

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun - Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire
*Pour obtenir le diplôme de
Master II
Filière Physique
Spécialité : nano physique
Etudiant (e):*

HAFSA MHAMED

Thème :
***Synthèse des nanostructures de ZnO par voie chimique et
leur application dans l'environnement***

Date de Soutenance : 13/07/2021

Devant le jury :

Mr. Adjaj Azedine	MCA	Président
Mr. Mohamed Amine Bezzerrouk	MCB	Examineur
Mr : Bousmaha mohamed	MCA	Encadrant

ANNEE UNIVERSITAIRE: 2020/2021

Dédicace

Je dédie ce travail :

À la mémoire de ma très chère mère Rekia. Grâce à vous que je suis la, grâce à vous que je serais très loin, Vous restez toujours dans mon cœur. Que dieu le tout puissant leur accorde son paradis éternel. À mes enfants, anas, harone, hanadi et halla À ma chère femme naima.

REMERCIEMENTS

Avant tout je remercie Allah, le tout puissant, de m'avoir donné la force, le courage et les moyens de pouvoir accomplir ce modeste travail.

*Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur le docteur **Bousmaha mohamed** qui a assuré la direction de ce travail. Je le remercie vivement de m'avoir constamment guidé et conseillé, ainsi que ces nombreux encouragements qu'il m'a prodigué et m'ont permis de continuer mes travaux.*

Enfin, je ne voudrais pas conclure sans avoir une pensée affectueuse pour mon frère docteur tahar pour leur soutien moral très précieux et inestimable tout au long de ces deux années et de m'avoir toujours soutenu durant mes études,

Ma gratitude va également à mes enseignants et tout le personnel ainsi à tous les étudiants de la promotion

2020 -2021.

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I :

Figure I.1 : Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle a,b).....	3
Figure I.2 : Evolution du nombre de publication (Bleu) et de brevets par année et depuis 1920 jusqu'à 2017.	4
Figure I.3 : Structure cristalline de ZnO en phase (a) NaCl; (b) Zinc blende; et(c) wurtzite. D'après Ozgur et al.....	6
Figure I.4 : Structure des bandes d'énergie de ZnO.....	7
Figure I.5 : Résistivité électrique des films de ZnO pur et de ZnO : In en fonction de la température de recuit.....	9
Figure I.6 : Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour des couches de ZnO:In déposées à différents concentrations de dopage	11
Figure. I.7 : L'influence de la longueur d'onde et du dopage sur le coefficient d'absorption α en fonction de la longueur d'onde.....	12
Figure. I.8 : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$	13
Figure. I.9 : Images AFM à 3 dimensions des couches minces de ZnO avec différentes épaisseurs : (a) 65 nm, (b) 188,5 nm, (c) 280 nm et (d) 390 nm.....	17
Figure. I.10 : Schématisation d'une CM de ZnO pour des applications diverses.....	18
Figure I.11 : Représentation schématique des étapes de formation d'une couche mince.....	21
Figure I.12 : Les trois principaux modes de croissance épitaxiale. (a) mode de croissance 2D de Frank-van der Merwe, (b) mode de croissance 3D de Volmer-Weber, (c) mode de croissance mixte de transki-Krastanov.....	22
Figure I.13 : Différentes méthodes d'élaboration des films.....	23
Figure .1.14 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.....	24
Figure.1.15 : https://fr.wikipedia./wiki/Strontium#/ /	25

CHAPITRE II :

Figure II.1 . Diffraction des rayons X à partir d'un ensemble de plans cristallins	26
Figure II.2 . Schéma de la structure hexagonale de ZnO.....	27
Figure II.3 : Schéma simplifié du dispositif expérimental utilisé en microscopie à force atomique.....	29
Figure II.4 : Image UV-Vis de type UV-1800.....	30
Figure II.5 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre.....	31
Figure II.6 . Spectromètre photoluminescence HORIBA –He-Cd 325nm-LABMAT Université d'ORA.....	32
Figure II.7 . Mécanisme de photoluminescence.....	32

CHAPITRE III :

Figure III.1 : Photo prise au laboratoire - Technique Spray pyrolyse.....	35
Figure III.2 : Spectres de diffraction des rayons X (2θ) des couches minces (a) ZnO pure et ZnO : Sr dope (b) 1%, (c) 3% et (d) 5%	38
Figure III. 4 : Spectres de transmission optique des couches minces de (a) ZnO pure, ZnO : Sr dope (b) 1%, (c) 3% et (d) 5%	43
Figure III.4 . Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour des films (a) ZnO pure, ZnO : Sr dope (b) 1%, (c) 3% et (d) 5%	46
Figure III.5 . L'évolution du gap optique de nos films en fonction de dopage	47
Figure III.6 : illustration schématique de l'utilisateur du système pour la dégradation photo catalytique.....	50
Figure III.7 . Les spectres d'absorption dans le domaine UV-visible du bleu méthylène.....	50
Figure III.8 : pourcentage de dégradation Vs taux du dopage de ZnO par Sr	51
Figure III.9 . : Représentation de l'activité photo catalytique du bleu de méthylène.....	52

LISTE DES TABLAUX

CHAPITRE I :

Tableau I.1 : Caractéristiques de la maille hexagonale Wurtzite de ZnO.....	6
Tableau I.2 : Propriétés électriques du ZnO.....	8
Tableaux I.3 : Quelques propriétés optiques de ZnO.....	10

CHAPITRE III :

Tableau : III.1 : Les paramètres cristallographiques des films minces ZO :Sr	42
Tableau III.2 : L'énergie de gap des couches minces ZO : Sr déposées à différentes concentrations.....	47
Tableau III.3 : Caractéristiques et structure chimique du colorant textile.....	49

CHAPITRE I : GENERALISATION SUR L'OXYDE DE ZINC

Remerciements	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	01
I.1.Introduction.....	03
I.2. Les oxydes transparents conducteurs (OTC)	
I.1.1. Définition d'un matériau OTC.....	04
1.2.2 Application.....	04
I.3. Propriétés de l'oxyde de zinc.....	05
I.3.1. Propriétés structurales.....	05
I.3.2 . Propriétés électroniques.....	07
I.3.3. Propriétés optiques et luminescence.....	09
I.3.4.1. Calcul du coefficient d'absorption.....	12
I.3.4.2. Calcul du gap.....	13
I.3.5. Propriétés chimiques.....	14
I.4. Nanostructures de ZnO	14
I.5. Les dépôts de couches minces.....	15
I.6. Propriétés morphologiques.....	15
1.7. Notions sur des matériaux en couches minces	17
1.7.1. Applications de ZnO en couche mince.....	17
I.7.2. Définition d'une couche mince	19
1.7.3. Propriétés spécifiques des couches minces	19
1.8. Applications des couches minces	20
I.9. Mécanisme de formation d'une couche mince	20
I.10. Méthodes d'élaborations des couches minces de ZnO.....	22
I.11.Spray pyrolyse.....	23
I.12. Domaines d'applications	24
I.13. Les propriétés de strontium.....	24
I.14. Conclusion.....	25

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTERISATION STRUCTURALES ET MORPHOLOGIQUES

II.1. Techniques de caractérisation.....	26
II.1.1. Techniques de caractérisation structurale... ..	26

II.1.1.1	Caractérisations structurales par diffraction des Rayons X DRX.....	32
II.2.	Caractérisations morphologiques	27
II.2.1.	La Microscopie à Force Atomique (AFM).....	28
II.3.	Techniques de caractérisation Optique.....	29
II.3. 1.	Transmission optique dans l'UV visible	29
II.3.2.	La photoluminescence (PL).....	31

CHAPITRE III : PROCEDURE EXPERIMENTALE ET INTERPRETATION

III.1.	Choix de la technique de dépôt.....	33
III.2.	Préparation des substrats	34
III.3.	Méthode spray pyrolyse	34
III.3.1.	Préparation des solutions	35
III.3.2.	Calcul des masses.....	36
III.4.	Préparation de la solution ZnO pur	36
III.4.1-	Préparation des solutions pour le dopage du ZnO par le dopant Sr (1%) (3%) et (5%)	37
III.5.	Résultats des mesures de diffraction des rayons X	37
III.5.1.	Paramètre de maille.....	39
III.5.2.	Taille de cristallites	40
III.5.3.	Calcul de la taille moyenne	40
III.6.	Caractérisations optiques.....	42
III.6.1.	Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible- IR.....	42
III.6.2.	Calcul du coefficient d'absorption.....	44
III.6.3.	Calcul de gap optique.....	44
III.7.	Application Photocatalyse	48
III.7.1.	Conclusions.....	54
III.7.1.	Conclusions générales.....	55
	Résumes	59
	Références bibliographiques.....	56

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. Un TCO doit présenter deux paramètres intéressants : une grande transparence optique et une faible résistivité électrique. L'existence de leur double propriété: conductivité électrique et transparence, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque et en optoélectronique. Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été, pendant longtemps le SnO₂ et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'oxyde de zinc (ZnO). Avec son large gap (3.37 eV), ce dernier est considéré comme le matériau semi-conducteur le plus prometteur pour des applications technologiques tels que le photovoltaïque comme électrode de contact ou comme dispositif pour la conversion des photons (up et down) , la détection de gaz, les diodes électroluminescentes (LED) dans les fenêtres réfléchissant la chaleur ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans la fabrication des varistances. Un autre avantage majeur de l'oxyde de zinc est sa forte énergie de liaison de l'exciton qui permet de conserver les propriétés excitoniques jusqu'à la température ambiante. L'énergie de cohésion de l'exciton est en effet deux fois plus grande dans le ZnO (60 meV) que dans le GaN (25 meV) et plus de dix fois supérieure que dans le GaAs (4,8 meV). Les transitions excitoniques ont, de plus, une grande force d'oscillateur dans le ZnO, ce qui renforce l'interaction lumière-matière. Ces propriétés intéressantes ont fait de ce matériau un candidat prometteur pour diverses applications. Différents procédés technologiques peuvent être utilisés pour déposer l'oxyde de zinc en couches minces. On peut noter les processus chimiques qui consistent à élaborer la matière par réaction chimiques ou décomposition de molécule et les processus physiques qui consistent à élaborer le film par extraction de la matière provenant d'une cible. Plusieurs facteurs peuvent modifier les propriétés physicochimiques de l'oxyde de zinc. Plusieurs études antérieures montrent que le ZnO dopé Cobalt et le ZnO dopé Indium et Cu et Sr, sont les oxydes les plus importants dans la famille des TCO grâce à leurs diverses caractéristiques optoélectroniques. Le ZnO a une grande sensibilité, une excellente sélectivité pour certains gaz, une transmittance supérieure à 90% et une faible résistivité électrique, de l'ordre de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Il possède une grande stabilité thermique et une bonne durabilité dans un plasma d'hydrogène. C'est dans ce cadre que s'intègre notre travail, qui s'introduit dans un nouvel axe de recherche pour nos deux laboratoires. [1 , 30] L'objectif de ce travail est d'une part la réalisation par la

technique spray pyrolyse ultrasonique et la caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques et l'étude de la variation de leurs propriétés structurales, morphologiques et optiques. Ce travail réalisé au niveau du laboratoire est une étude portant sur la caractérisation de couches minces, formées par un mélange d'oxydes de zinc déposées par la technique CVD pyrolyse sur des substrats en verre et en stronsuim. L'utilisation des différentes propriétés de ZnO telle que sa conductivité et sa structure pour faire varier le type de luminescence et de structures cristallines telles que la rugosité et les défauts. Nous avons caractérisé nos films par les différentes techniques d'analyses.

1- La diffraction des rayons X (DRX) : utilisée pour mesurer les propriétés structurales telles que la la nature cristallines des couches et la qualité, la taille des grains et les paramètres de maille.

2- La spectrophotométrie UV-visible : a permis de discuter les caractéristiques optiques telles que le spectre de la transmittance, l'énergie du gap optique et le coefficient d'absorption,

3- La microscopie à force atomique (AFM) : utilisée pour caractériser l'état de surface des échantillons à l'échelle atomique.

Notre travail est présenté dans ce manuscrit structuré en trois parties comme suit :

1. Le premier chapitre regroupe les résultats d'une recherche bibliographique mettant en évidence les principales propriétés de l'oxyde de zinc , ses applications et un aperçu sur les différentes techniques d'élaborations des couches minces ainsi que sur la photo-catalyse dans le domaine de la dépollution environnementale ainsi que les méthodes de caractérisation que nous avons utilisées dans ce travail.

2. Le deuxième chapitre a été consacré aux notions des techniques de caractérisation structurelles et morphologiques des couches minces.

3. Le dernier chapitre expose les différents résultats expérimentaux obtenus (propriétés structurales, morphologiques et optiques) sur des couches minces de (ZnO) élaborées par la technique de CVD pyrolyse ultrasonique et les discussions.

À la fin, nous terminerons par une conclusion générale qui résumera les différentes étapes et les différents résultats obtenus au cours ce travail.

Chapitre I

Généralité sur l'oxyde de Zinc

Dans ce chapitre, nous nous intéressons d'abord aux principales propriétés de l'oxyde de zinc telles que sa structure cristalline, sa structure de bandes électroniques, ses caractéristiques optiques, et électriques. Ensuite, nous présentons la description des différents processus d'élaboration de l'oxyde de zinc en couche mince. Finalement, nous terminons ce chapitre par les différents domaines d'applications de l'oxyde de zinc.

I.1.Introduction

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau qui existe sous forme naturelle sous le nom de «Zincite», mais il peut aussi être synthétisé artificiellement sous forme massive (Figure I.1). L'oxyde de zinc, se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain.



(a)

(b)

Figure I.1. *Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a,b) .*

On peut considérer que l'oxyde de zinc est un des rares matériaux multifonctionnels que l'on peut trouver aujourd'hui. Nous montrons dans la suite les principales applications possibles de l'oxyde de zinc en mettant en avant ses propriétés mises en jeu. Dès les années 1920, ZnO était également utilisé en tant que transducteur dans les récepteurs des premières radios sans fil (effet piézoélectrique). Il a été étudié de manière importante depuis le début des années 1950 avant d'être relativement délaissé dans les années 1970, pour connaître ensuite un regain d'intérêt important à partir des années 1990 (**Figure. I.2**)

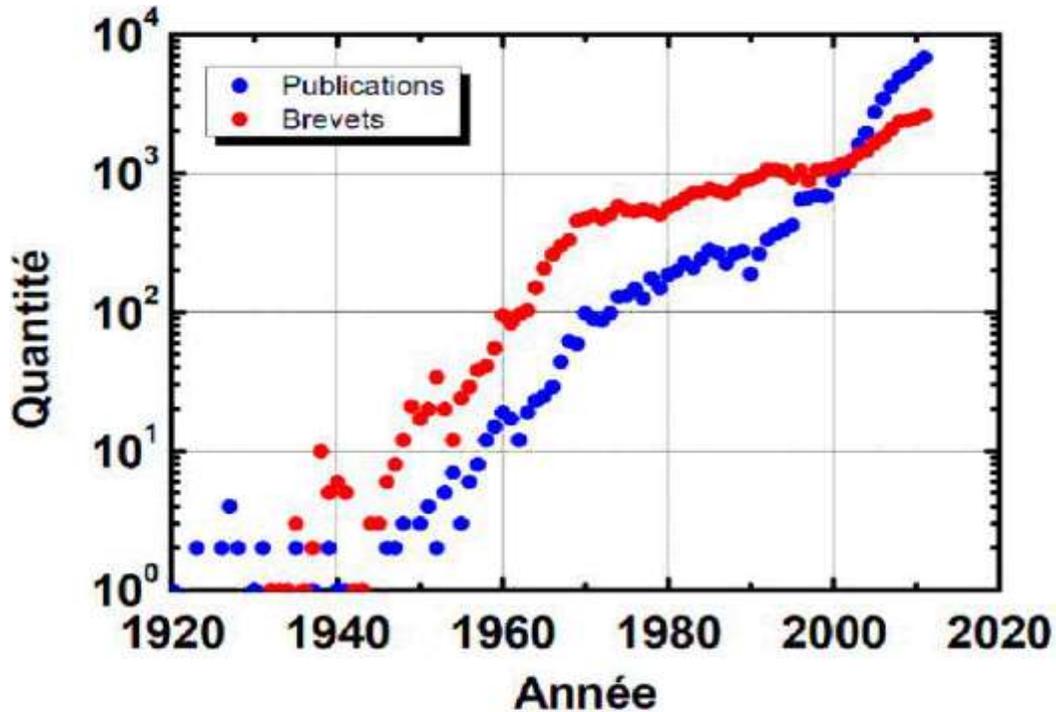


Figure I.2 – Evolution du nombre de publication (Bleu) et de brevets (rouge) par année et depuis 1920 jusqu'à 2017. [1].

I.2. Les oxydes transparents conducteurs (OTC) :

I.2.1. Définition d'un matériau OTC :

Un excellent OTC est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croit avec l'épaisseur du film. Les OTC les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium [2]. Couramment, les oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors, fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue, et la mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction [2].

1.2.2 Applications

On retrouve dans la littérature différentes applications intéressantes de l'oxyde de zinc. Une application intéressante de l'oxyde de zinc est son utilisation dans les matériaux composites

comme agent antibactérien. Le groupe de recherche de Perelshtein a incorporé de l'oxyde de zinc à des fibres de coton celui-ci a permis de détruire des bactéries telles que *E. Coli*. Les applications de ce composite (coton + ZnO) peuvent être dans les tissus médicaux ou encore dans les vêtements. En utilisant les propriétés de photoluminescence de l'oxyde de zinc, des chercheurs ont développé des papiers photoluminescents. L'oxyde de zinc est également utilisé comme agent de renfort dans des matrices polymériques. L'oxyde de zinc est aussi utilisé dans de nombreux domaines :

- Dans les cellules solaires, l'oxyde sous forme de nanofils est intégré aux cellules photovoltaïques pour améliorer le rendement de ces dernières.
- Dans les générateurs d'électricité, toujours par l'intermédiaire de nanofils, on utilise les propriétés piézoélectriques de celui-ci pour transformer l'énergie mécanique en énergie électrique.
- Dans les vitrages intelligents et dans les couches de revêtement anti UV, on utilise sa capacité d'absorption des rayons UV tout en restant transparent à la lumière visible, le ZnO peut être utilisé comme couche de protection UV. Des récentes études ont montré que l'oxyde de zinc possède des propriétés électro-chromes. [3.4].

I.3. Propriétés de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un semiconducteur à large bande interdite (3,37 eV à la température ambiante) avec une énergie de liaison des excitons importante (60 meV) et une conductivité naturelle de type n. Ces trois propriétés font de ZnO un bon candidat pour de nombreuses applications technologiques. ZnO est un matériau piézoélectrique, transparent dans le visible, possédant une mobilité électrique élevée et une forte luminescence à la température ambiante. A l'état nanométrique (quelques centaines d'atomes), les propriétés de ZnO sont beaucoup plus intéressantes que celles de ZnO massif. En effet, lorsqu'on diminue sa taille à l'échelle nanométrique, ses propriétés physiques sont modifiées [5].

I.3.1. Propriétés structurales

- **Structure cristalline**

L'oxyde de zinc appartient à la famille des semi-conducteurs binaires du groupe II-VI. On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc:

- la phase B4 (Wurtzite)
- la phase B3 (Blende)

- la phase B1 (Rocksalt)

Dans les conditions thermodynamiques normales (à la température ambiante), ZnO cristallise dans le groupe d'espace à symétrie hexagonale wurtzite P63mc [6].

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [7]

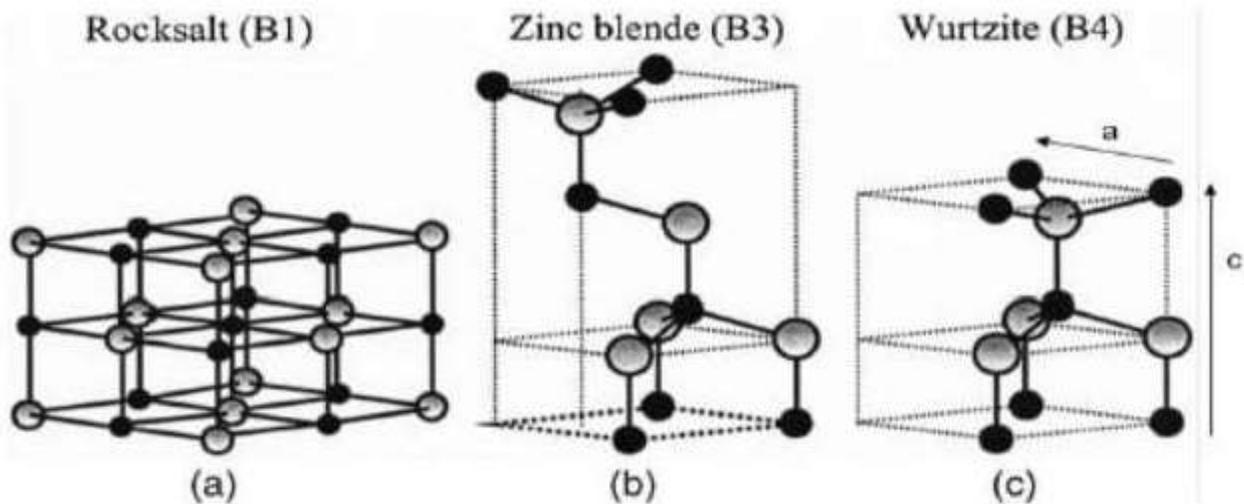


Figure 1.3 : Structure cristalline de ZnO en phase (a) NaCl; (b) Zinc blende; et (c) wurtzite

Tableau 1.1. Caractéristiques de la maille hexagonale Wurtzite de Zn. [8]

Type de structure	Hexagonale Wurtzite
Paramètre de maille (Å)	$a = 3,250$, $c = 5,207$, ($c/a = 1,60$) $\mu = 0,379$ $\gamma = 120,28^\circ$
Distance entre plus proches coordinations tétraédriques O ⁻² et Zn ⁺² (Å)	Suivant l'axe c : $d = 1,96$ Suivant les autres directions : $d = 1,98$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique (Å)	Zn : 0,74 O : 1,24

Chapitre I Généralité sur l'oxyde de zinc

Du point de vue de la micro-électronique, l'oxyde de zinc est un semi-conducteur dégénéré de type n, qui me des propriétés électriques très intéressantes. Les travaux de recherche [9,10,11] expliquent la grande conductivité des couches de ZnO purs qui allant de $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ par la forte concentration en porteurs libres (électrons) d'environ de 10^{18} m^{-3} , traduit en des lacunes d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle [12]. Ceci peut être attribué à la déviation à la stœchiométrie ou à la présence des défauts dans la structure. Les auteurs M. D. McCluskey et al et K. Vanheusden et al [13,14] montrent que les lacunes d'oxygène et de zinc interstitiel sont des défauts donneurs peu profonds générant une conductivité électrique de type *n*. De plus, d'autres travaux avancent que la présence des électrons libres peut être due à l'hydrogène interstitiel comme un défaut donneur peu profond. En fait, les propriétés électriques des couches minces d'oxyde de zinc dépendent de la méthode et des conditions d'élaboration, qui sont généralement déterminées par la technique d'effet Hall. Le tableau suivant regroupe la résistivité et la concentration des électrons libre des couches ZnO en fonction de la méthode et les conditions de dépôt.

Méthode de depot	Température du substrat	Type	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	N (cm^{-3})	Réf
Spray	500	N	1.62×10^{-1}	6.8×10^{15}	[35]
	450	N	6.00×10^4		
	350	N	2.70×10^3		
CVD	500	N	3.07×10^{-3}	7.41×10^{20}	
	320	N	1.25×10^{-1}		
	140	N	7.31×10^{-4}		
PLD	400	P	3	1.6×10^{17}	

Tableau I.2. Propriétés électriques du ZnO .

D'après ce tableau les propriétés électriques de ZnO sous forme de couches minces dépendent de la méthode et des conditions d'élaboration. De plus, la technique Spray a montré qu'elle. Est susceptible de Donner des films de ZnO avec des propriétés électriques comparables à celles obtenues en utilisant des méthodes plus sophistiquées (CVD).

La figure I.6 montre l'évolution de la résistivité en fonction de la température, pour un film de ZnO pur et un film de ZnO dopé avec de l'indium.

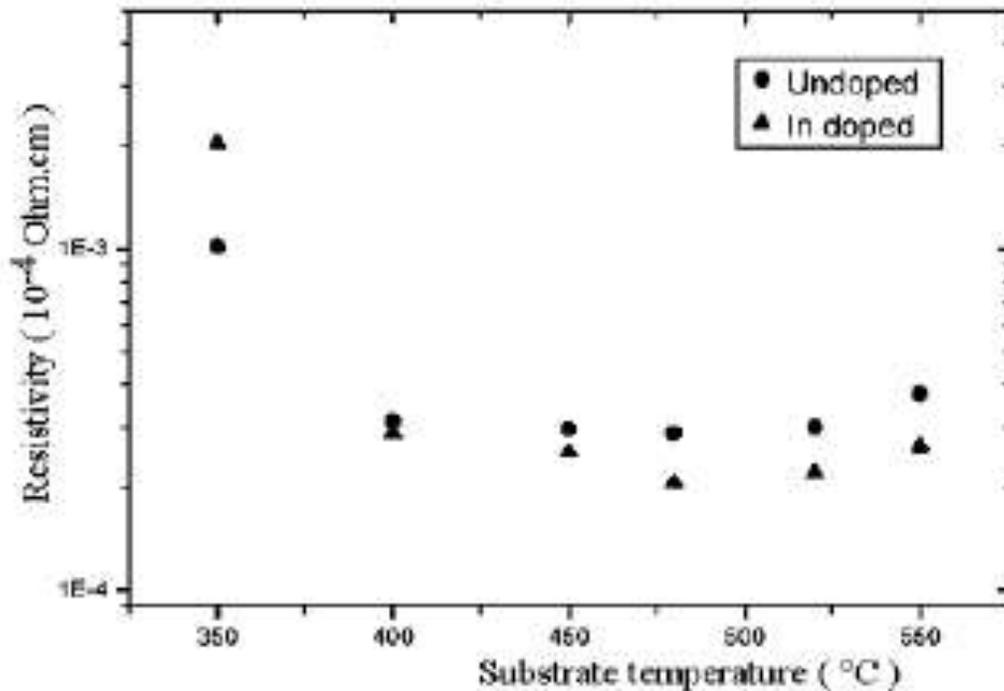


Figure I.5. Résistivité électrique des films de ZnO pur et de ZnO : In en fonction de la température de recuit. [15]

D'après S. Sali et al, la résistivité diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale, ensuite elle augmente de nouveau. La résistivité des films dopés est inférieure à celle des films non dopés. [15]

I.3.3. Propriétés optiques et luminescence

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [16]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [17,18]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits OTC (transparent conductive oxide (TCO)). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4 \text{ eV}$) 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

Chapitre I Généralité sur l'oxyde de zinc

bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène. Fons et al. ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau. Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) et de plus, ZnO peut être préparée à une plus basse température que ces deux autres matériaux. Le but des recherches en photoluminescence est d'obtenir un matériau pouvant émettre dans l'ultraviolet par suite de transitions entre la bande de conduction et la bande de valence. La plupart des auteurs ont indiqué que le centre d'émission UV pourrait être une transition d'excitation. D'autres auteurs ont supposé que l'émission verte est provoquée par différents défauts intrinsèques dans le film de ZnO tels que les lacunes d'oxygène ou le zinc interstitiel [19, 20].

Constante diélectrique	$\epsilon_H=8.7$ $\epsilon = 7.8$
Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560nm	1.8 - 1.9
Indice de réfraction à 590nm	2.013 - 2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	ϕ 90 %

Tableaux I-3: *Quelques propriétés optiques de ZnO*

Dhruvashi et al [21] ont montré que les couches minces ZnO en fonction de la concentration de dopage de Cobalt ont une transparence importante supérieure à 90% dans le visible (400-750 nm) et l'infrarouge. Trois bandes d'absorption situées à 568, 608 et 659 nm qui peuvent être attribuées aux transitions dd de l'ion Co^{2+} à coordinence tétraédrique dans l'état de spin élevé,

qui sont attribuées respectivement : $4A_2(F) \rightarrow 2A_1(G)$, $4A_2(F) \rightarrow 4T_1(P)$ et $4A_2(F) \rightarrow 2E(G)$. La valeur de E_g pour le film mince de ZnO s'est révélée être augmentée de 3.26 eV à 3.31 eV avec une augmentation de la concentration en dopage du Co. L'augmentation de la bande interdite peut être attribuée à la forte interaction d'échange sp - d entre les électrons de la bande et les électrons d localisés du dopant. La figure I.7. Montre un exemple de la variation de la transmittance des couches minces d'IZO déposées à différentes concentrations de dopage [22].

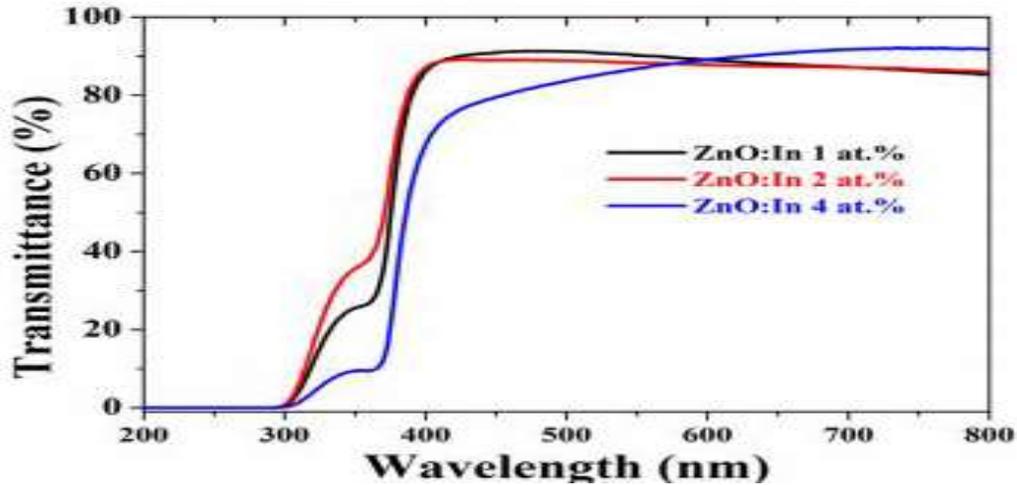


Figure I.6. Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour des couches de ZnO:In déposées à différents concentrations de dopage [23].

L'indice de réfraction η de ZnO, qui est défini comme le rapport entre les vitesses des ondes électromagnétiques (lumière) dans le vide ($c=3.10^8$ m/s) et dans le ZnO massif (v), est égale à $\eta = c/v=2$. En couches minces il a une valeur comprise entre 1,7 et 2,2. La valeur de l'indice η et du coefficient d'absorption α dépendent des conditions d'élaboration des couches. Le coefficient d'absorption optique α est défini par le rapport entre l'absorbance et la longueur du chemin optique parcouru par une onde électromagnétique dans un milieu donné.

Les indices de réfraction des films sont déterminés à partir des valeurs des transmissions correspondantes à la position du premier minima de la transmission.

$$\eta = \left[\sqrt{\eta_0 \eta_2 \left(\frac{1 + \sqrt{1 - T_{\min}}}{\sqrt{T_{\min}}} \right)} \right] \dots \dots \dots (I.1)$$

η_0 : Indice de réfraction du vide

η_2 : Indice de réfraction du substrat

Les longueurs d'ondes correspondantes au premier minima de la transmission sont utilisées pour déterminer l'épaisseur d des films ; et cela après avoir calculé η (indice de réfraction).

$$\eta_d = \left[\frac{1}{4} (2m + 1) \lambda \right] \dots \dots \dots (I.2)$$

Où λ : est la longueur d'onde. $m = (0, 1, 2, 3, \dots)$ est l'ordre du minima.

I.3.4.1. Calcul du coefficient d'absorption

Une fois l'épaisseur déterminée, le coefficient d'absorption s'obtient à l'aide de la relation suivante :

$$\alpha = - \left(\frac{1}{d} \right) \ln T \dots \dots \dots (I.3)$$

d = l'épaisseur des films.

L'épaisseur de la couche mince est déterminée par l'expression suivante :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 \lambda_1)} \dots \dots \dots (I.4)$$

avec n_1 et n_2 les indices de réfraction de la couche pour deux maximums adjacents correspondant aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 .

La figure I.8, montre l'influence de la longueur d'onde et du dopage sur α .

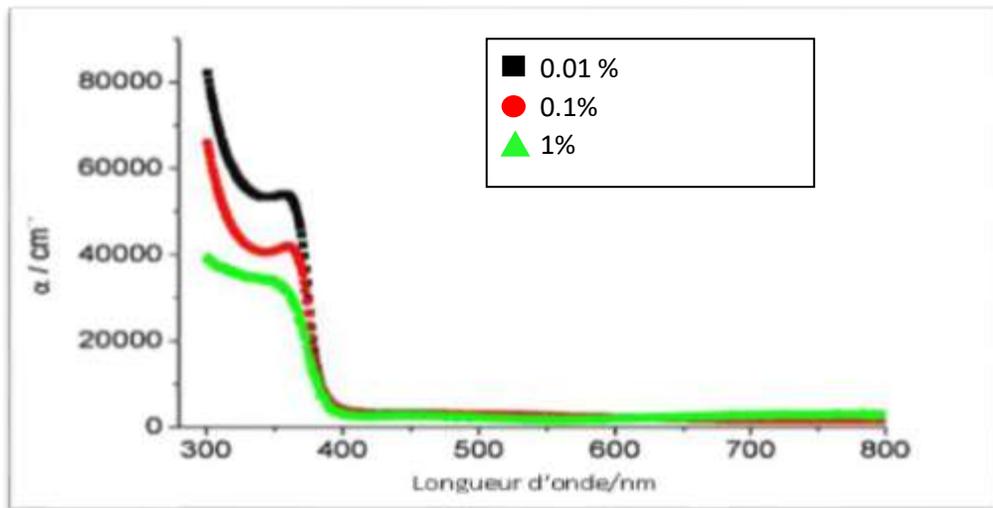


Figure. I.7. L'influence de la longueur d'onde et du dopage sur le coefficient d'absorption α en fonction de la longueur d'onde.

On remarque que les coefficients d'absorption dans la région ultra violette sont plus grands que ceux de la région du visible et diminuent avec l'augmentation du dopage.

I.3.4.2. Calcul du gap

Le coefficient d'absorption α est lié à l'énergie $h\gamma$ du photon transmis et le gap E_g dans le cas d'un semi-conducteur par la relation suivante :

$$\alpha = \left[\frac{\beta(h\gamma - E_g)^p}{h\gamma} \right] \dots\dots\dots (I.5)$$

Où : β est une constante.

$p=1/2$ dans le cas d'une transition directe (ZnO est un semi-conducteur où la transition est directe). A partir du graphe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\gamma$ (figure I.9), et en faisant l'extrapolation de la tangente, l'intersection de la tangente avec l'axe $h\gamma$ représente le gap E_g .

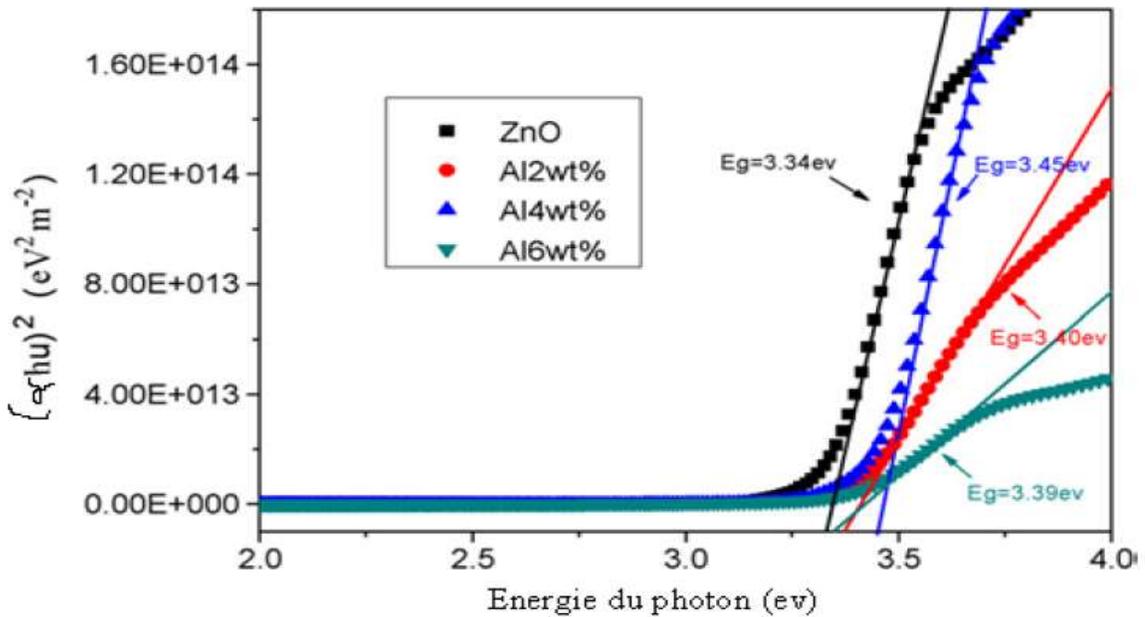
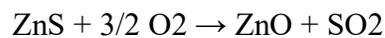


Figure. I.8. Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\gamma$.

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique, du photovoltaïque et de l'optoélectronique. Le ZnO en Couche mince occupe désormais une place de choix. [24].

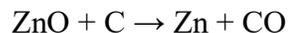
I.3.5. Propriétés chimiques

L'oxyde de zinc pur se trouve sous forme de poudre blanche. Le ZnO cristallin est thermo chromique, changeant du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé à l'air et redevenant blanc par le refroidissement. Ce changement de couleur est causé par une faible perte d'oxygène à des températures élevées [22]. Pour garder la transparence, et donc des bonnes propriétés optiques, il faut donc éviter l'utilisation à très forte température. L'oxyde de zinc s'obtient par transformation du sulfure de zinc. Cette transformation se fait par une réaction exothermique, si bien qu'une fois amorcée l'opération se poursuit sans apport extérieur de chaleur :



$$\Delta H = - 445 \text{ kJ/mol de ZnS entre } 800 \text{ et } 1\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$$

L'oxyde de zinc pur est donc facile à obtenir et à faible coût ce qui est avantageux si l'on envisage une utilisation en industrie. ZnO se décompose en vapeurs de zinc et d'oxygène à environ 1975 ° C ce qui reflète sa grande stabilité. Par contre le chauffage (à environ 950°C) en présence de carbone implique la réduction de l'oxyde contenu dans le métal, ce dernier étant plus volatile que l'oxyde.



Néanmoins la température à laquelle se produit cette transformation reste largement supérieure à la température d'utilisation, le ZnO est donc stable dans le cas d'applications dans les cellules solaires ou autres.

I.4. Nanostructures de ZnO

A l'heure actuelle, il existe une grande variété de nanostructures de ZnO, ayant chacune une application bien spécifique. Elles peuvent être d'origine naturelle, produites par plusieurs phénomènes naturels comme les éruptions volcaniques, la condensation de gaz et les marées, etc. L'oxyde de zinc peut aussi être produit artificiellement via différents procédés physiques et/ou chimiques. En utilisant des procédés de croissance adéquats et en contrôlant la cinétique de croissance, la température de croissance locale et la composition chimique des précurseurs. De départ, nous pouvons synthétiser une large gamme de nanostructures de ZnO de morphologies différentes.

I.5. Les dépôts de couches minces

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. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD" (Eng. Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE", 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 Vapor Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin-coating et dip-coating emploient des solutions comme précurseurs.[25].

I.6. Propriétés morphologiques : [26,27]

- **Microscopie Electronique à Balayage**

Le contrôle de la forme des nanoparticules est d'une importance capitale pour des applications en nanotechnologie. La morphologie des couches minces de ZnO dépend des conditions d'élaboration. a remarqué que la rugosité des couches de ZnO:Al préparées par la technique (planar-rf-magnetron sputtering) dépend de la pression et de la température du substrat.

Les techniques de caractérisation les plus utilisées par les chercheurs pour identifier les formes des cristallites sont la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (Atomique Force Microscopy : AFM en anglais).

-**MEB** : Shou-Y Kuo a étudié l'effet de la concentration du dopage et la température de recuit sur les propriétés de ZnO dopé aluminium (figure I.10).

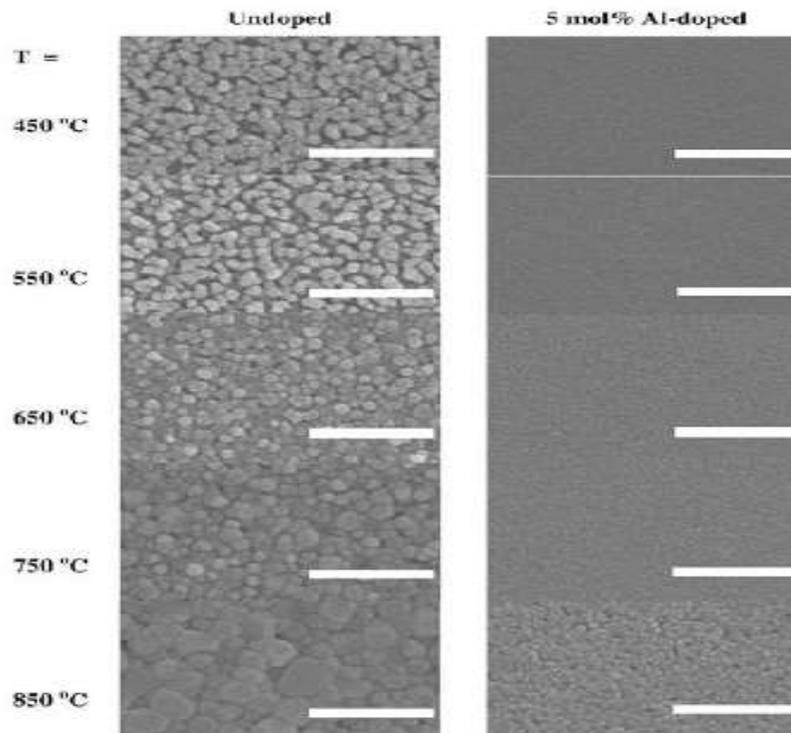


Figure I.9. Images MEB des films minces ZnO pur et de ZnO: AL dopé à 5% recuits à différentes températures (de 450 à 850°C) (la longueur de la tâche blanche représente 500nm)

Il a montré que les couches ont une morphologie granulaire dont les grains sont très petits et nanométriques. Avec l'augmentation de la température de recuit, la taille des grains subit une transformation remarquable. A la température de recuit 450°C, le film contient des grains homogènes et la taille des grains est de 50 et 20 nm pour le ZnO pur et le ZnO:Al (5%), respectivement. Avec l'augmentation de la température, les grains deviennent larges et la structure devient dense.

- **Microscopie à Force Atomique**

-**AFM** : J.F.Chang a étudié l'effet de l'épaisseur des couches de ZnO:Al sur leurs morphologies (Figure I.11). Il a constaté que la forme des couches est granulée. Cependant, il y a une grande différence de la taille des grains des films déposés à différentes épaisseurs. Il a noté également que les tailles des cristallites augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur.

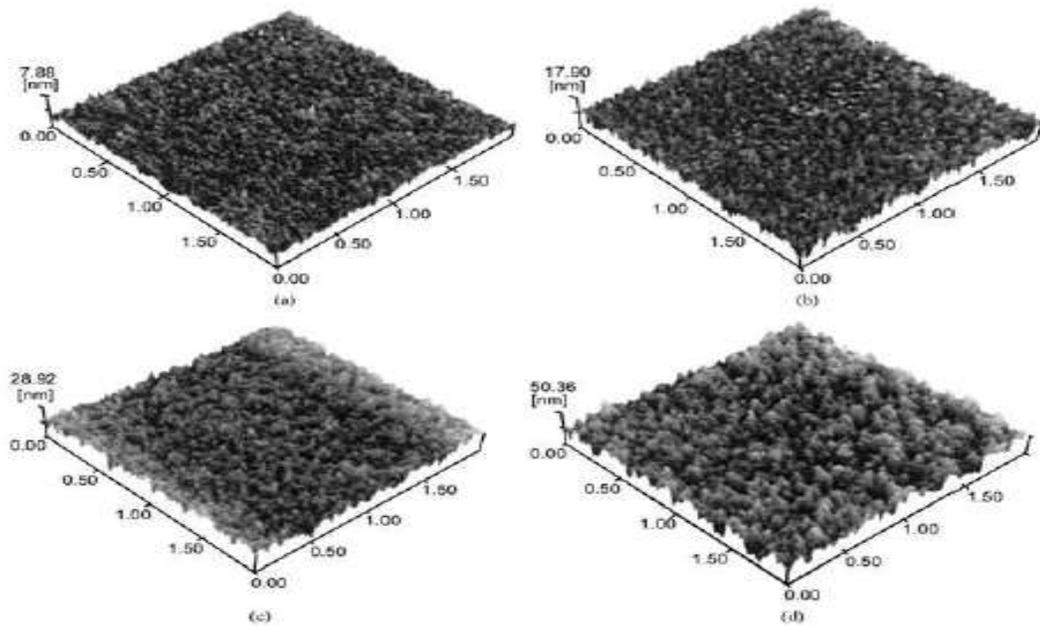


Figure. I.10. Images AFM à 3 dimensions des couches minces de ZnO avec différentes épaisseurs : (a) 65 nm, (b) 188,5 nm, (c) 280 nm et (d) 390 nm.

1.7. Notions sur des matériaux en couches minces

1.7.1. Applications de ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couches minces a des multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image. En particulier, avec le Développement des télécommunications, des investigations 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 d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits. Nanto *et al.* Montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles. D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés

électrochromes utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen *et al.* ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications. Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD. D'autres polymères, comme le polyester et le poly (éthylène-naphthalate) (PEN), revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires. [29,30].

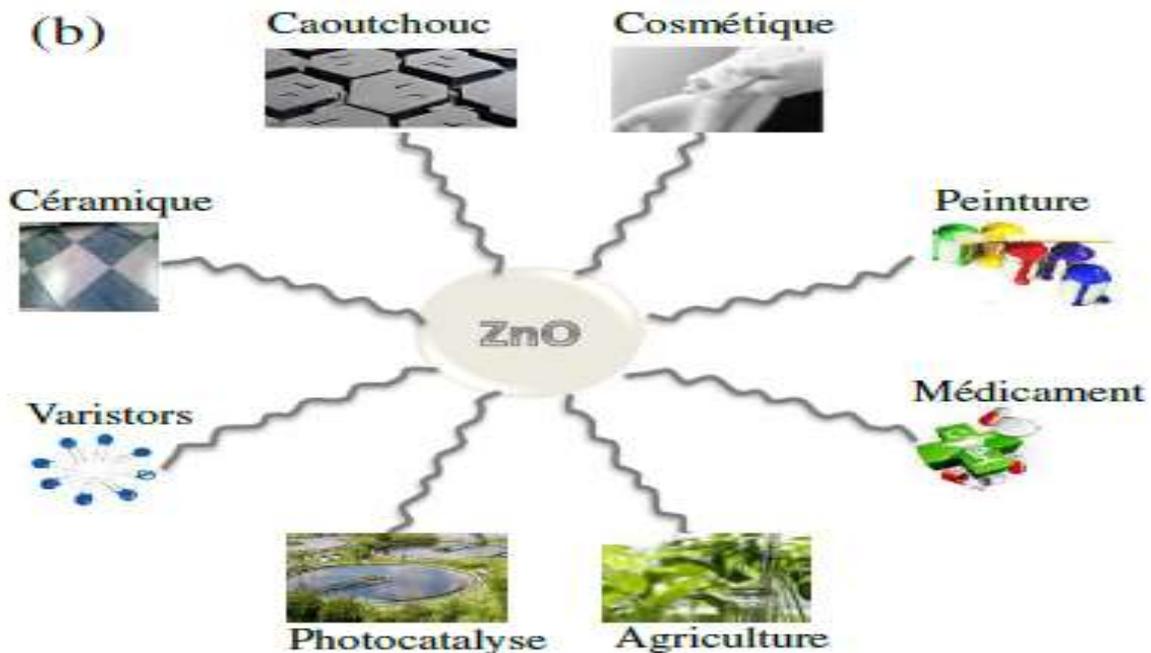


Figure. I.11 . Schématisation d'une couche mince de ZnO pour des applications diverses[29.]

Après avoir montré les nombreuses propriétés et applications de l'oxyde de zinc, nous allons maintenant décrire quelques méthodes de préparation qui permettent d'élaborer des couches minces de cet oxyde .

1.7.2. Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé 'substrat' dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du μm , ce qui confère à la couche la quasi bidimensionnalité, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [31]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [32]. L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces [33].

1.7.3. Propriétés spécifiques des couches minces

Les propriétés de la matière en couches minces peuvent être intrinsèquement différentes. Cela peut être lié à la microstructure du matériau, à des effets de surface ou d'interface ou à la géométrique même du composé (effets de taille). Les fonctions des couches minces doivent en définitif se traduire par des objectifs opérationnels bien déterminés, en lien avec des propriétés physiques. Ainsi, ces couches minces doivent répondre à certaines propriétés telles que [34].

- une ténacité élevée
- une parfaite adhésion sur le substrat ;
- une grande résistance à la formation et à la progression des fissures ;
- une dureté élevée ;
- une inertie chimique élevée ;
- une faible conductivité et diffusivité thermique ;
- une haute résistance à l'oxydation ;
- une épaisseur adéquate ;
- une fonction de barrière de diffusion.

1.8. Applications des couches minces [35]

Les couches minces trouvent plusieurs applications qui peuvent être classées en deux groupes

les Applications passives : Les couches minces sont conçues pour la passivation, la protection contre l'oxydation et l'usure de la surface, et elles sont aussi utilisées comme barrière de diffusion ainsi que pour la décoration.

les applications actives : Les couches minces sont exploitées de plus en plus fortement dans le domaine de la mécanique (revêtements protecteurs contre la corrosion et l'usure), l'optique, l'optique avancé, verre antireflet, la biotechnologie, la microélectronique interconnexion, le contact Schottky, le contact ohmique, les couches minces semi-conductrices.

1.9. Mécanisme de formation d'une couche mince

Lorsque des atomes du matériau à déposer (M) arrivent pour former une couche mince à la surface d'un substrat (S), les différents processus physiques observés sont représentés sur la figure **I.14**. Ces atomes (M) ne restent à la surface du substrat que si leur énergie de liaison (ou énergie d'adsorption) avec les atomes du substrat (pour la première couche) et avec leurs frères (pour les couches suivantes) est nettement supérieure à l'énergie moyenne d'agitation thermique du substrat. Sinon, ces atomes vont être désorbés. On a donc intérêt à rechercher le meilleur compromis entre une température de substrat basse, qui limite la ré-évaporation (désorption) du gaz déposé, et une température de substrat élevée, qui réduit le taux d'impuretés déposées, issues du gaz résiduel dans l'enceinte (molécules d'eau, CO_2 , etc.). La figure **I.15** représente schématiquement les différentes étapes de formation d'une couche mince. La figure **I.16** complémentaire montre une vue de dessus du substrat et les différentes étapes qui conduisent à l'obtention d'une couche mince. A partir des théories élaborées pour expliquer les phénomènes de nucléation et de formation d'une couche, et des observations au microscope électronique à transmission (TEM), les étapes qui conduisent à la formation d'une couche (ou film) mince peuvent être résumées comme suit :

1. Adsorption d'atomes.
2. Diffusion de surface et migration vers des sites d'intégration ou de fixation (dans ces sites l'énergie pour intégrer les adatoms est minimisée)
3. Formation de *nucléi* (premiers germes cristallins) de tailles différentes inférieures à la taille critique (ce sont les embryons).

Chapitre I Généralité sur l'oxyde de zinc

4. Formation de *nucléi* (noyaux) de taille critique (phase de nucléation); ils deviennent des agrégats ou clusters
5. Les agrégats (de taille critique) grossissent et atteignent une taille supercritique (le nombre d'atomes isolés diminue sensiblement).
6. Des îlots stables se forment et commencent à se réunir : c'est le phénomène de coalescence
7. De nouveaux atomes s'adsorbent en des points à la surface non couverts par la coalescence (nucléation secondaire).
8. De plus grands îlots sont formés (ce qui entraîne la formation de canaux et de trous)
9. Les trous et des canaux disparaissent au fur et à mesure que la nucléation secondaire a lieu et une couche continue se forme [36].

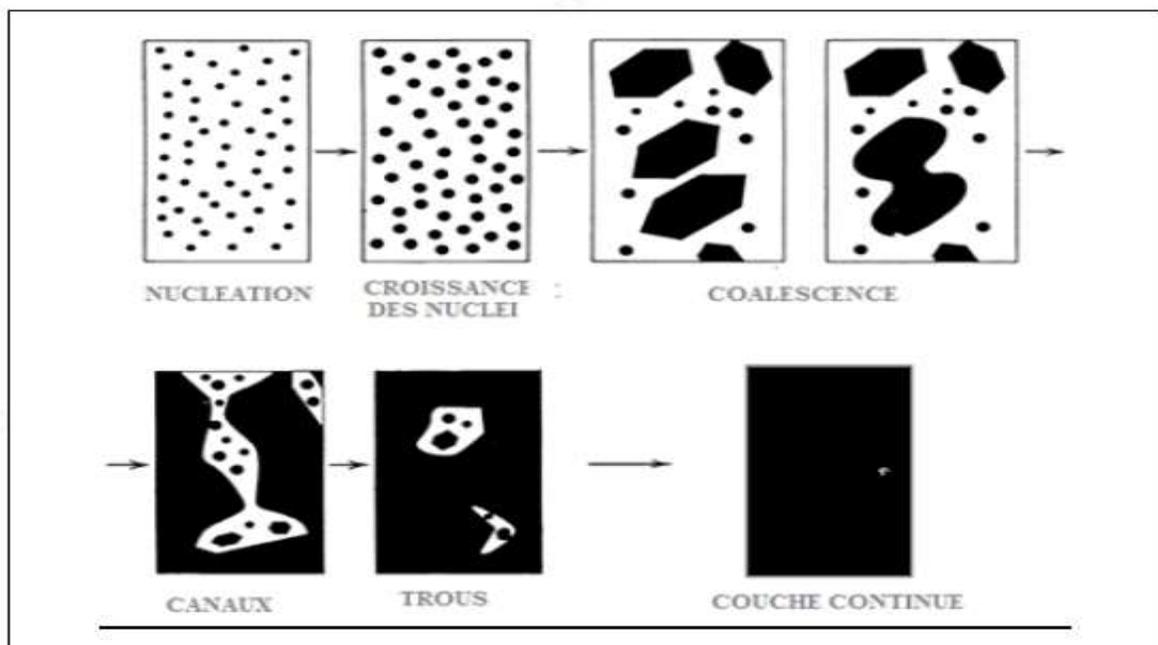


Figure I.12: Représentation schématique des étapes de formation d'une couche mince

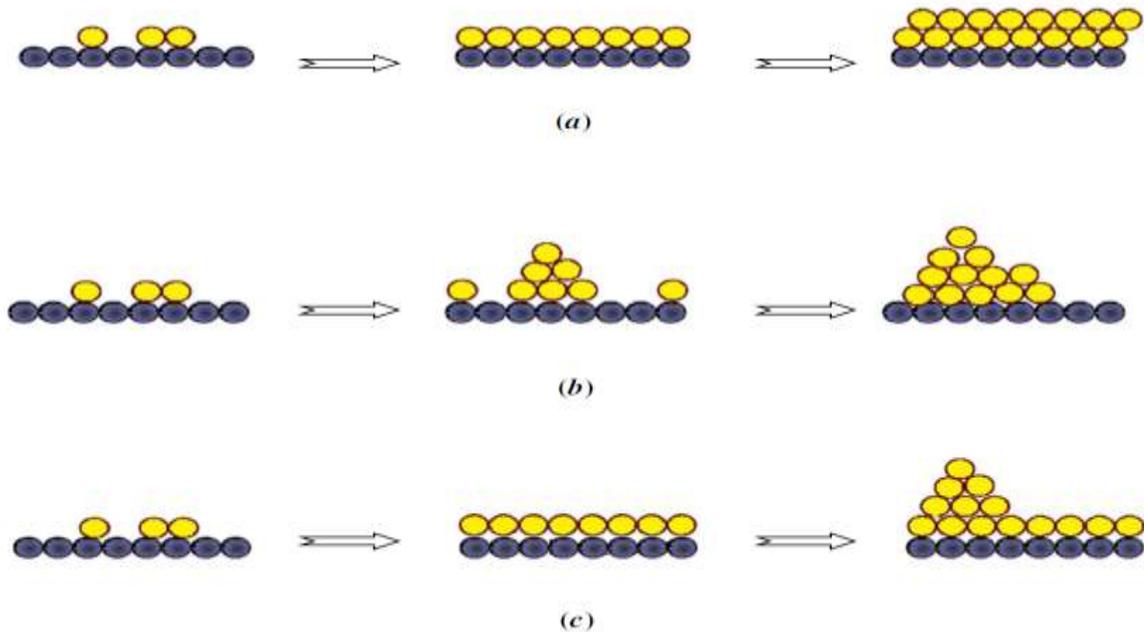


Figure I.13 : Les trois principaux modes de croissance épitaxiale. (a) mode de croissance 2D de Frank-van der Merwe, (b) mode de croissance 3D de Volmer-Weber, (c) mode de croissance mixte de Stranski-Krastanov.

I.10. Méthodes d'élaborations des couches minces de ZnO

Selon, le type du matériau utilisé comme source (solide, gaz, liquide) pour déposer une couche mince, et suivant le procédé de transport vers le substrat, on distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques, telles que la pulvérisation ou l'évaporation, et les méthodes chimiques, comme la décomposition en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition).

→ Lorsque le matériau déposé est solide, son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce dépôt peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs (pulvérisation). L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôts physiques en phase vapeur PVD (Physical Vapor Deposition).

→ Les procédés qui utilisent le matériau de base sous forme de gaz évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connus, sous le nom dépôts chimiques en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Déposition) et l'épitaxie en couches atomiques (Atomic Layer Epitaxy ALE) tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel spin-coating et dipcoating emploient des solutions comme précurseurs. Les couches minces d'oxyde de zinc, sont élaborées en utilisant des

nombreuses techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. En effet les propriétés des couches sont intensivement influencées par le type de la technique utilisée pour le dépôt. Ces dernières peuvent être des processus physiques concernant des synthèses sous vide ou chimiques en travaillant en phase liquide ou en phase vapeur. Les méthodes physiques sont en général utilisées en recherche, tandis que les méthodes chimiques sont plutôt utilisées dans le domaine de l'industrie, cela est dû à une meilleure performance (vitesse de dépôt plus élevée) et la qualité des films. Le diagramme ci-dessous montre, quelques méthodes chimiques et physiques, pour l'élaboration de couches minces de ZnO.

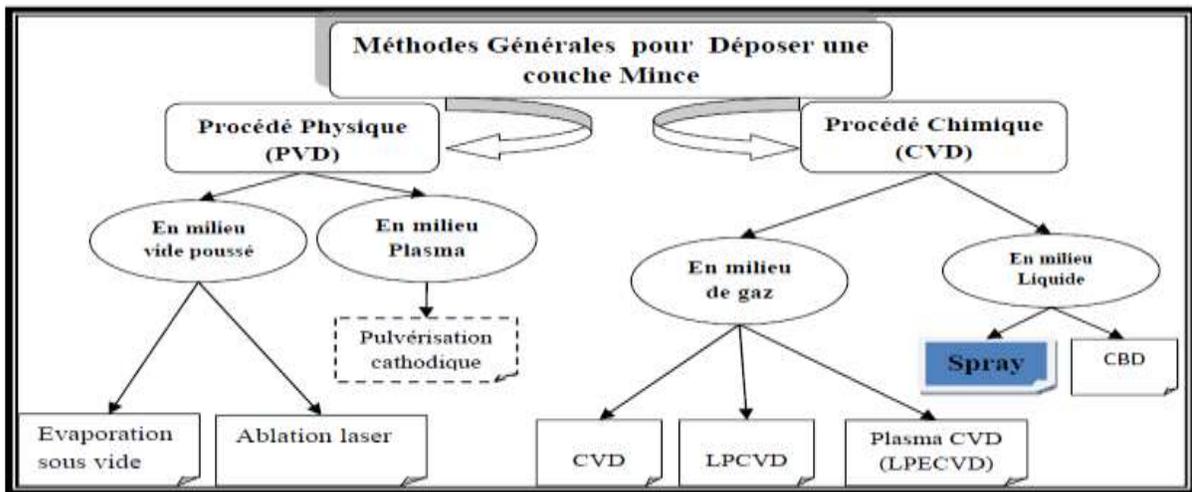


Figure I.14. Différentes méthodes d'élaboration des films.

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés par la méthode pulvérisation chimique dite «Spray Pyrolyses».

I.11.Spray pyrolyse

Dans cette technique (Figure I.18), une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. La technique de spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt de films poreux, films denses et aussi pour la production de poudre. [37 ; 38]

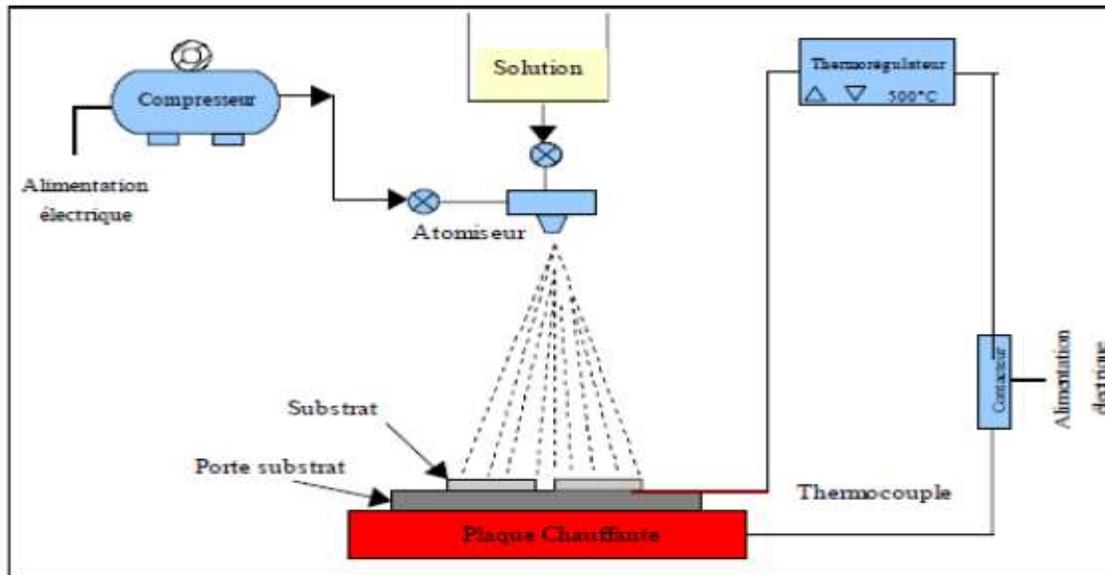


Figure .1.15. Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

I.12. Domaines d'applications

On peut considérer que l'oxyde de zinc est un des rares matériaux multifonctionnels que l'on peut trouver aujourd'hui. Les principales applications possibles de l'oxyde de zinc. Par exemple, grâce à ses propriétés optoélectroniques, l'oxyde de zinc peut être utilisé comme électrode transparente dans les cellules solaires et dans des dispositifs optoélectroniques pour la réalisation de diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Grâce à ses propriétés piézoélectriques, ZnO est utilisé dans le domaine de l'industrie électronique telle que pour la réalisation de redresseurs, de filtres et de résonateurs pour les communications radio et dans le traitement d'images.

I.13. Les propriétés de strontium

Le strontium est un élément chimique, de symbole Sr et de numéro atomique 38. Le strontium, comme le calcium, est un alcalino-terreux. Il est mou, malléable, gris-jaune. Au contact avec l'air il forme un film d'oxyde protecteur. Il s'enflamme et brûle facilement dans l'air et réagit avec l'eau.



Figure .1.16.

https://fr.wikipedia.org/wiki/Strontium#/media/Fichier:Strontium_distilled_crystals.jpg

Le strontium se trouve dans des minerais tels que la célestine SrSO_4 et le strontianite SrCO_3 . Mais il est rare d'en trouver à l'état pur [40].

Utilisation

Colorant rouge : nitrate ou chlorate dans les feux d'artifice et les fusées de détresse pour donner une teinte rouge , Il sert de fondant dans les vernis et glaçures pour céramiques, Il pourrait devenir un dopant de nouveaux catalyseurs (oxydes de pérovskite) actuellement testés pour diminuer le coût des pots catalytique en limitant l'appel au platine rare et cher, Son carbonate SrCO_3 est ajouté au verre de la dalle des tubes cathodiques couleur pour freiner les rayons X produits. En Europe de l'ouest on lui préfère le carbonate de barium , moins onéreux, Également, l'oxyde de strontium, la strontiane SrO , est utilisé pour extraire le sucre de la mélasse de betterave. L'hexaferrite de strontium est utilisé dans les moteurs des vitres électriques des voitures. Extrudé avec un polymère, il est utilisé pour fabriquer les aimants pour frigo.

I.14. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré dans un premier temps les différentes propriétés de l'oxyde de Zinc (ZnO), tel que les propriétés cristallographiques, structurales, optiques, électriques,.... Dans un second temps, nous avons fait une présentation des différentes techniques d'élaboration de l'Oxyde de Zinc en couches minces.et nous avons conclu que l'oxyde de zinc existe sous trois formes : massif, couche mince et nano poudre .Il est piézoélectrique, très conducteur, bon absorbant, catalyseur, non toxique .

Chapitre II

**Techniques de caractérisations
structurales et morphologiques**

II.1. Techniques de caractérisation

II.1.1.1. Caractérisations structurales par diffraction des Rayons X (DRX)

- **Principe de Diffraction par Rayon X (DRX)**

Principes de la DRX La diffraction des rayons X sur monocristal permet d'étudier les structures cristallines. La diffraction sur poudres est principalement utilisée pour l'identification de phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons polycristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde. Lorsque les rayons X entrent en contact avec la matière, plusieurs phénomènes peuvent se produire :[1]

- L'absorption (transformation de l'énergie absorbée en chaleur par la vibration du réseau).
- La transmission, fraction de rayons X qui n'interagit pas avec l'échantillon (utilisée en imagerie).
- La fluorescence, émission d'un rayonnement X secondaire lors de l'excitation du matériau par le rayonnement X incidents utilisés pour déterminer la composition chimique des matériaux.
- La diffusion, phénomène consistant en un changement de direction d'une particule ou en l'émission d'un Photon à la suite d'une collision avec un électron d'une orbitale atomique.).[2]

Le principe repose sur la loi de Bragg définie par la relation suivante :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

Où λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

d : représente la distance inter-réticulaire.

θ : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : correspond à l'ordre de la diffraction.

La figure II.1 illustre la diffraction des rayons X à partir d'un ensemble de plans cristallins.

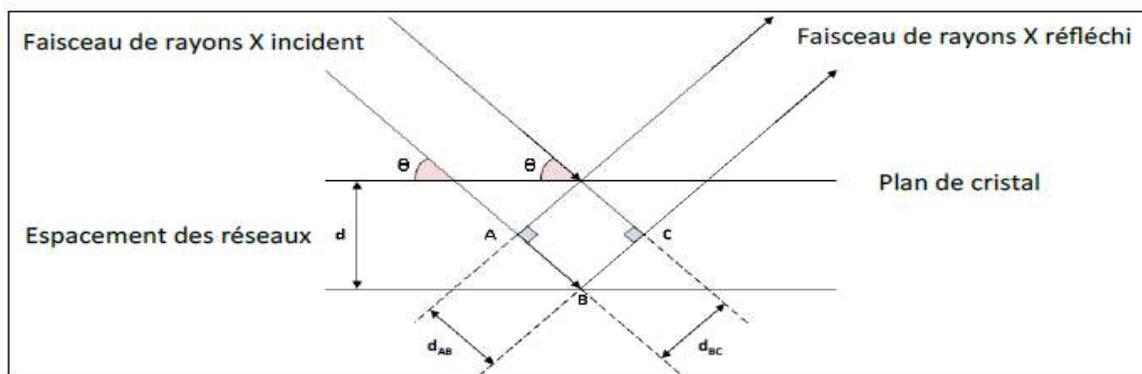


Figure II.1. Diffraction des rayons X à partir d'un ensemble de plans cristallins [3]

Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation $CuK\alpha$, ayant une longueur d'onde moyenne de 1.5406 \AA , avec une tension d'accélération de 40 KV et un courant de 40 mA.

L'enregistrement du spectre de diffraction va nous permettre l'identification du matériau étudié et la détermination des différents paramètres de maille de sa structure cristalline.

• **Détermination des paramètres de maille et la taille des cristallites :**

Dans le cas du matériau de ZnO qui se cristallise suivant une structure hexagonale wurtzite. Pour ce type de structure, la distance inter-réticulaire et les paramètres de maille a et c sont relié via les indices de Miller hkl suivant la formule (II.2).

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \left(\frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{1/2} \dots\dots\dots(II.2)$$

A partir des formules (II.1) et (II.2), nous pouvons calculer les valeurs de paramètres de mailles a et c du ZnO.

$$a = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(100)} \sqrt{3}} \dots\dots\dots(II.3)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(002)}} \dots\dots\dots(II.4)$$

La taille des cristallites peut être aussi déterminée à partir des spectres de diffraction enregistrés en utilisant la formule de Scherrer (II.5)

$$G_{cristallite} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots(II.5)$$

Où: G (nm) est la taille des cristallites du matériau, λ (nm) est la longueur d'onde du faisceau de rayon X, θ est l'angle de diffraction et (β en rad) est la largeur à mi-hauteur des pics de diffractions enregistrés.

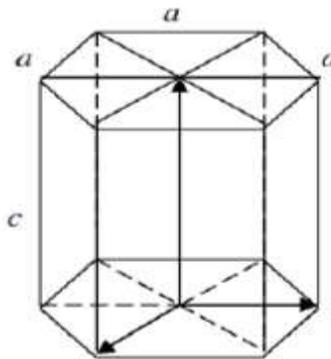


Figure II.2. Schéma de la structure hexagonale de ZnO.

II.2. Caractérisations morphologiques

II.2.1. Microscopie à force atomique (AFM) :

- **Principe :**

La technique AFM exploite l'interaction (attraction/répulsion) entre les atomes de l'apex nanométrique d'une pointe et les atomes surfaciques d'un échantillon. Elle permet d'analyser des zones allant de quelques nanomètres à quelques microns de cotés et de mesurer des forces de l'ordre du nanonewton. Le microscope à force atomique permet donc de balayer la surface d'un échantillon grâce à une pointe très fine, positionnée à l'extrémité libre d'un micro-levier flexible, pouvant se déplacer dans toutes les directions de l'espace, grâce à un tube piézoélectrique. L'analyse des flexions du micro-levier permet de déterminer l'exact parcours de la pointe, ainsi que la mesure des forces d'interactions intervenant entre elle et l'échantillon. Capable de définir la topographie de surface, l'AFM est dans ce cas assimilable à un profilomètre. La microscopie à force atomique se décline sous trois modes principaux qui sont –le mode contact .

– le mode contact intermittent ou mode Tapping .

– le mode non contact.

Les différents types de forces mesurées dépendent de la variation de la distance entre la pointe et la surface analysée. C'est la raison pour laquelle, en fonction de ces trois modes découlent différents types de mesures et ainsi différentes applications.

– Le mode contact consiste à utiliser les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface, elle est donc repoussée du fait du principe de Pauli, et le levier est dévié. La rétroaction s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation.

– Le mode Tapping, de loin le plus utilisé, consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.

- Le mode modulation de fréquence a été initialement utilisé avec en moyenne des forces attractives, avec des exemples de résolution atomique. Plus délicat à gérer, il permet contrairement au mode modulation d'amplitude de séparer directement l'effet des forces conservatives et dissipatives. Il est essentiellement utilisé sous vide. La rétroaction s'effectue soit sur la déviation de la fréquence de résonance.[4,5,6,7,]

- **Appareillage**

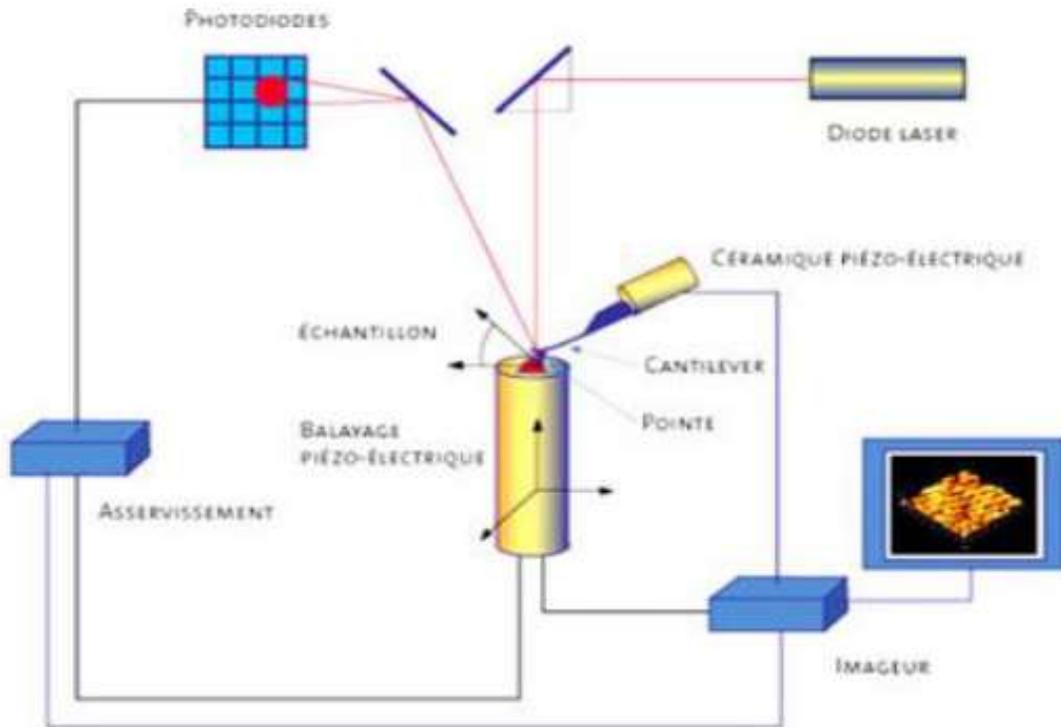


Figure II.3: Schéma simplifié du dispositif expérimental utilisé en microscopie à force atomique

II.3. Techniques de caractérisation optique :

II-3.1. Caractérisations optiques :

L'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes pour différentes applications

Dans notre étude, nous allons distinguer deux types de méthode de mesure optiques:

- La photoluminescence (PL) qui permet d'étudier les propriétés intrinsèques des matériaux semi-conducteurs.

- Les mesures par spectroscopie UV-Visible et proche Infrarouge (transmittance, absorbance,...).

Ces mesures permettent de déterminer l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, le coefficient d'extinction, le gap optique et l'énergie d'Urbach et les constantes diélectriques.

II.3.2. Transmission optique dans l'UV visible

La spectrophotométrie renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques. Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident

Chapitre II Techniques de caractérisations structurales et morphologiques

sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Les spectres d'absorption optique des échantillons investis dans le cadre de notre travail sont réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV Visible de type UV-1800 dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine allant de 190 nm à 1100 nm.[8,9]



Figure II.4 : *Image UV-Vis de type UV-1800*

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm) et dont le principe est schématisé sur la figure II.9.

Cet instrument mesure l'intensité de la lumière qui passe à travers un échantillon (couche mince sur un substrat par exemple), et la compare à l'intensité de la lumière qui passe dans un échantillon de référence (le substrat uniquement). Le spectre mesuré par l'instrument est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, donnée par la relation suivante :

$$A = \log_{10} (I_0/I_T) = -\log_{10} (T) \dots \dots \dots (II.6)$$

A : est définie comme étant l'absorbance.

T : est la transmittance $\left(T = \frac{I_T}{I_0} \right) \leq 1$

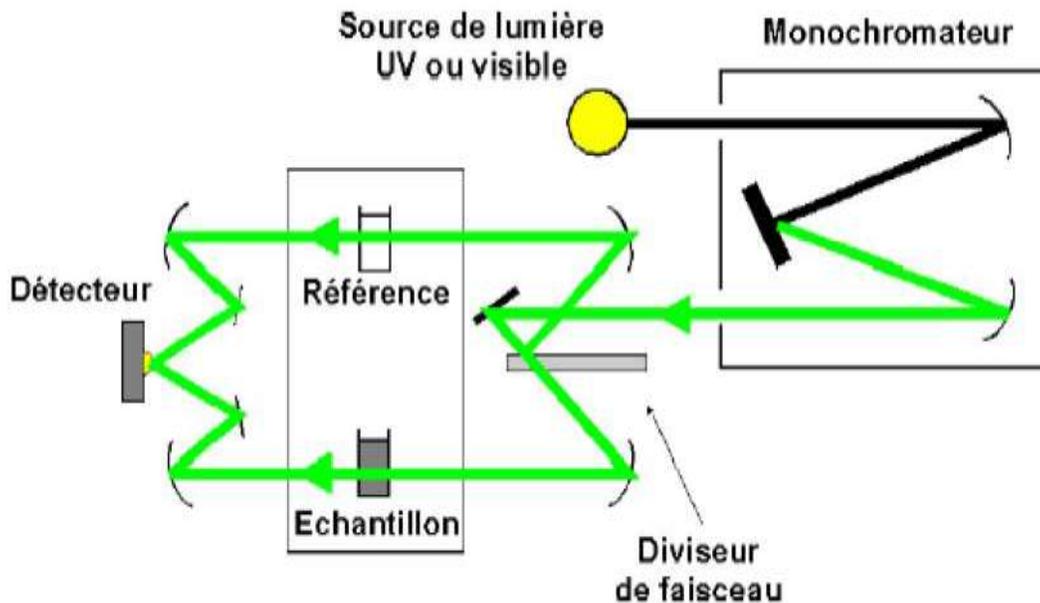


Figure II.5 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre.

II.3.3. La photoluminescence (PL)

La photoluminescence est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux semiconducteurs et les isolants. Son principe de fonctionnement est simple: on excite les électrons de la substance étudiée à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'on détecte la lumière émise par cette dernière. En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant. la photoluminescence peut servir à étudier la configuration des bandes d'énergie des solides de même que leurs niveaux d'impuretés. Dans la présente expérience, nous utiliserons la photoluminescence pour mettre en évidence les niveaux quantiques provenant de l'empilement de semiconducteurs ayant des gaps d'énergie différents. A partir de ce spectre obtenu, on peut déduire :

la taille de la bande de gap, les niveaux d'impureté, les propriétés de l'interface et de la surface, ainsi que la densité des états et les états excitoniques. On peut aussi récolter des informations

qui concernent la structure électronique, en appliquant des champs magnétiques et électriques d'une façon commandée, ou bien étudier l'effet d'une pression mécanique sur un matériau en exerçant des forces mécaniques externes par exemple. Aussi, la PL est particulièrement utile dans l'analyse des défauts et des états d'impuretés discrets.[10,11]



Figure II.6. Spectromètre photoluminescence HORIBA –He-Cd 325nm-LABMAT

Le principe de photoluminescence se décompose en trois étapes (voir figure 10):

- 1) Excitation d'une paire électron-trou par absorption d'un photon.
- 2) Relaxation des porteurs vers les extrema des bandes de conduction et de valence.
- 3) Recombinaison de la paire électron-trou et émission de lumière.

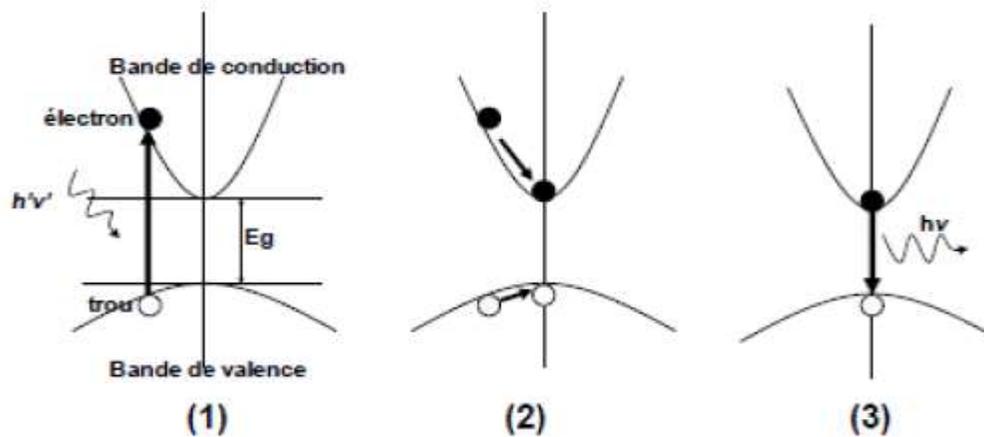


Figure II.7. Mécanisme de photoluminescence

Chapitre III

**Procédures expérimentales et
interprétations**

✓ INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à l'exposition, la discussion et l'interprétation des résultats obtenus à partir des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) pure et dope élaborées par la technique de Spray Pyrolyse. de transmittance afin de déduire la cinétique de croissance. En outre, les échantillons obtenues ont été soumis a des caractérisations structurales, optiques. La caractérisation structurale est réalisée par deux dispositifs. Le premier par diffractomètre rayons X (DRX). La caractérisation optique est achevée au moyen d'un spectromètre UV- pour mesurer la transmittance dans le domaine du visible afin, de déduire le gap optique.

Enfin l'utilisation de c'est couches a été testée dans le procédé photocatalytique.

III.1. Choix de la technique de dépôt

Comme nous avons vu dans le premier chapitre, la technique de pulvérisation chimique réactive en phase liquide dite spray pyrolyse est une méthode bien adaptée à la préparation des couches minces depuis 1963 par Chamberlin et Skarman [1].

Le choix de cette technique est dû aux raisons suivantes :

- ✓ Méthode très simple et relativement rentable (couts d'équipements peu couteux).
- ✓ Technique extrêmement facile pour la préparation de couches minces
- ✓ N'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité.
- ✓ Méthode utilisée pour déposer des films denses, poreux, production de poudres, et pour l'élaboration des dépôts multicouches.

Avantages et inconvénients de la technique

a- Avantages

Cette technique revient aux nombreux avantages quelle apporte et qui sont :

- ✓ Possibilité de déposer un large choix de matériaux;
- ✓ Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray;
- ✓ Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé;
- ✓ Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique

b- Inconvénients

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation du spray généré. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt.

Une décomposition incomplète des précurseurs peut laisser des impuretés sur la surface à cause du manque de bon contrôle de plusieurs paramètres (température, concentration, du solution de départ « précurseur », flux de gaz,.....ect).

III.2. Préparation des substrats

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propriété et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante :

il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier à l'œil que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante). Pour effectuer une étude optoélectronique des couches minces de ZnO, nous avons utilisé des substrats en verre dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de ZnO propres, pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface. Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

Afin d'augmenter l'efficacité du nettoyage de substrat de verre, un bain ultrasonique a été utilisé.

✓ procédé de nettoyage des substrats de verre:

Les substrats de verre que nous avons utilisés sont de marque Super grade Microscope Slides (5.5*2.5*1mm)

- les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- les premières impuretés vues à l'œil nu sont essuyées avec l'éthanol et du papier.
- des bains ultrasons :
 - 1 : 10 minutes dans de l'eau distillée.
 - 2 : 10 minutes dans l'acétone.
 - 3 : 10 minutes dans l'éthanol.
 - 4 : 10 minutes dans de l'eau distillée.

III.3. Méthode spray pyrolyse

La technique de dépôt spray pyrolyse fait partie des méthodes de dépôt chimique. Le dispositif de dépôt des couches minces utilisé est monté au Laboratoire des Technologies Avancées, Université de Tiaret. La technique est très simple à réaliser et est relativement efficace en termes de qualité des couches par rapport au coût de l'équipement. Elle permet d'obtenir en une seule synthèse un grand nombre d'échantillons. La méthode est utilisée pour le dépôt de films minces denses, de films poreux, et pour la production de poudres. Même des dépôts de multicouches

peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. Le spray pyrolyse a été employé pendant plusieurs décennies dans l'industrie. Une série de couches minces ZnO considérée dans cette étude a été réalisée par spray pyrolyse. Cette technique intermédiaire entre la pulvérisation pneumatique et le dépôt chimique en phase vapeur semble être très simple et relativement rentable, particulièrement en ce qui concerne le coût de l'équipement.[2] Ce dernier se compose de (figure III.1) [3] :

1. Alimentation électrique de l'atomiseur à ultrasons.
2. Transducteur piézoélectrique et sonde d'atomisation (fréquence de 45 MHz).
3. Un porte substrat chauffé (plaque chauffante + Régulateur de température).
4. Bloc de mesure de la température.
5. Chambre à compte-gouttes.
6. pompe a air qui régule le débit.
7. Flacon porte solution.



Figure III.2: *Photo prise au laboratoire - Technique Spray pyrolyse ultrasonique.*

III.3.1. Préparation des solutions

La technique spray pyrolyse est basée sur la décomposition thermique d'une solution aqueuse contenant les précurseurs de d'oxyde de zinc, Strontium.

Pour le dépôt d'oxyde de zinc pur on utilise l'acétate de zinc dihydraté ($ZnC_4H_6O_4 \cdot 2H_2O$) comme précurseur de 99% de pureté et de masse molaire

$$M = 219.5 \text{ g/mol.}$$

Pour le dopage en Strontium, on utilise le chlorure de Strontium ($Sr Cl_2 \cdot 6H_2O$). de 99% de pureté et de masse molaire $M = 266.62 \text{ g/mol.}$

Pour les solutions on prépare des solutions de concentration molaire $C = 0.3 \text{ mol/litre.}$

Pour les dopages par un dopants on a ZnO pur (0%) ; (1%) ; (3%) et (5%) de dopants (Sr).

✓ **Remarque :**

On utilise comme solvant le méthanol puisqu'il est plus volatile que l'eau et c'est un bon solvant qui garanti une bonne solubilité des dopants.

III.3.2. Calcul des masses :

Nous calculerons la masse m de l'échantillon en gramme en utilisant la relation suivante.

$$m = CVM$$

m : La masse en gramme [g].

C : Concentration molaire en mole par litre [mol/L] ou [$mol \cdot L^{-1}$].

M : Masse molaire en gramme par mole [g/mol] ou [$g \cdot mol^{-1}$].

V : Volume en litre [L].

Pour calculer la masse d'acétate de zinc on appliquera la relation $m = CVM$ avec $C = 0.3 \text{ mol/L}$ Et $V = 50 \text{ ml}$ de méthanol sachant que la masse molaire de l'acétate de zinc ($ZnC_4H_6O_4 \cdot 2H_2O$) et $M = 219.5 \text{ g/mol.}$

Donc :

$$m = 0.3 \times 50 \times 10^{-3} \times 219.5$$

$$m = 3.29 \text{ g}$$

On pose les 3.29 g d'acétate de zinc dans 100 ml de méthanol pour avoir une solution de concentration molaire de 0.3 mol/L , pour avoir une solution homogène on laisse la solution sous agitation dans l'agitateur pendant 30 minutes.

III.4. Préparation de la solution ZnO pur

On prend 50 ml de méthanol et on pèse avec une balance de précision 3.29 g d'acétates de zinc.

Puis on mettre le sous agitation pendant 60 min avec une température de $50^\circ C$

Pour calculer le dosage, on utilisera la relation suivante :

$$n = \frac{m}{M}$$

n : Nombre de moles [mol]

m : La masse en gramme [g].

M : Masse molaire en gramme par mole [g/mol] ou [$g \cdot mol^{-1}$].

III.4.1- Préparation des solutions pour le dopage du ZnO par le dopant Sr (1,3,5%)

Par exemple pour un dosage de 1%

$$\text{Dopage \%} = \frac{n_{Sr}}{n_{Zn}} = 0.01$$

$$\Rightarrow n_{Sr} = n_{Zn} * 0.01$$

$$\Rightarrow \frac{m_{Sr}}{M_{Sr}} = \frac{m_{Zn}}{M_{Zn}} * 0.01$$

$$\text{Donc : } m_{Sr} = \frac{M_{Sr} \cdot m_{Zn}}{M_{Zn}} \dots D\%$$

n_{Sr} : Nombre de mole de chlorure de strontium.

n_{Zn} : Nombre de mole de chlorure de l'acétate de Zinc

La température de dépôt est à 350°C,

III.5. Résultats des mesures de diffraction des rayons X

L'identification des pics dans les spectres de diffraction des rayons X (XRD) obtenus pour les séries d'échantillons a été faite en utilisant les fiches internationales JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). [5].

✓ Remarque :

JCPDS : Le Powder diffraction file (PDF, littéralement fichier de diffraction de poudre) est une base de données regroupant des phases (produits chimiques artificiels ou naturels cristallisés), et permettant le dépouillement des diagrammes de diffraction de rayons X.

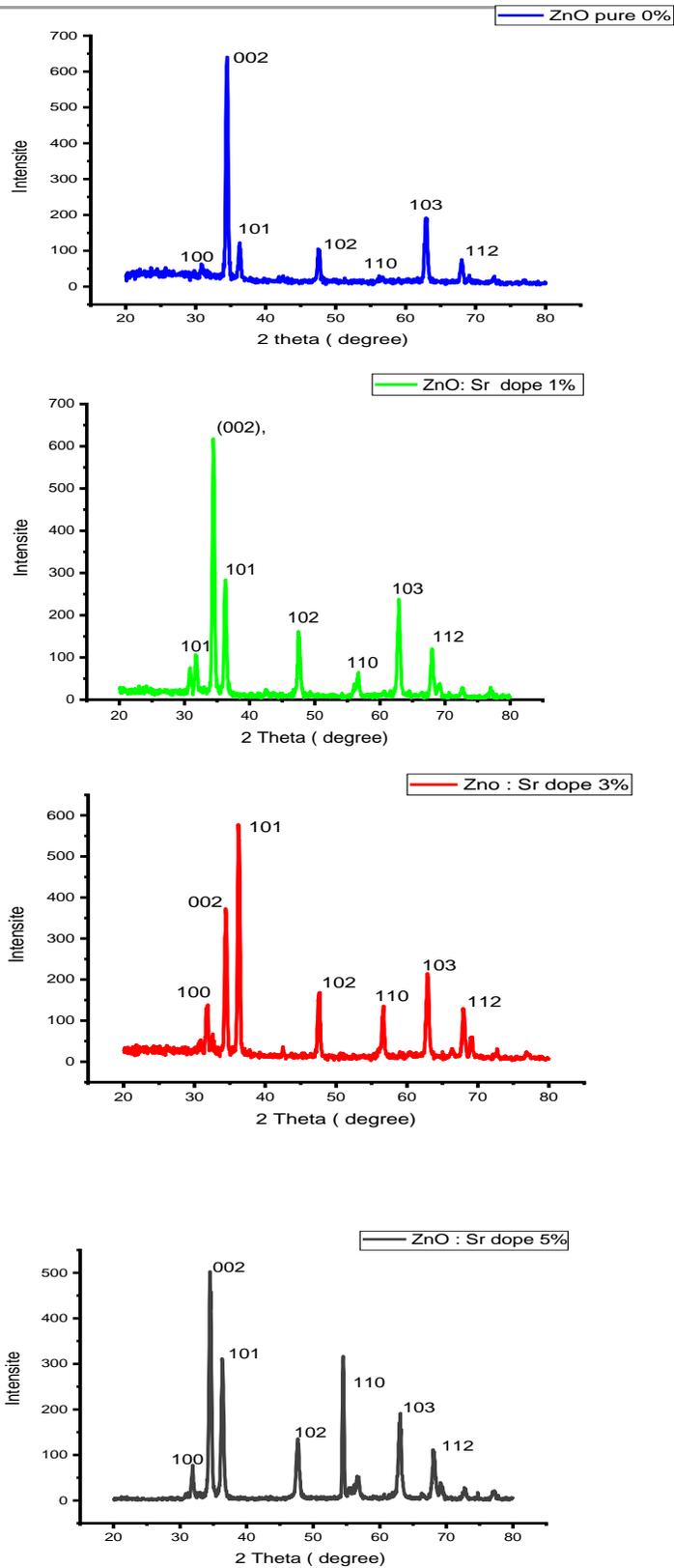


Figure III.3: Spectres de diffraction des rayons X (2θ) des couches minces ZnO : Sr

Ces spectres montrent que toutes les couches minces ZnO pure, ZnO : Sr dope 1%, 3% et 5% élaborées présentaient une structure hexagonale de type Wurtzite. [6, 7]

Tous les films élaborés présentent une structure cristalline et une orientation préférentielle dans la direction du plan (002) suivant l'axe c, perpendiculaire à la surface du substrat. Ce pic très intense a été observé très proche à l'angle de diffraction $2\theta=34.45^\circ$. le pic relatif à l'orientation (002) est le plus intense puis diminue progressivement, avec le dopage,

A titre comparatif nous avons présentés les quatre spectres de DRX sur les figures (III.3.a, b,c,d)) Sur l'ensemble des films, nous n'avons pas observé une orientation préférentielle, mais plutôt les directions: (002), (100) (101) (102) (101) (103) et (112) avec des intensités variables avec l'augmentation du dopage l'intensité diminue.

- ✓ Notons qu'à fort pourcentage de dopage (5%) des pics relatifs sont devenus plus intenses (110) , (103) et (112).
- ✓ Puis on remarque que pour le 3% le pic (002) diminue clairement, de même pour (110) et le pic (101) augmente.
- ✓ Pour le 1% les pics (100), (110), (102), (110) et du (112) ont presque augmenté par rapport aux pics des ZnO pur.

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. [8]

A faible taux de dopage, on remarque qu'en plus de la direction normale (002), il y'a émergence des pics (100) et (101) qui correspondent à une croissance parallèle à la surface de substrat. *H. Abdelkade et al* [9] explique que la concentration élevée du dopage favorise une croissance, selon (002), normale à la surface du substrat,

le décalage vers des angles plus petits a été causé par le plus grand rayon des ions Sr^{+2} par rapport aux ions Zn^{+2} [23,24, 25] lors du dopage d'un élément d'un grand rayon ionique le paramètre du réseau hôte et le volume de la cellule unitaire augmentent comme déterminé par le mouvement de XRD.

Pour le décalage aux angles les plus petits, *yousfi et al* [23,26] ont montré que le Sr était substitué à la place du Zn dans le réseau cristallin ZnO. *li et al* [23,24] ont préparé des échantillons à l'aide d'une méthode de synthèse hydrothermale micro-ondes a observé le même résultat.

III.5.1. Paramètre de maille

La distance inter-réticulaire d_{hkl} est liée aux paramètres de maille ainsi qu'aux indices de Miller par la relation suivante [9, 10].

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

Selon la loi de Bragg, on a :

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

Au premier ordre d'approximation ($n = 1$) :

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

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{a}{c} \right)^2 (h^2 + l^2 + hk)} \dots\dots\dots (III.4)$$

$$a = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(100)} \sqrt{3}} \dots\dots\dots (III.5)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(002)}} \dots\dots\dots (III.6)$$

où λ correspond à la longueur d'onde de la radiation utilisée ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) et θ à la position angulaire des pics de diffraction (100) et (002) pour a et c respectivement [11]. En plus de c et d_{hkl} , on peut déterminer à partir du pic (002), la taille des cristallites D_c .

✓ **Exemple de calcul du paramètre de maille**

✓ **ZnO pure (0%) :**

✓ **Pour le plan (100) :**

$$2\theta = 30.80^\circ \Rightarrow \theta = 15.4^\circ$$

$$a = \frac{1.5406}{\sin 15.4 \sqrt{3}} = 3.34 \text{ \AA}$$

✓ **Pour le plan (002):**

$$2\theta = 34.49^\circ \Rightarrow \theta = 17.25^\circ$$

$$c = \frac{1.5406}{\sin 17.25} = 5.19 \text{ \AA}$$

III.5.2. Taille de cristallites D_c

L'étude par diffraction des rayons X permet la mesure des paramètres de maille et la taille des cristallites dans les structures poly-cristallines. La taille des cristallites des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres de diffraction en utilisant la relation de Scherrer [12] basée sur l'élargissement des pics de diffraction dû à la taille des cristallites:

$$D_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}}$$

où D_c (nm) est le diamètre moyen des cristallites, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X, θ est l'angle de diffraction et β la largeur à mi-hauteur exprimée en radian, k coefficient de correction égale à 0.9.

$$D_c = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}}$$

✓ **Exemple de calcul de la taille d'une particule**

On prend le plus grand pic comme un exemple pour calculer la taille des particules. La largeur à mi-hauteur et la position du pic sont estimées en utilisant le logiciel 'Origin 2019 [13] on a :

$$2\theta = x_c = 30.80^\circ \Rightarrow \theta = \frac{x_c}{2} = \frac{30.8^\circ}{2} = 15.4^\circ \Rightarrow$$

$$\theta = 0.3031 \text{ (rad)}$$

$$\beta = FWHM = 0.3357^\circ \text{ (deg)} \Rightarrow$$

$$\beta = 0.0058 \text{ (rad)}$$

$$\lambda = 1.5406 \text{ \AA} = 0.15406 \text{ nm}$$

$$k = 0.9$$

$$D_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}}$$

Donc :

$$:D_c = \frac{0.9 * 0.15406}{0.0058 \cos 0.3031} = 24.31 \text{ nm}$$

Alors la taille de particule en utilisant l'équation de Scherrer est égale à **24.31** (nm). A. Ouhaibi et al.[22] a observé le même résultat.

Echantion ZnO%	Position du pic (002)	Position du pic (100)	Paramètres (a Å °)	Paramètres (c Å °)	FWHM (rad)	Taille de grain (nm)
0%	34.51	30.80	$a = 3.34$	$c = 5.19$	0.0058	24.31
1 %	34.5	31.7	$a = 3.26$	$c = 5.31$	0.0067	21
3 %	33.5	31.4	$a = 3.29$	$c = 5.34$	0.0062	22.72
5 %	33.3	31.9	$a = 3.34$	$c = 5.37$	0.0068	20.68

Tableau : III.1 : Les paramètres cristallographiques des films minces ZO :Sr élaborés sur substrat de verre à différents concentrations.

III.5.3. Calcule de la taille moyenne

$$D_{\text{moy}} = (24.31 + 21 + 22.72 + 20.68) / 4 = 22.17 \text{ (nm)}$$

✓ **Remarque** $10^{-8} \text{ (m)} \leq 22.17 \text{ (nm)} \leq 10^{-7} \text{ (m)}$

On déduit que les particules synthétisées sont des nanoparticules.

III.6. Caractérisations optiques

III.6.1. Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible- IR

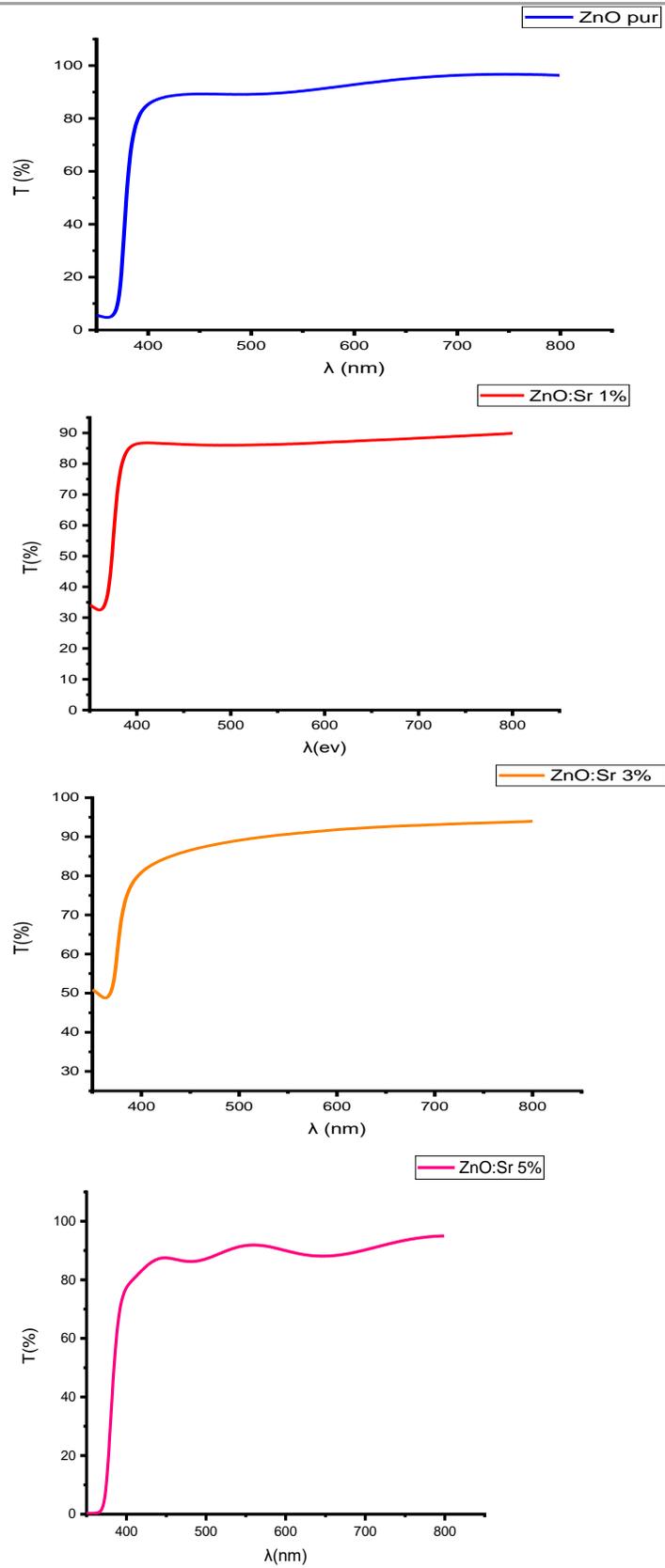


Figure III.4: Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO : Sr

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-Visible. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre précédent, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique.

Nous avons regroupé sur les figures (III.4,(a,b,c et d) les spectres de transmission optique des films ZnO élaborés avec différents taux de dopage en Sr.

Les mesures ont été effectuées dans le domaine UV-visible, correspondant à la gamme de longueurs d'ondes: 350 - 800 nm. Comme on peut le voir sur les figures (III.4,(a,b,c et d) la présence d'une région de forte transparence située entre 400 et 800nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 85 à 97% dans le visible avec une valeur maximale obtenue à 0 % ZnO. Dans cette gamme de longueur d'onde, on observe des franges d'interférences dans le cas des films élaborés avec un dopage de 5%. Ce résultat indique que les films préparés avec ces conditions sont homogènes et de surfaces lisses. [14]Une région caractérisée par une forte absorption située à $\lambda < 400$ nm. Cette absorption est due à la transition électronique inter-bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films. [15]

III.6.2. Calcul du coefficient d'absorption

Nous avons utilisé la loi de Bouguer-Lambert-Beer pour déterminer le coefficient d'absorption du matériau [16]:

$$T = \exp(-\alpha t)$$

peut être écrit comme suit:

$$\alpha (cm^{-1}) = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{100}{T\%}\right)$$

Avec α : le coefficient d'absorption, t: l'épaisseur de la couche, T: la transmittance du film.

III.6.3. Calcul de gap optique

Pour déterminer les valeurs du gap d'un matériau semi-conducteur, plusieurs approches sont possibles, selon qu'il se présente sous forme d'une couche mince. Souvent, le spectre d'absorption de l'échantillon est enregistré en mode transmission. Le gap optique est déterminé en appliquant le modèle de Tauc dans la région de la haute absorption [17] :

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n$$

$h\nu$ est l'énergie photonique, E_g est le gap optique, et B est une constante. Pour un matériau à gap direct $n=1/2$ ou $2/3$ et la première valeur ($1/2$) a été trouvée la mieux appropriée pour les couches minces de ZnO vu qu'elle donne la meilleure courbe linéaire à la région du bord d'absorption maximale (bande-edge). Le gap optique est déduit de la courbe de carré du produit du coefficient d'absorption et de l'énergie photonique ($h\nu$) en fonction de l'énergie du photon $h\nu$ en extrapolant la courbe à l'axe des énergies [17].

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon

$$E = h\nu$$

$$\text{(sachant que : } h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{(\lambda \text{ \AA})})$$

et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu' à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g , (**Figure II.14**).

Pour estimer l'énergie de la bande interdite E_g dans le domaine de forte absorption ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$), nous avons utilisé la loi de Tauc [17]:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$$

Où B est une constant, E_g est gap optique, ν est l'énergie d'un photon.

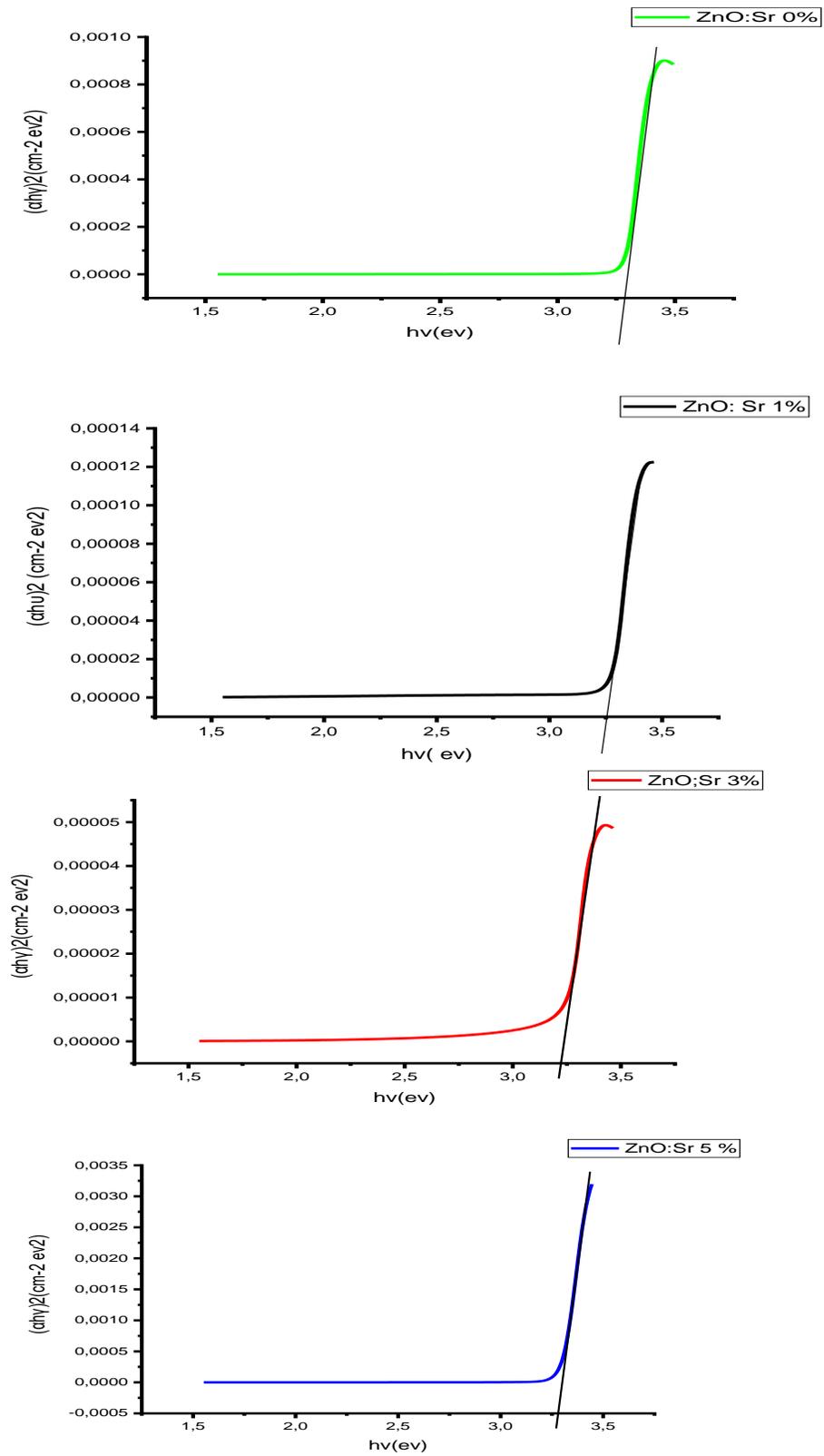


Figure III.5. Courbe $(ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour des films ZnO : Sr

ZnO : Sr (%)	Eg (ev)
0 %	3.29
1 %	3.25
3%	3.22
5 %	3.28

Tableau : III.2 : *L'énergie de gap des couches minces ZnO : Sr déposées à différentes concentrations*

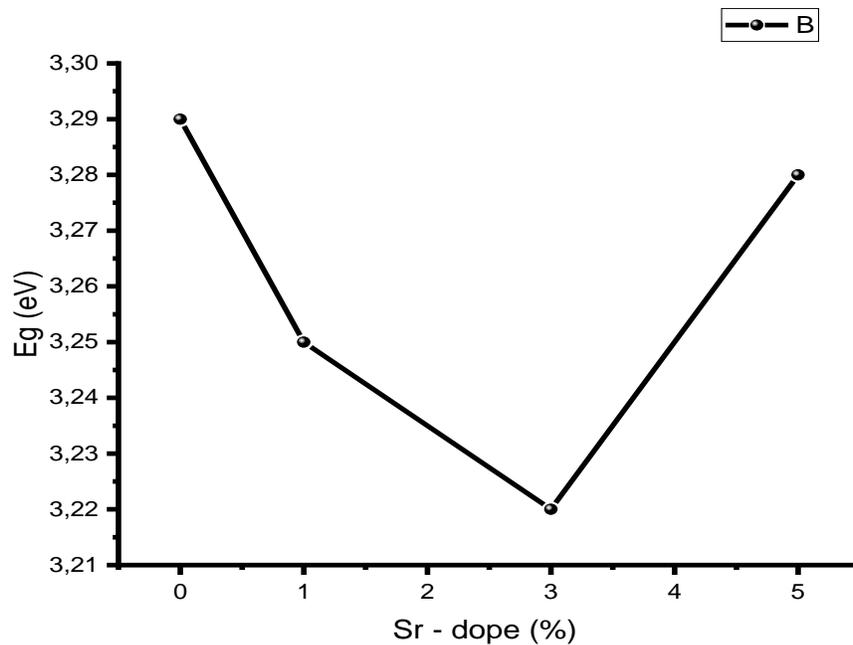


Figure III.6. *L'évolution du gap optique de nos films en fonction de dopage*

A partir de la région de chute de la transmittance (~ 400 nm), nous avons déduit le gap optique de nos films. Ce dernier est estimé à partir de l'intersection de la courbe donnant $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ avec l'axe des abscisses [18,19].

Les exemples sont donnés pour le film de ZnO non dopé et pour le 1% , 3% et 5% . Film de ZnO dopé au Sr. Les valeurs d'intervalle déterminées pour les films de ZnO vierges et dopés au Sr

sont répertoriées dans le tableau III.2. Comme le montre la figure III.6, l'intervalle de bande de ZnO diminue de 3,29 à 3,22 eV pour 0 à 2% de dopage Sr et il augmente rapidement jusqu'à 3,28 eV lorsque le dopage Sr atteint 5%. Par exemple, et se stabilise à 3,28 eV. A. Ouhaibi et al. [22] explique Ce comportement à 3 % de dopage au Sr peut être attribué à la modification des défauts de structure provoqués par la présence de Sr^{2b} dans la matrice de ZnO. la substitution de Sr^{2b} pour Zn^{2b} crée des défauts non linéaires dus à la différence de taille atomique et réduit les lacunes en oxygène. Ces valeurs du gap optique sont comparables à celles trouvées par (d'autres recherches). A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed [20] et qui varient entre 3,31 eV et 3,21 eV. A montre que Cette diminution du gap avec le taux de dopage est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté (dopage) et à l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes de dopant car ces derniers, représentent les principaux donneurs natifs dans les films ZnO [20].

III.7. Application Photocatalyse

Dans le monde d'aujourd'hui, les problèmes environnementaux sont nombreux. L'un d'eux est la pollution de l'eau est de plus en plus contaminée avec l'augmentation du nombre de produits chimiques industriels Celles-ci les polluants constituent une menace croissante pour notre santé et notre écosystème où l'élimination de ces composés toxiques est le plus grand défi pour l'humanité. [27] Beaucoup de pollué l'eau sort des industries qui contiennent des colorants [22,]. Les photocatalyseurs semi-conducteurs tels que TiO_2 [21,29,30], SnO_2 [21,31] et ZnO [21,32,33] jouent un rôle majeur dans la purification de l'eau en raison de leur large bande interdite d'environ 3,2 eV, ZnO (semi-conducteur de type n) sont préférées aux autres oxydes métalliques semi-conducteurs simplement parce que de son excellente mobilité électronique et de 3,37 eV d'énergie de bande interdite. Ici, nous avons utilisé le strontium comme élément dopant. La sélection d'un élément dopant ayant un plus grand rayon par rapport au Zn^{2+} provoque des défauts de réseau majeurs dus à indemnisation des charges. La différence de rayon ionique entre Sr^{2+} (2,45 Å) et Zn^{2+} (0,74 Å) B Kumar et al [28] influence le caractéristiques optiques du ZnO. Le dopage au strontium a pour rôle de diminuer la bande interdite énergétique et le trou électronique recombinaison des nanoparticules de ZnO pur. À mesure que le pourcentage de dopage au strontium augmente, l'énergie la bande interdite des nanoparticules de ZnO est progressivement réduite.

nous avons étudié l'activité photocatalytique d'un film mince de ZnO dope Sr déposé sur toute la paroi interne du tube de verre. La technique de pyrolyse par pulvérisation est le meilleur choix pour déposer des couches minces sur ce type de substrat par rapport aux autres méthodes de dépôt.

✓ **Polluant étudié**

Le polluant étudié est un colorant textile appelé Bleu de Méthylène ou Chlorure de Méthylthioninium. La solution est préparée en dissolvant la quantité requise de ce colorant dans l'eau distillée. Les caractéristiques et la structure chimique de ce colorant sont données dans ce tableau.

Tableau 3 : *Caractéristiques et structure chimique du colorant textile*

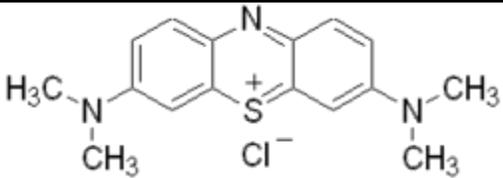
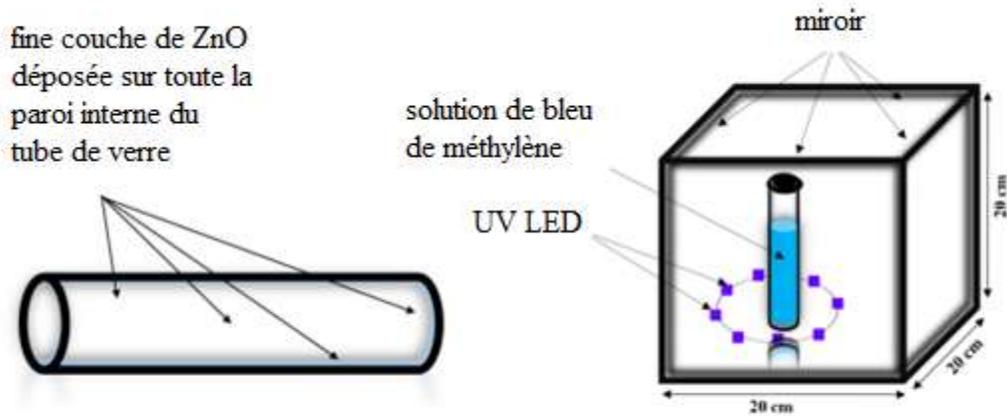
structure		
nom	chlorure de bis- (diméthylamino) - 3, 7 phenazathionium	
Apparence	<u>cristaux</u> bleu foncé	
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	
Masse molaire	319, 852 ± 0, 022 g·mol ⁻¹	
	C 60, 08 %, H 5, 67 %, Cl 11, 08 %, N 13, 14 %, S 10, 03 %,	
T° fusion	décomposition à ≈180 °C	
Solubilité	50 g·l ⁻¹ eau	à 20 °C
	10 g·l ⁻¹ éthanol à 20 °C	

Figure III.7 : *illustration schématique de l'utilisateur du système pour la dégradation photocatalytique [45]*



Cette étude fournit un nouveau prototype pour la dégradation des composés organiques toxiques. Des couches minces d'oxyde de zinc dopé au Strontium préparés à partir de la solution d'acétate de zinc ont été déposée sur la paroi intérieure des tubes de verres par la technique spray pyrolyse ultrasonique et les lampes à LED UV (42 Watt) ont été utilisées pour l'application photo catalytique, en a pris plusieurs échantillons de MB ou en les a mis décrit dans la figure III.7 si-dessus. Après nous affichons les tubes sur le spectrophotomètre UV-Visible avec un tube témoin qui nous donne les résultats indiqués dans la figure III.8.

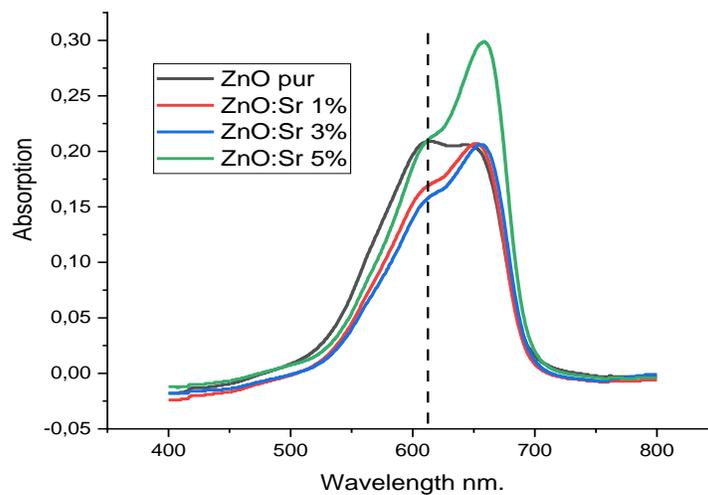


Figure III.8. Les spectres d'absorption dans le domaine UV-visible du bleu méthylène.

Le degré de dégradation photocatalytique de la solution aqueuse de MB sur différent taux de dopage par le Sr de ZnO a diminué dans l'ordre suivant: ZnO:Sr 5%, ZnO pur, ZnO:Sr 1% ZnO:Sr 3%.

La teneur en colorant résiduel a été déterminée par l'efficacité de dégradation définie comme :

$$x = \left[\frac{A_0 - A}{A_0} \right] * 100\%$$

Où A et A_0 sont la valeur du pic d'absorption réel et initial à 611 nm, respectivement.

La figure III.9. suivante illustre le pourcentage de dégradation du bleu méthylène en fonction du taux du dopage.

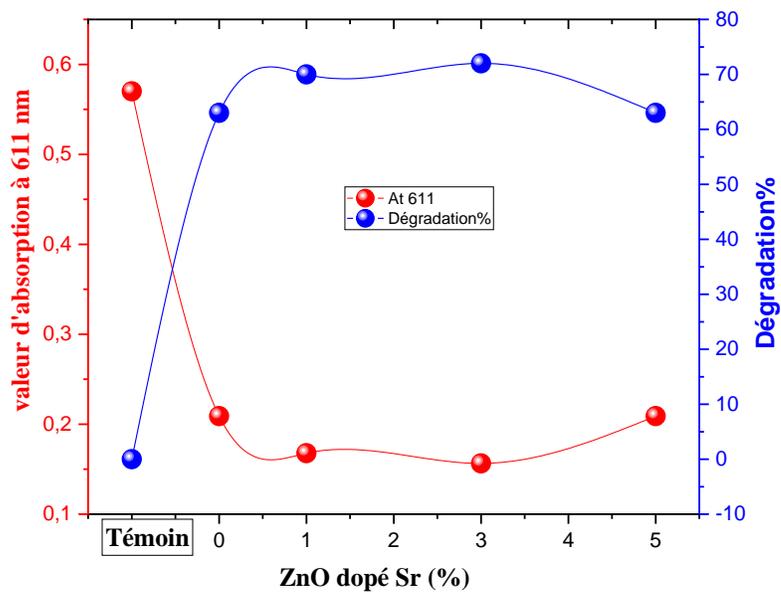


Figure III.9 : pourcentage de dégradation Vs taux du dopage de ZnO par Sr

L'amélioration de l'activité photocatalytique peut être expliquée par l'effet de la particule forme, taille des cristallites, bande interdite optique, concentration en oxygène les postes vacants et la surface spécifique. La forme des particules, cristallite taille des couches minces de ZnO dopées au Sr pour les 4 taux de dopage étaient assez similaires pour notre cas. La seule différence est la valeur du gap optique calculé dans la partie précédente.

Après deux heures d'irradiation par des rayonnements ultraviolets, l'échantillon de ZnO:Sr 3% avec une dégradation de 73% a montré la meilleure activité photo-catalytique par rapport aux autres échantillons de ZnO et le même pourcentage de dégradation pour les deux échantillons ZnO pur et ZnO:Sr 5%. Ces deux phénomènes ont été observés aussi (Février 2021) par M. Yarahmadi et al [35] où ils ont obtenu une meilleure activité photo-catalytique pour un taux de dopage de 3% et le même pourcentage de dégradation pour les échantillons ZnO pur et ZnO:Sr 5%. Pour notre étude, il faut noter que les UV-LED utilisés ont une longueur d'onde de l'ordre de 376 nm et les valeurs du gap optique calculé précédemment sont :

ZnO pur	ZnO :Sr 1%	ZnO :Sr 3%	ZnO :Sr 5%
$E_g=3,29 \text{ eV} \approx 376 \text{ nm}$	$E_g=3,25 \text{ eV} \approx 381 \text{ nm}$	$E_g=3,22 \text{ eV} \approx 385 \text{ nm}$	$E_g=3,28 \text{ eV} \approx 378 \text{ nm}$

Selon Li et al [36] une activité photocatalytique supérieure pourrait être due à une recombinaison plus élevée de paires électrons-trous dans l'échantillon. D'autres chercheurs [37,38] ont mentionnés que si la surface spécifique est plus élevée, davantage de molécules peuvent être adsorbées sur la surface du semi-conducteur pour une réaction photocatalytique et même pour le fractionnement de l'eau [37,38].

Lorsque les nanocristaux de ZnO sont irradiés par les rayons UV, avec une énergie photonique $h\nu$, les électrons peuvent être excités du maximum de la bande de valence vers le minimum de la bande de conduction, comme indiqué sur la figure III.9.

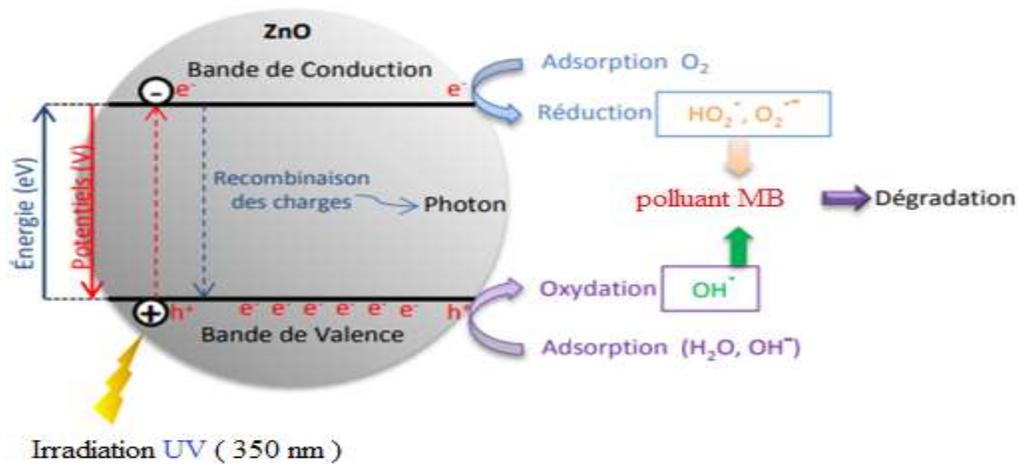


Figure III.10. : Représentation de l'activité photo catalytique du bleu de méthylène.

Le déplacement des électrons (e^-_{CB}) laissant simultanément le même nombre de trous (h^+_{VB}) dans la bande de valence (équation (1)) [39] créant dans le matériau une paire d'électrons trous. Ce dernier sera à l'origine de réactions de composés organiques adsorbés à la surface du ZnO et générant des radicaux hydroxyles (OH^\bullet) [40].

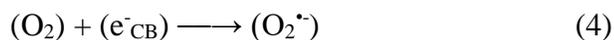


La réaction des trous de bande de valence avec les groupes (OH^-) de surface de ZnO ou (H_2O) adsorbés est la principale voie de formation de (OH^\bullet), comme indiqué dans l'Equation (2) et Equation (3)



Il faut noter que les radicaux (OH^\bullet) ne sont formés seulement par les trous de la bande de valence (VB), mais également par (H_2O_2) avec la création du groupe ($O_2^{\bullet-}$).

L'oxygène peut agir en tant qu'accepteur d'électrons en les piégeant (e^-_{CB}) pour former un superoxyde ($O_2^{\bullet-}$), Equation (4) :

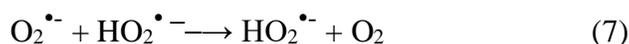


L'ion du superoxydes ($O_2^{\bullet-}$) formera le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par l'équation (5, 6) :



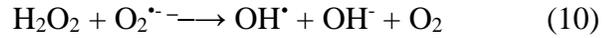
L'ion du superoxyde ($O_2^{\bullet-}$) formera aussi le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par l'Equation

(7, 8) :

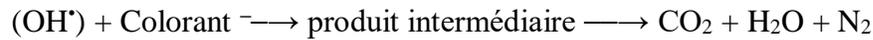


Les radicaux (OH^\bullet) sont formés par (H_2O_2) équations (9, 10) :





Enfin, ces radicaux (OH^{\cdot}) réagissent avec la matière organique présente dans les colorants, ce qui ne donne aucun sous-produit toxique tel que (CO_2) (H_2O) et (N_2) :



III.7.1. Conclusions

Le dopage de différents pourcentages molaires de Sr (pure, 1%,3% et 5%) dans des nanoparticules de ZnO déposé sur la paroi interne du tube de verre a été réalisé par la méthode de pyrolyse par pulvérisation par ultrasons est le meilleur choix pour déposer des couches minces sur ce type de substrat par rapport aux autres méthodes de dépôt Sous l'irradiation de la lumière UV. Les résultats de l'analyse de phase ont montré que l'élément Sr entrainé dans le réseau de ZnO et qu'avec l'augmentation du pourcentage de dopage en Sr, la taille des cristallites et le paramètre de réseau étaient agrandis. Les résultats du test de dégradation du colorant MB l'échantillon de ZnO:Sr 3% avec une dégradation de 73% a montré la meilleure activité photo-catalytique par rapport aux autres échantillons de ZnO et le même pourcentage de dégradation pour les deux échantillons ZnO pur et ZnO:Sr 5%.. M. Bousmaha, et al. [27] montré que la dégradation du colorant l'efficacité peut atteindre 100% après 240 min en raison des défauts de surface confirmés par la spectroscopie PL. Les électrons peuvent être piégés par défauts dans le film de ZnO conduisant à une plus faible recombinaison de paires électron-trou, puis a augmenté l'activité photocatalytique. peut être une solution alternative peu coûteuse et respectueuse de l'environnement pour le traitement des eaux usées. B Kumar et al [28] la photocatalyse augmente et se déplace vers la lumière visible en raison de l'énergie de la bande interdite et du trou d'électrons plus faibles , c'est-à-dire la dégradation augmente avec le pourcentage de dopage.

III.8. CONCLUSION GENERALE

Des nanoparticules de ZnO et de ZnO dopées au Sr ont été synthétisées avec succès via une simple technique (la méthode de pyrolyse par pulvérisation par ultrasons) . Les effets du Sr avec de ZnO pour évaluer son activité photocatalytique pour la dégradation du bleu de méthylène (MB) ainsi que la structurelles, et optiques et ont été étudiées. Les résultats XRD ont confirmé que les échantillons préparés se trouvaient dans la région à l'échelle nanométrique ayant une structure wurtzite hexagonale orientée (002) préférée de ZnO a été confirmée pour tous les échantillons étudiés. les paramètres physiques tels que la taille des cristaux se sont avérés diminuer avec l'ajout de Sr contenu dans la matrice ZnO. on constate que l'énergie de la bande interdite (E_g) diminue (3,29 - 3,22 eV) avec une augmentation du dopant Sr (5%). Évaluation cinétique du mécanisme photocatalytique sur Le colorant bleu de méthylène a prononcé que le taux de dégradation a augmenté avec un échantillon plus dopé au Sr. De plus, amélioré une efficacité photocatalytique a été observée à mesure que la concentration de dopage augmentait. Il a également été constaté que les photocatalyseurs. Celles-ci les résultats montrent que les nanoparticules ZnO non dope et dope sont un candidat approprié pour les dégradation photocatalytique des composés organiques dans le proche future .

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

- [1] Alioune Aidara Diouf. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE PHOTOLUMINESCENCE ET DE ÉFLECTIVITÉ DE COUCHES MINCES DE ZnO ÉPITAXIÉES SOUS JETS MOLECULAIRES ET DÉTERMINATION À L'AIDE DU MODELE D'ISING DES PROPRIÉTÉS FERROMAGNÉTIQUES DE NANOMATÉRIAUX DE ZnO DOPÉS PAR DES IMPURETÉS MAGNÉ-TIQUES. Physique [physics]. Cheikh Anta Diop University, 2017. Français.
- [2] F.Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », mémoire de Magister en physique, univ-Mentouri- Constantine, (2010).
- [3]- élaboration et caractérisation de matériaux hybrides a base de nano celluloses et de nanoparticules inorganiques PAR CHLOÉ MAURY page 27
- [4]- Liu Yang, «Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu», Thèse de DOCTORAT, Université du littoral côte d'opale (2012).
- [5] Yuan-Chang Liang, Hua Zhong, Applied Surface Science, 283 (2013) 490-497.
- [6]- THEME Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique
- [7]- Jousset-Dubien, Jacques, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Vol 5, Masson & Cie, Paris (1962).
- [8] - https://www.memoireonline.com/11/10/4089/m_Etude-du-dopage-des-de-ZnO-elaborees-par-spray-ultrasonique4.html
- [9]- Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse MEMOIRE Présenté pour obtenir le diplôme de magister en électronique [10]- X. L. Xua, S. P. Lau, and J. S. Chena, "Dependence of electrical and optical properties of ZnO films on substrate temperature" Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 4, pp.
- [11]-B. R. Kumar, and T. S. RAO, "Effect of substrate temperature on structural properties of nanostructured zinc oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtered" Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, vol. 6, pp. 1281-1287,
- [12]- Z.Sekkal, "Atomes et liaisons chimiques" édition OPU,(1988). [39] M. D. McCluskey, S.J. Jokela, "Defects in ZnO" J.
- [13] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voigt, "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors" Appl. Phys. Lett. vol.68, pp.403-405 (1996).
- [14]- COURS ELABORATION DES COUCHES MINCES M2 ANOPHYSIQUE S1 / 2020-2021 Par : N. Hadj-Zoubir
- [15] - K. Mouhli , K . Taraft , élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO :Al par le procédé sol-gel , mémoire DEA ,
- [16]- Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [17] - E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348 (1999)165.
- [18] -T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol., 35 (2000) 1193.
- [19]- L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique. Année Universitaire Présenté par : Benkhetta Youcef2012-2013.
- [20]- GAHTAR ABD ELOUAHAB Elaboration et caractérisation de couches minces ZnO dopées en aluminium déposées par spray ultrasonique le 14/12/2010.
- [21] Dhruvashi, P.K. Shishodia, "Effect of Cobalt doping on ZnO thin films deposited by sol-gel method", Thin Solid Films,
- [22] Abdelhamid Bouaine, Amira Bourebia, Hassan Guendouz, Zieneb Riane, "Syntheses and characterization of In doped ZnO thin films as efficient transparent conducting oxid-candidate", Optik, 166, 317-322, 2018.
- [23] -Houyem SLIMI Elaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques Soutenu publiquement le 29 Janvier 2019.
- [24] Yuan-Chang Liang, Hua Zhong, Applied Surface Science, 283 (2013) 490-497.
- [25]- K. L. Chopra. S. Major, D. K. Panday, Thin Solid Films. (1983) 102-105.
- [26]- MEMOIRE GHALMI Leila Etude des différentes techniques de caractérisation Par diffraction des rayons X, appliquées sur des cellules solaires élaborées A Base De ZnO Soutenu le : Juin 2018,
- [27]- BARAKAT SAMIRA . Synthèse de couches minces, oxyde de Zinc dopé aux métaux de transition par la technique CVD pyrolyse pour applications électroniques et énergies renouvelables: 03/07/2019.
- [28] -Houyem SLIMI Elaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques Soutenu publiquement le 29 Janvier 2019.
- [29]- CHELOUCHE Salim HEME Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base
- [30]- A. Moustaghfir, «Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate», Thèse de Doctorat, (2004).
- [31]- L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches Minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique. Benkhetta Youcef2012-2013

- [32]- F.Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », mémoire de Magister en physique, univ-Mentouri- Constantine, (2010).
- [33]- Melle MEDJNOUN Kahina :Etude et réalisation de semiconducteurs transparents ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour applications photovoltaïques Soutenu le : 07/ 09/2015.
- [34]- J. Thery, Elaboration par MOCVD à injection pulsée d'oxydes de fer et de BiFeO₃, Thèse de Doctorat de l'Université de Grenoble, Spécialité : Micro et Nanoélectronique, (2006) .
- [35]- Y. Taga, Recent progress of nanotechnologies of thin films for industrial applications, Materials Science and
- [36]- COURS ELABORATION DES COUCHES MINCES) M2 ANOPHYSIQUE S1 / 2020-2021 Par : N. Hadj-Zoubir.
- [37]- Melle MEDJNOUN Kahina :Etude et réalisation de semiconducteurs transparents ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour applications photovoltaïques Soutenu le : 07/ 09/2015.
- [38]-https://www.actu-nvironnement.com/ae/dictionnaire_definition/cuivre_cu.php4.
- [39] <https://www.futura-sciences.com/planete/dossiers/geologie-premier-metal-travaille-homme-779/page/2>
- [40]<https://fr.wikipedia.org/wiki/Strontium#:~:text=Le%20strontium%20est%20l%27C3%A9ment,%20oxyde%20prote.>

Chapitre II

- [1] <https://quantum-rx.com/principe-de-la-xrd/>
- [2] <http://www.meliad-sas.com/fr/service-laboratoire/analyse-par-diffraction-des-rayons-x>
- [3] <http://chimienouvelle.be/CN116web/CN166%20serna.pdf>
- [4] AFM Express. Guide Pratique pour la Microscopie à Force Atomique - Exploration du Nanomonde, G. Francius, (2011) Presses Universitaires de Nancy.
- [5] Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications, G. Haugstad, (2012) John Wiley &
- [6] Houyem SLIMI Elaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques Soutenu publiquement le 29 Janvier 2019.
- [7] <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/la-microscopie-a-force-atmique-pour-l-observation->
- [8] <https://www.physique.usherbrooke.ca/fournier/guides/Photoluminescence.pdf>
- [9] article introduction a la spectroscopie UV-visible publie le 15.09.12 antoine Eloi
- [10] moodle.univ-nc.nc/pluginfile.php/22045/course/overviewfiles/uv-visible.
- [11] Thèse présentée pour l'obtention du titre de Docteur de l'Université de Lorraine en Physique par Emilie STEVELER Etude des mécanismes de photoluminescence dans les nitrures et oxydes de silicium dopés aux terres rares (Er, Nd)

Chapitre III

- [1] <http://thesis.univ-biskra.dz/4595/3/Chapitre%202.pdf>
- [2] Revue des Energies Renouvelables Vol 18 N°4 (2015) 713 - 719-713 Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications Mennad. Unité de Développement des Equipements Solaires, UDES Centre de Développement des Energies Renouvelables, CDER 42004, Tipaza, Alegria.
- [3]-MÉMOIRE Par barakat samira thème Synthèse de couches minces, oxyde de Zinc dopé aux métaux de transition par la technique CVD pyrolyse pour applications optoélectroniques et énergies renouvelables
- [4]- https://publication/_Spray_Pyrolysis__Nanostructured_Tin_Oxide_Thin_Films
- [5]- MÉMOIRE Par barakat samira thème Synthèse de couches minces, oxyde de Zinc dopé aux métaux de transition par la technique CVD pyrolyse pour applications
- [6] Powder Diffraction File Data Card 5-644,3cPDS International Center for Diffraction Data, Swartmore, PA.
- [7] Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO:Al élaborées par spray ultrasonique HAFDALLAH Abdelkader*, YNINEB Fayssal*, DARANFED Warda*, ATTAF
- [8] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, App. Surf. Sci. 167 (2000) 243-246 .
- [9] MÉMOIRE étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique HAFDALLAH
- [10] -Houyem SLIMI Elaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques Soutenu publiquement le 29 Janvier 2019.
- [11] O. Lupan, T. Pauporté, L. Chow, B. Viana, F.Pellé, L.K. Ono, B. Roldan Cuenya and H. Heinrich, "Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium", Applied Surface and Science, **256**, 1895–1907, 2010.
- [12] L.P. Peng, L. Fang, X.F. Yang, Y.J. Li, Q.L. Huang, F. Wu and C.Y. Kong, "Effect of annealing temperature on the structure and optical properties of In doped ZnO thin films", Journal of Alloys and Compounds, 484, 575–579, 2009.
- [13] B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1978.
- [14] Synthèse de nanoparticules de ZnO par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera.L TEDJANI Mohammed TEDJANI Mohammed Laid TOUATI Brahim Omar *Thème* Soutenu le 05/06/2018.
- [15] N. Zebbar, M.S. Aida, A . Hafdallah, W. Daranf, H. Lekiket, and M. Kechouane, Materials Science Forum **609**, 2009,

- [16] A.J. Yin, G.R. Lai, J.S. Chen, J.S. Kao, *surface and coatings technology* **90**, 1997, 239 – 246.
- [17] Elaboration et caractérisation de couches minces ZnO dopées en aluminium déposées par spray ultrasonique gghtar abd
- [18] Powder Diffraction File Data Card 5-644,3cPDS International Center for Diffraction Data, Swartmore, PA.
- [19] N. Zebbar, M.S. Aida, A . Hafdallah, W. Daranfah, H. Lekiket, and
- [20] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, *Applied Surface Science* **252**, 2006, 7844–7848.
- [21] B.N. Pawar, S.R. Jadar and M.G. Takwal. *Solar Energy Materials & solar cell*. Vol. **91**, 2007, P.2
- [22] J.A.Ouhaibi et al. / *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **3** (2018) 29e36
- [23] M. Yarahmadi, H. Maleki-Ghaleh, M.E. Mehr et al. *Journal of Alloys and Compounds* **853** (2021)
- [24] D. Li, J.F. Huang, L.Y. Cao, L. Jia-Yin, H.B. OuYang, C.Y. Yao, Microwave hydrothermal synthesis of Sr^{2p} doped ZnO crystallites with enhanced photocatalytic properties, *Ceram. Int.* **40** (2) (2014) 2647e2653.
- [25] K. Ravichandran, N. Chidambaram, T. Arun, S. Velmathi, S. Gobalakrishnan, Realizing cost-effective ZnO: Sr nanoparticles@ graphene nanosheets for improved photocatalytic and antibacterial activities, *RSC Adv.* **6** (72) (2016)
- [26] J.S. Lee, et al., ZnO nanomaterials from thermal evaporation of ball-milled ZnO powders, *J. Cryst. Growth* **254** (
- [27] M. Bousmaha, et al. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* **183** (2019) 727–731
- [28] *Nano Express* **1** (2020) 030015 B Kumar et al.
- [29] M. Buchalska, M. Surówka, J. Hämäläinen, T. Iivonen, M. Leskelä, W. Macyk, *Catal. Today* **252** (2015) 14–19, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.032>.
- [30] H. Huang, D.Y.C. Leung, P.C.W. Kwong, J. Xiong, L. Zhang, *Catal. Today* **189–194**, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.06.022>.
- [31] C. Wang, J. Zhao, X. Wang, B. Mai, G. Sheng, P. Peng, J. Fu, *Appl. Catal. B Environ.* **39** (2002) 269–279, [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00115-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00115-7).
- [32] F. Xu, Y. Shen, L. Sun, H. Zeng, Y. Lu, *Nanoscale* **3** (2011) 5020–5025, <https://doi.org/10.1039/c1nr11033k>.
- [33] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **238** (1972) 37–38.
- [34] Synthèse de nanostructures de ZnO par voie chimique hydrothermale Zouheyr AZOUZEN et Nassim
- [35] Mohadeseh Yarahmadi et al, Synthesis and characterization of Sr-doped ZnO nanoparticles for photocatalytic applications, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume **853**, 2021,
- [36] D. Li, J.F. Huang, L.Y. Cao, L. Jia-Yin, H.B. OuYang, C.Y. Yao, Microwave hydrothermal synthesis of Sr^{2p} doped ZnO crystallites with enhanced photocatalytic properties, *Ceram. Int.* **40** (2) (2014) 2647e2653.
- [37] I.P. Parkin, R. Palgrave, Self-cleaning coatings, *J. Mater. Chem.* **15** (17) (2005)1689-1695.
- [38] U. _Cernigoj, U.L. _Stangar, P. Treb_se, U.O. Kra_sovec, S. Gross, Photocatalytically active TiO₂ thin films produced by surfactant-assisted sol-gel processing, *Thin Solid Films* **495** (1e2) (2006) 327-332.
- [39] F. Xu, Y. Shen, L. Sun, H. Zeng, Y. Lu, *Nanoscale.* **3** (2011) 5020–5025.
- [40] R.W. Matthews, *J. Catal.* **97** (1986) 565–568.

Synthèse des nanostructure de ZnO par voie chimique et leur application dans l'environnement.

Résumé

La pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. Parmi les procédés d'élimination de ces polluants, la photocatalyse d'oxydation représente de nos jours une solution émergente aux problèmes de pollution des eaux usées, car pouvant oxyder la matière organique en produits élémentaires et moins toxiques. Notre étude porte sur la dégradation du bleu de méthylène (BM) par photocatalyseurs ZnO,

Les couches minces de ZnO dopées Sr ont été déposées par la méthode spray ultrasonique sur des substrats en verre. L'effet de la concentration en strontium sur les propriétés structurale et optiques des films a été étudié. Les films déposés de ZnO non dopés et dopés Sr ont montré une orientation préférentielle selon l'axe-c perpendiculaire à la surface du substrat. La caractérisation optique a montré que nos couches ont une forte transmittance de l'ordre de 85 à 97%. De plus, et la dimension cristalline des nanoparticules varie de 24.31 à 20.68 nm. La spectroscopie UV-visible analyse que La bande interdite énergétique diminue (3.29 à 3.22 eV) à mesure que la concentration de dopage augmente. En a testée c'est couches dans le procédé photocatalytique. Le résultat obtenu peut être une solution alternative peu coûteuse et respectueuse de l'environnement pour le traitement des eaux usées.

Mots clés: Dégradation photocatalytique, ZnO, RDX, UV, colorants

توليف الهياكل النانوية ZnO بالوسائل الكيميائية وتطبيقها في البيئة

ملخص

يشكل تلوث المياه، عرضاً أو عن قصد، بمنتجات كيميائية معينة من أصل صناعي (الهيدروكربونات، الفينولات، الأصباغ، إلخ) أو الزراعة (مبيدات الآفات، الأسمدة، إلخ) أو مياه الصرف الصحي مصدرًا للتدهور البيئي ويعني بأهمية خاصة على المستوى العالمي. من بين طرق إزالة هذه الملوثات، يمثل التحفيز الضوئي للأكسدة في الوقت الحاضر حلاً ناشئاً لمشاكل تلوث مياه الصرف الصحي، حيث يمكنه أكسدة المواد العضوية إلى منتجات أولية وأقل سمية. تركز دراستنا على تحلل الميثيلين الأزرق (BM) بواسطة محفزات ZnO الضوئية،

ترسبت الطبقات الرقيقة من ZnO مخدر بواسطة طريقة الرش بالموجات فوق الصوتية على ركائز زجاجية. تمت دراسة تأثير تركيز السترونسيوم على الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية. أظهرت الأفلام المودعة من ZnO غير المنشط والمنشط ب-Sr اتجاهًا تفضيليًا على طول المحور c عموديًا على سطح الركيزة. أظهر التوصيف البصري أن طبقاتنا لها نفاذية عالية في حدود 85 إلى 97%. بالإضافة إلى ذلك، يختلف الحجم البلوري للجسيمات النانوية من 24.31 إلى 20.68 نانومتر. يحلل التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية أن فجوة نطاق الطاقة تتناقص (3.29 إلى 3.22 فولت) مع زيادة تركيز المنشطات. بعض المختبرة عبارة عن طبقات في عملية التحفيز الضوئي. يمكن أن تكون النتيجة التي يتم الحصول عليها حلاً بديلاً غير مكلف وصادق للبيئة لمعالجة مياه الصرف الصحي.

الكلمات المفتاحية: التحلل الضوئي، ZnO، RDX، UV، الأصباغ

Synthesis of ZnO nanostructures by chemical means and their application in the environment

Abstract

The pollution of water, accidentally or on purpose, by certain chemical products of industrial origin (hydrocarbons, phenols, dyes, etc.) or agricultural (pesticides, fertilizers, etc.) constitutes a source of environmental degradation and gives rise to of particular interest at the international level. Among the methods of removing these pollutants, oxidation photocatalysis nowadays represents an emerging solution to the problems of wastewater pollution, since it can oxidize organic matter into elementary and less toxic products. Our study focuses on the degradation of methylene blue (BM) by ZnO photocatalysts, The thin layers of Sr doped ZnO were deposited by the ultrasonic spray method on glass substrates. The effect of strontium concentration on the structural and optical properties of films has been studied. The deposited films of undoped and Sr doped ZnO showed a preferential orientation along the c-axis perpendicular to the surface of the substrate. Optical characterization has shown that our layers have a high transmittance in the range of 85 to 97%. In addition, and the crystal size of the nanoparticles varies from 24.31 to 20.68 nm. UV-visible spectroscopy analyzes that the energy band gap decreases (3.29 to 3.22 eV) as the doping concentration increases. Some tested are layers in the photocatalytic process. The result obtained can be an inexpensive and environmentally friendly alternative solution for wastewater treatment.

Key words: Photocatalytic degradation, ZnO, RDX, UV, dyes