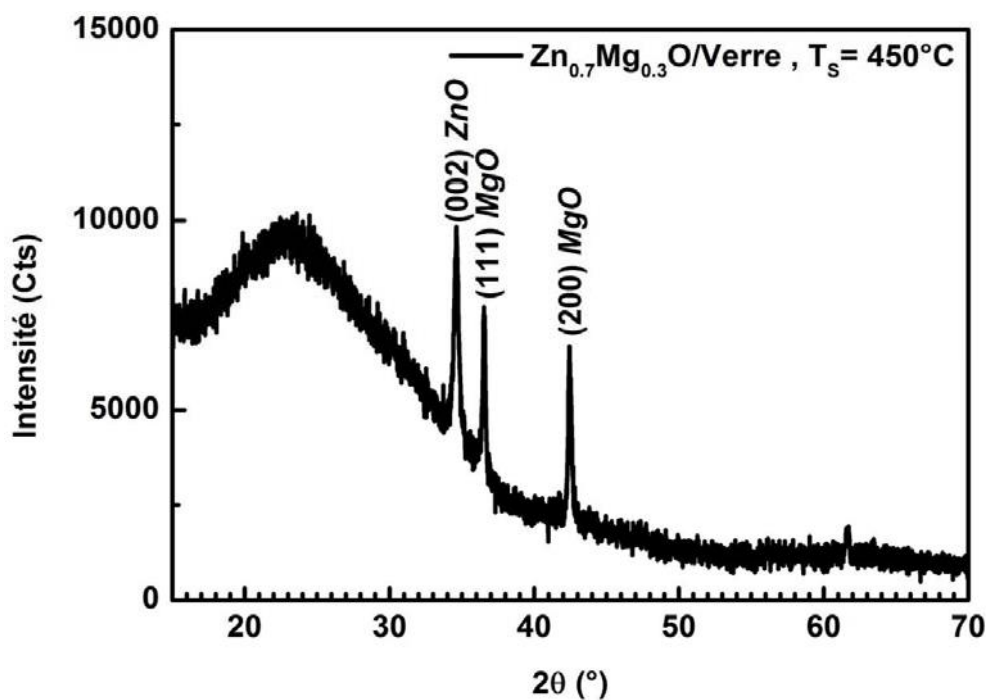


Figure (III.29.b) : Spectre DRX de la couche mince $Zn_{0.7}Mg_{0.3}O$.

II. Propriétés morphologiques

II.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les morphologies et les microstructures des échantillons ZnO, $Zn_{0.6}Mg_{0.4}O$ et $Zn_{0.7}Mg_{0.3}O$ ont été investigués avec MEB. La figure (III.30 (a, b et c)) montre des images MEB de la surface des couches minces $Zn_{1-x}Mg_xO$ obtenues sur des substrats de verre par spray pyrolyse.

La figure (III.30.a) montre que la surface de la couche mince de ZnO non dopé est entièrement couverte par des grains en forme de nanotiges et des grains arrondis (nanopétales) distribués sur toute la surface du substrat. Par contre, on remarque que la surface de la couche mince $Zn_{0.6}Mg_{0.4}O$ est entièrement couverte par des grains de formes hexagonales (colonnes), avec une longueur $\sim 1 \mu m$ distribués d'une façon presque uniforme sur toute la surface du substrat voir la figure (III.30.b).

La morphologie du film $Zn_{0.7}Mg_{0.3}O$ se compose de nano-tiges ramifiées bien définies. Les nano-tiges ont des dimensions de 500 nm de diamètre voir la figure (III.30.c).

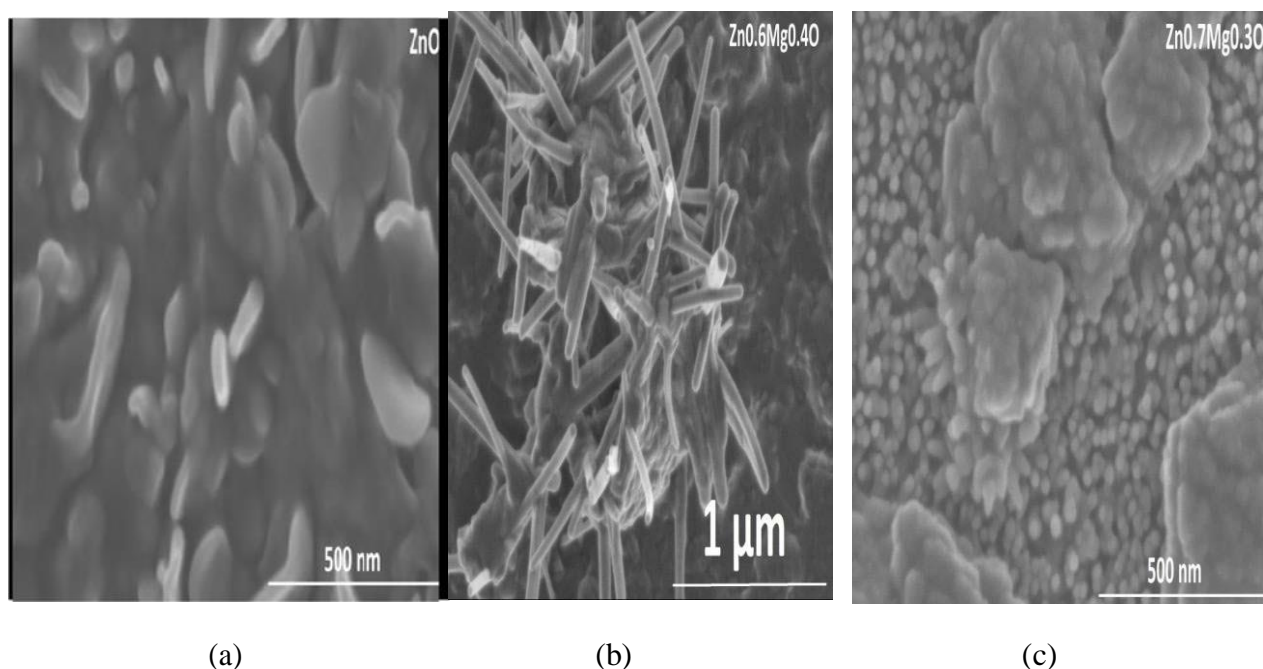


Figure (III.30) : Image MEB des échantillons ZnO pur, $Zn_{0.6}Mg_{0.4}O$ et $Zn_{0.7}Mg_{0.3}O$.

III. Propriétés optiques

III.1. Analyse par UV-Visible

La figure (III.31) présente la superposition des spectres de la transmittance des échantillons 30% Mg_ZnO, 40% Mg ZnO et 50% Mg ZnO en fonction de la longueur d'onde. Ces spectres montrent une bonne transmittance comprise entre 55 et 90% dans la gamme visible.

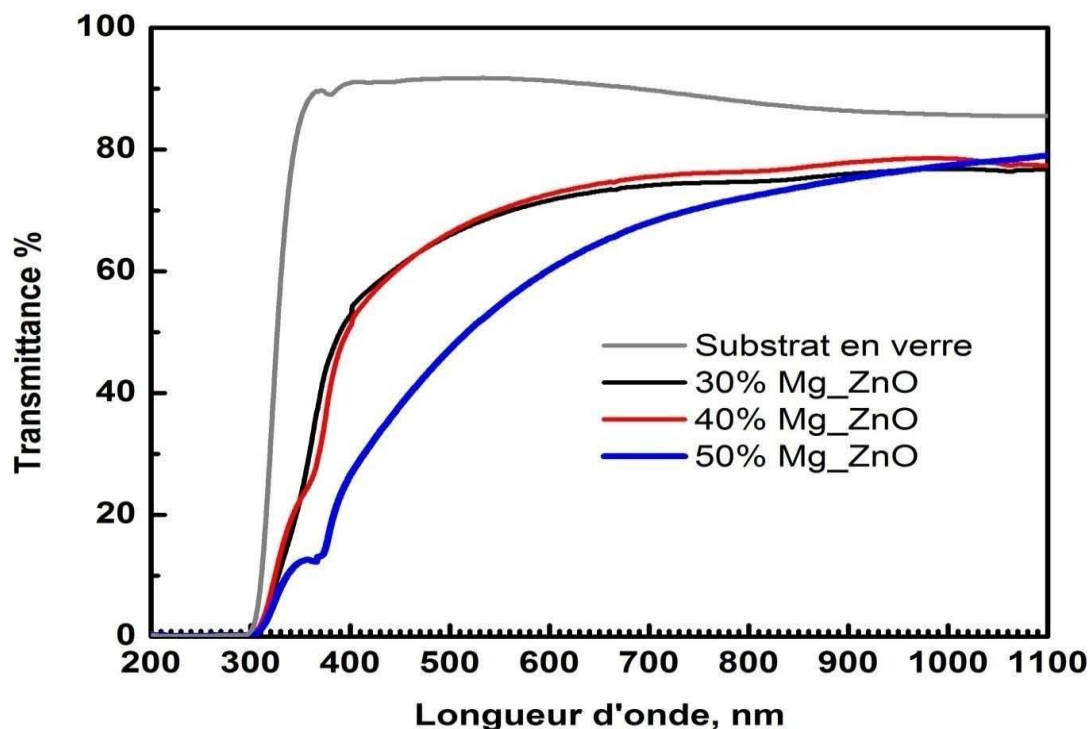


Figure (III.31) : Spectres de transmission de couches minces de Mg_ZnO.

Les spectres sont composés de deux régions principales :

- Une région de forte transmittance pour une large gamme de longueur d'onde allant de 350 à 900 nm. Les pertes dans cette région sont principalement dues à la réflectance sur la surface (la rugosité, les impuretés, ...etc.).
- Une région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale située à $\lambda < 400$ nm (UV). Cette absorption est due à la transition électronique inter-bande. La variation de la Transmittance dans cette région est exploitée pour la détermination du gap optique.

III.2. Photocatalyse

Dans cette partie de l'étude, les mesures photo-catalytiques sont effectuées sous UV en présence d'échantillons dilués (30% Mg_ZnO, 40% Mg_ZnO, 50% Mg_ZnO et 60% Mg_ZnO). Elles sont destinées à dégrader le bleu de méthylène.

Lors du positionnement des couches minces, on verse une solution de 3 ml de bleu de méthylène à l'intérieur du réacteur et en agitant pendant 30 minutes dans l'obscurité puis on prélève des solutions dégradées dans des temps consécutifs successifs, nous obtenons les résultats représentés dans les spectres dans **les figures (III.32, III.33, III.34 et III.35)**.

Le spectre UV-Visible des solutions MB obtenues, montre une diminution de la bande principale avec le temps du contact. L'absorption varie d'un photo-catalyseur à l'autre.

La figure (III.32) regroupe les courbes de l'absorbance de MB dans la région visible pour différents temps d'illumination UV en utilisant le 30% Mg₂ZnO comme un matériau photocatalyseur.

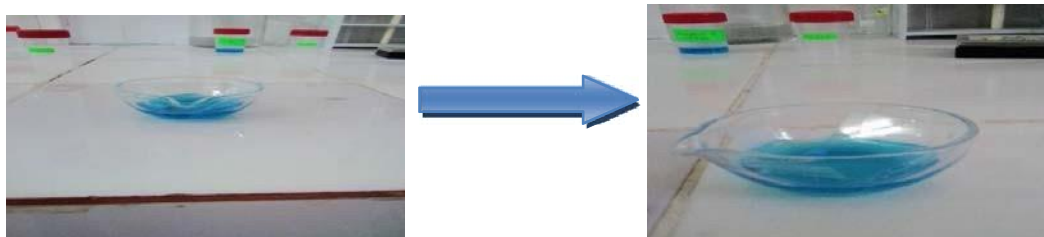
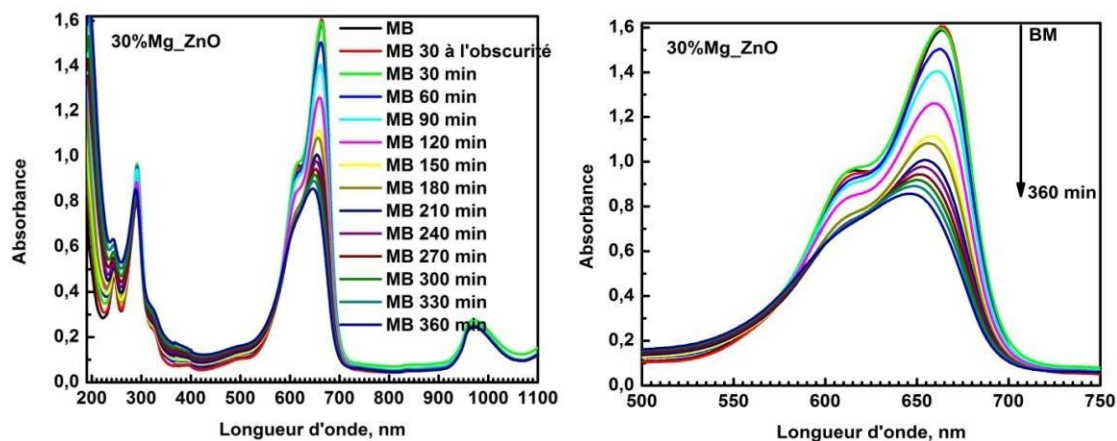


Figure (III.32) : Absorbance de MB dans le domaine visible pour différents temps d'illumination UV en utilisant la couche à 30 % Mg₂ZnO comme matériau photo-catalyseur.

D'après cette figure, on remarque que le spectre d'absorption du BM est caractérisé par deux bandes d'absorption localisées à : 615 et 660 nm.

La valeur maximale d'absorption de MB dans tous les spectres est 1.6 et avec le temps, cette d'absorbance diminue.

La figure (III.33) regroupe les courbes de l'absorbance de MB dans la région visible pour différents temps d'illumination UV en utilisant la couche déposée par 40% Mg₂ZnO comme un matériau photo-catalyseur

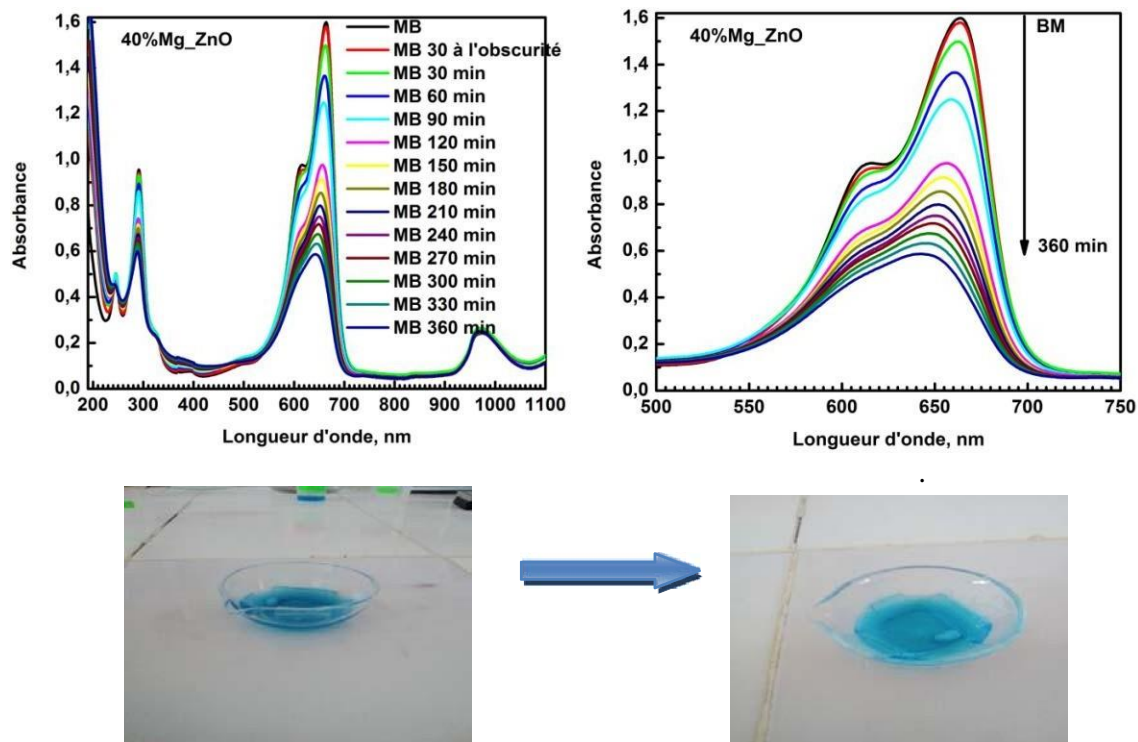


Figure (III.33) : Absorbance de MB dans le domaine visible pour différents temps d'illumination UV en utilisant la couche 40% Mg_ZnO comme matériau photocatalyseur.

On remarque dans cette figure que le spectre d'absorption de MB est caractérisé par deux bandes d'absorption localisées à : 610 et 660 nm.

On observe les deux bandes clairement par rapport au premier résultat (30% Mg_ZnO).

La figure (III.34) regroupe les courbes de l'absorbance de MB dans la région visible pour différents temps d'illumination UV en utilisant le **50% Mg_ZnO** comme un matériau photocatalyseur

On remarque dans cette figure que le spectre d'absorption de MB est caractérisé par deux bandes d'absorption localisées à : 605 et 630 nm

On observe les deux bandes très claires par rapport aux résultats précédents (30% Mg_ZnO et 40% Mg_ZnO).

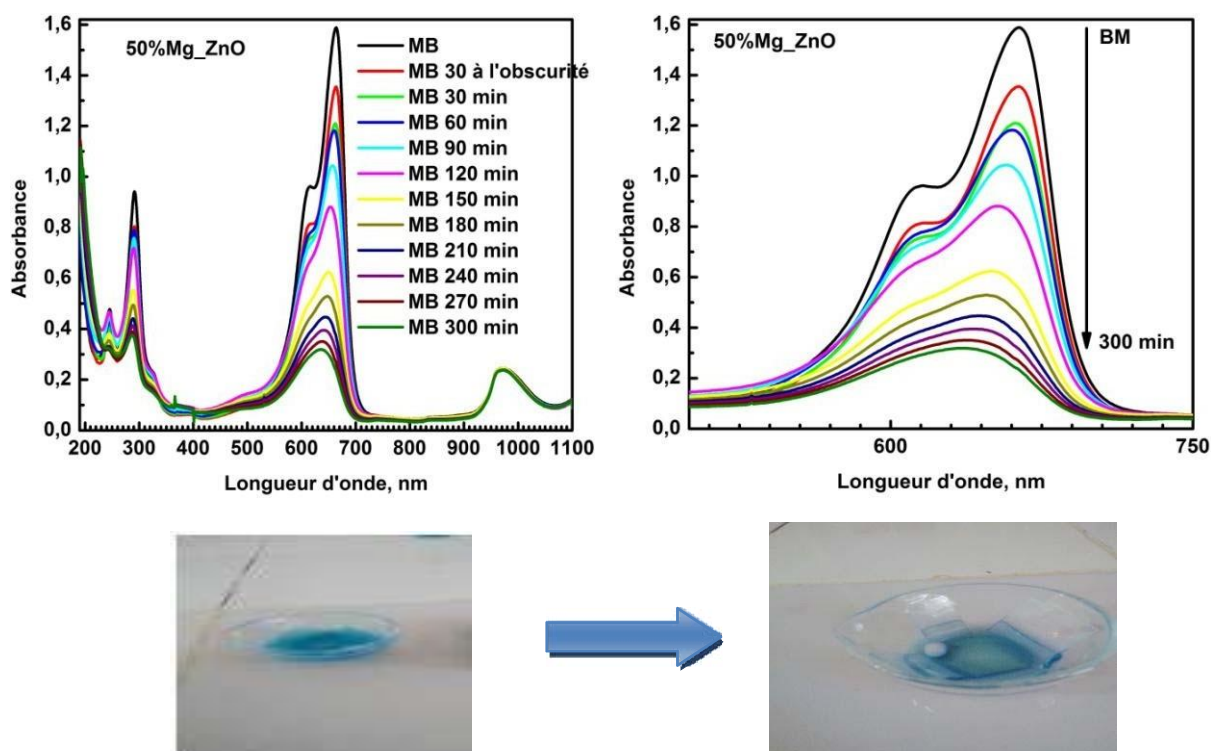


Figure (III.34) : Absorbance de MB dans le domaine visible pour différents temps d'illumination UV en utilisant la couche à 50% Mg_ZnO comme matériau photo-catalyseur.

La figure (III.35) regroupe les courbes de l'absorbance de MB dans la région visible pour différents temps d'illumination UV en utilisant le **60% Mg_ZnO** comme un matériau photo-catalyseur

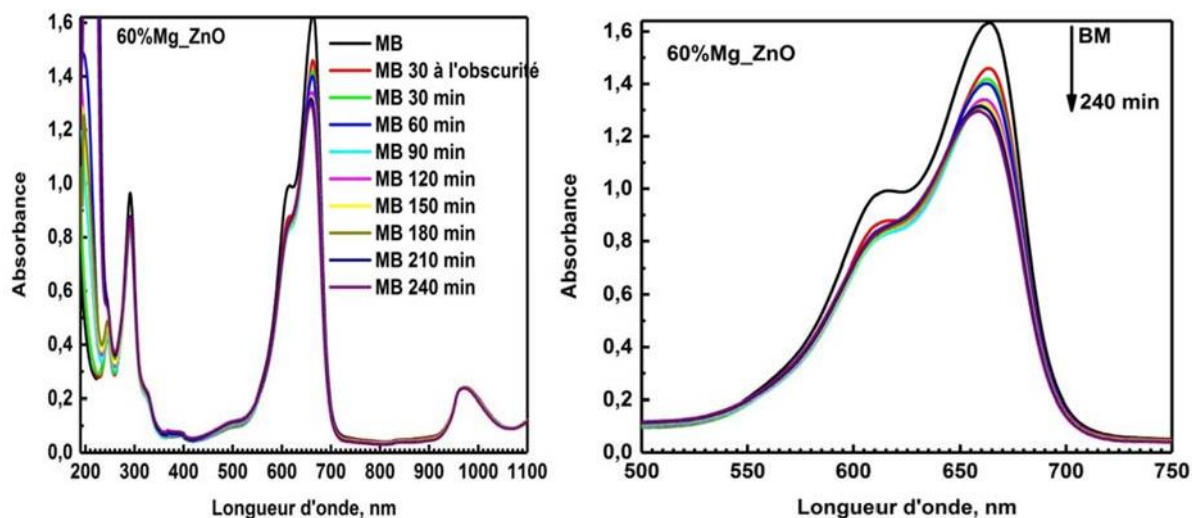
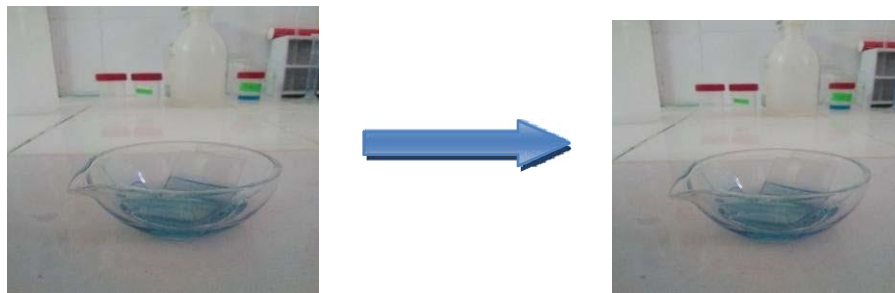


Figure (III.35) : Absorbance de MB pour différents temps d'illumination UV en utilisant le film à 60% Mg_ZnO comme matériau photo-catalyseur.



On remarque dans cette figure que le spectre d'absorption de MB est caractérisé par deux bandes d'absorption localisées à : 615 et 620 nm

On observe que la diminution des deux bandes est moins claire par rapport aux résultats précédents de (30% Mg_ZnO, 40% Mg_ZnO et 50% Mg_ZnO) indiquant que la dégradation de MB est faible.

D'après ces figures de l'absorbance de MB, on remarque clairement que la meilleure dégradation est obtenue par l'échantillon relatif à 50% Mg_ZnO pendant 90 min. L'absorbance de MB subit une grande diminution pendant l'illumination UV, indiquant la dégradation et la dissociation de MB en H₂O et CO₂

Les films minces de ZnO sont relativement plus efficaces dans le mécanisme de la dégradation du polluant MB.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de cette étude, nous avons élaborés par voie spray pyrolyse (méthode chimique) des couches minces de ZnO dopées à Mg et déposées sur des substrats en verre. Nous Avons également étudié l'influence du dopant sur les propriétés structurales et photo-catalytique des couches minces de ZnO.

Premièrement on commence par la préparation d'échantillons de couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$. En utilisant l'acétate de zinc et l'acétate de magnésium dissous dans du méthanol, de l'éthanol et l'eau bidistillée) sur des substrats de verre chauffés à une température de 450°C. Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc par des méthodes variées : la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la microstructure et enfin la méthode de la spectroscopie UV-visible pour l'étude des propriétés optiques de nos couches. Les spectres de transmission des couches minces d'oxyde de zinc indiquent que les films minces de ZnO sont transparents. L'utilisation de ses couches dans la photo-dégradation du bleu de méthylène par le principe de la photo-catalyse a donnée des résultats satisfaisants. On a fait aussi des tests photo-catalytiques sur le bleu de méthylène où on a montré l'efficacité du dopage par Mg et le meilleur rendement a été observé pour les échantillons de ZnO dopées par 50%.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] **Z. Assai – B. Asma**, «*Traitement des effluents issus de l'industrie pharmaceutique par photocatalyse (cas de vert de méthyle)* » mémoire master.2018
- [2] **F. Bosc**. « Synthèse et caractérisation des couches minces et de membranes photocatalytiques méso structurées à base de TiO₂ anatase». Université Montpellier II, 2004. Français.
- [3] **K. Selma**, « Effet de dopage à l'erbium sur les propriétés physique et photocatalytique de couches minces de TiO₂», UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES, 2017
- [4] **Z. SOFIANI**, « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », Thèse de Doctoral, Université d'Angers, (2007).
- [5] **A. TAABOUCHE**, «Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique», Thèse de Doctora, UniversitéConstantine, 2015
- [6] **A. TAABOUCHE**, « contribution à l'étude structurale et microstructurale de Films ZnO obtenus par ablation laser », thèse Magister, l'université Constantine, 2010.
- [7] **K.Fouad** , «Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique », Thèse de Doctora, l'universitéConstantine,2015
- [8] **L. BÉAUR** « Propriétés excitoniques De Puits Quantiques ZnO/ (Zn, Mg) O », Université Montpellier, (2011).
- [9] Ozgur, U and all; *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, *Journal of Applied Physics*, 98(4) (2005) pp.041301–103
- [10] **H. Labidi**, « Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt », Mémoire de Magister, Université Larbi ben m'hidi - Oum el bouaghi, 2008.
- [11] **M, TOUATI TLIBA**, « Etude des propriétés optiques etélectroniques des couches minces de ZnO dopé et non dopé: élaboration et application», Thèse de Doctorat, Univerrrsité Kasdi Merbah Ouargla, 2019

- [12] **F, BENSMAIN**, «Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les dopages possibles sur ce matériau», Mémoire de Master, UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAID TLEMCEM,
- [13] **G,Aimane** , « Élaboration et caractérisation des couchesminces de ZnO élaborées par spray pyrolyse», Mémoire de Master,UNIVERSITÉ larbiTébessi Tébessa,2016
- [14] **A .ELKAIEM**, « *Contribution au Développement des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère Etude Structural et Optique*», Mémoire de Magister, l'université Constantine, 2015
- [15] **BENYAHIA El-Hachmi**, «Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO», Mémoire de Magister, UNIVERSITE MENTOURICONSTANTINE,
- [16] **Sadao Adachi**.Handbook on physical properties of semiconductors, Volume 3, II-VI Compound Semi conductors.Kiryu-shi, Gunma 376-8515 Japan.Kluwer Academic Publishers (2004) p1-3.
- [17] couches minces fonctionnelles Zn-Ag-Mg-O, Université 20 Août 1955 – Skikda J.C. Phillips. Bonds and Bands in Semiconductors.Academic New York.(1973).
- [18] Aramendia et al. J. Mater. Chem. 6 (1996)1943-1949.
- [19] Goniakowski, S. Bouette-Russo, and C. Noguera. Surface Science. 284 (1993)315-327.
- [20] Schleife et al. PhysicalReview B. 73 (2006)245212.
- [21] L.A. Ma et al. Physica E. 41 (2009) 1500-1503.
- [23] In-Chyuan Ho, Yuhuan Xu and John D. Mackenzie. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 9 (1997)295-301.
- [24] Sharma Ambika, P. B. Barman. Optoelectronics and advanced materials. 2 (2008) 640 – 642.
- [25] S.P. Mitoff. J. Chem. Phys. 31 (1959) 1261.
- [26] E. Yamaka, K. Sawamoto. Jour. Phys. Soc. Japan. 10 (1955)432.
- [27] A.J. Slifka, B.J. Filla and J.M. Phelps. J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 103 (1998) 357.
- [28]O.L. Anderson. Equations of State of Solids for Geophysics and Ceramic Science. New York: Oxford University Press.(1995).
- [29] T. Vasilos. J.B. Mitchell and R.M. Spriggs. Journal of the American Ceramic Society. 47 (1964)185-364.

- [30] **N. CHAHMAT**, «*Traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés Physicochimiques superficielles*», Thèse de Doctoral, UNIVERSITE BADIJIMOKHTAR-ANNABA, 2014
- [31] **S. BESRA**, «*Elaboration Et Caractérisation De Couches minces De Sulfure De Zinc Obtenues Par Spray Pyrolyse*», Mémoire Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2017
- [32] **O. daranfad**, «*élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique*», Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine
- [33] **H. BOUSSAID**, «*Conditions de Mise en Marche du pompage et du refroidissement dans un Pulvérisateur cathodique*», Mémoire Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2016
- [34] **W. BELOUADA**, «*Étude des Propriétés Des Couches minces à base De ZnO Par Evaporation*», Mémoire Master, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF MSILA, 2018
- [35] Equipe de Recherche "Laser et Applications". Laboratoire Traitement du Signal et Instrumentation. UMR CNRS 5516 - Université Jean Monnet 2003
- [36] site d'internet, www.univ-st-etienne.fr/tsi/slaser/web_couches/principe.pdf.
- [37] https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89vaporation_sous_vide.
- [38] **A. Taabouche**, «*Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser*», Mémoire de Magister, 2014
- [39] **F. MECHERI**, «*Préparation et caractérisation des nano-cristallites de TiO₂ Effets des conditions préparatoires*», Mémoire Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2014
- [40] https://en.wikipedia.org/wiki/Sol%E2%80%93gel_process[20] LEKOU
- [41] **S. rahmane**, «*élaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron*», THESE DOCTORAT, Université Mohamed kheider - Biskra (2008)
- [42] **N. Le houimel** «*Influence de la concentration du précurseur sur les propriétés de SnO₂ déposé par spray pneumatique à partir de SnCl₂*», Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra (2014).
- [43] **L. Baghriche**, «*ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE ZINC ET SULFURE DE ZINC PREPAREES PAR SPRAY*

ULTRASONIQUE», THESE DOCTORAT, UNIVERSITE FRERES MENTOURI
Constantine, 2015

[44] **H. Sefardjella**, « propriétés opto électriques des films minces du dioxyde

d'étain», THESE DOCTORAT, université 20 aout 1955- Skikda, 2015.

[45] **A. D. Fettache, F. Latreche**, mémoire de master, Université Frères Mentouri –
Constantine(2017)

[46] **B. Said**, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et
indium », Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2012

[47] **R. ACHOUR**. « Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des
verres Ordinaires» .mémoire magister. Université El-Wad.2013.

[48] **I. Zidani**, « Synthèse et caractérisation de films d'oxydes TiO₂/NiO» mémoire de
master, Université Frères Mentouri, Constantine 2017

[49] **M. ROUMILI**, « Élaboration et caractérisations des couches minces d'oxyde de zinc
déposées par voies chimique et physique », mémoire de master, 2016 Université
Abderrahmane Mira -Béjaia

[50] **Z. gammouda**, « Effet de plasmas des ions d'argon (Ar⁺) sur l'interaction entre des
couches minces réfractaires et des substrats en acier», mémoire magister, université. K.M.
Ouargla.2010.

[51] <http://www.culture.gouv.fr/microscopie> à balayage par Alain Duval et AnneBoquillon

[52] **S. Lakhache**, « Adsorption de Blue Méthylène sur des argiles brute et sodée», »
mémoire de master, UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR –SAÏDA, 2017

[53] <http://www.ifgdg.org>. Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution
aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis manni*Naudin

Résumé

L'oxyde de zinc ZnO a suscité beaucoup d'intérêt pour son importance dans la dégradation et la minéralisation complète des polluants environnementaux. Dans le but d'augmenter le rendement photocatalytique de ZnO, des couches minces de ce dernier ont été dopées par Mg. Les couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$ ont été préparées par la méthode spray pyrolyse sur des substrats de verre.

On utilise Le bleu de méthyle comme polluants organique est un colorant basique est habituellement utilisé pour colorer des solutions en pharmaceutiques et dans d'autres domaines tels que la biologie, la chimie, l'industrie textile...etc.

Ce travail consiste à dégrader le bleu de méthyle à l'aide de la photocatalyse hétérogène par des couches minces d'oxyde de zinc dopé en Mg, sous une source lumineuse (UV).

Mots clés : ZnO, MgO, Spray, UV-Visible, photocatalyse.

Abstract

Zinc oxide ZnO has generated much interest for its importance in the degradation and complete mineralization of environmental pollutants. In order to increase the photocatalytic efficiency of ZnO, thin layers of the latter were doped with Mg. $Zn_{1-x}Mg_xO$ thin films were prepared by the spray paralysis method on glass substrates.

We use methyl blue as organic pollutants; it is a basic dye which is generally used to color solutions in pharmaceuticals and other fields such as biology, chemistry, textile industry ... etc. This work consists of degrading methyl blue by the heterogeneous photocatalysis by thin layers of zinc oxide doped with Mg, under a light source (UV).

Key words: ZnO, Mg, Spray, UV visible, photocatalysis.

ملخص

الزنك باهتمام كبير لأهميته في التدهور و التمعدن الكامل للملوثات البيئية من اجل زيادة كفاءة التحفيز الضوئي

لأكسيد الزنك تم وضع مطعم لهذه الطبقات الرقيقة باكسيد المغنزيوم تم تحضير الطبقات الرقيقة من

$Zn_{1-x}Mg_xO$ بطريقة الانحلال الحراري بالرش على ركائز زجاجية.

ازرق المثلين الذي يعتبر من الملوثات العضوية هذه الأخيرة هي صبغة أساسية تستخدم عادة لتلوين المحاليل في

المستحضرات الصيدلانية و غيرها من المجالات مثل البيولوجيا و الكيمياء و صناعة الأنسجة الخ

يركز عملنا هذا في تراجع ازرق المثلين بواسطة عملية أكسدة متقدمة

تحفيز ضوئي غير متجانس بواسطة طبقات رقيقة من أكسيد الزنك مطعم بالمغنزيوم تحت مصدر ضوئي للأشعة فوق البنفسجية

الكلمات المفتاحية. ZnO, Mg, Spray, UV visible, photocatalysis.