



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITÉ IBN-KHALDOUN - TIARET-**  
**ANNEXE SOUGUEUR**

**MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES**

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique

Par :

**Benouis Mohamed Amine**

**Hales Miloud**

**THÈME**

**ETUDE DE LA DÉGRADATION PHOTO-CATALYTIQUE  
DES POLLUANTS ORGANIQUES EN PRÉSENCE DES COUCHES  
DE L'OXYDE DE ZINC PRÉPARÉ PAR VOIS CHIMIQUE**

*Soutenue publiquement le : 07/ 07 /2019 devant le Jury composé de:*

Mr BOUAFIA HAMZA	M. C .A	Université de Tiaret	<b>Président</b>
Mr BEZZERROUK MOHAMED A	M. C .B	Université de Tiaret	<b>Examineur</b>
Mr AKRICHE AHMED	M. C. B	Université de Ouergla	<b>Examineur</b>
Mr BOUSMAHA MOHAMED	M. C. A	Université de Tiaret	<b>Encadreur</b>

**PROMOTION 2018 /2019**

# ***REMERCIEMENTS***

*Ce manuscrit a été réalisé au sein de laboratoire de reproduction des animaux de la ferme (équipe : Conception des matériaux et dispositif électronique dans le diagnostic en médecine vétérinaire), l'Université IBN KHALDOUN de TIARET Ibn Khaldoun, Institut des Sciences vétérinaire,*

*.au titre de l'année universitaire 2018-2019.*

*Merci à notre encadreur Mr BOUSMAHA Mohamed, Maitre de Conférences (A) à l'Université de Tiaret qui nous a fait confiance pour mener à bien ce travail. Il est clair que la bonne ambiance repose en grande partie sur ses qualités humaines, ses conseils avisés et son soutien.*

*Nous tenons à exprimer nos plus sincères remerciements à Mr BOUAAFIA Hamza, Maitre de Conférences (A) à l'Université de TIARET d'avoir bien voulu présider les jurys.*

*J'exprime toute ma gratitude à Mr BEZZERROUK Mohamed Amine Maitre Conférences (B) à l'Université de TIARET et Mr AKRICHE Ahmed, Maitres Conférences (B) à l'Université de OUERGLA, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nous tenons aussi à remercier toute l'équipe de l'annexe de SOUGUEUR ,le directeur de l'annexe Mr DJAKHDANE Khaled, Mr RAKRAK KADOUR, Mr MIHOUB Sofiane ,Mr KHAROUBI Bachir et Mlle MEKROUSI Djamila pour leurs aide durant la période de préparation de ce travail.*

*J'exprime aussi ma sympathie pour toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce modeste travail.*

*Je dédie ce travail*

*A mes chers parents pour*

*Leur soutien A mes frères ,et smain*

*A ma famille*

*Et à tous ceux qui m'ont soutenu*

---

*Merci à tous...*

# ***SOMMAIRE***

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

### **Chapitre I : Généralités sur les polluants**

I-Introduction.....	(01)
I.1- Les colorants.....	(02)
I.2-Classification des colorants .....	(02)
I.3-Colorant étudié.....	(02)
I-4-Citant quelques usages de bleu de méthylène.....	(05)
I-5-Toxicité du bleu de méthylène .....	(05)
I-6-Impact des colorants sur l'environnement et la santé.....	(06)
I-6.1-Sur l'environnement.....	(06)
I-6.2-Les impacts dangereux sur la santé.....	(06)

### PARTIE II :

II-1-Les procédés d'oxydations avancée.....	(07)
II-2-Le radical hydroxyle.....	(08)
II-3-Réactivité des radicaux HO•.....	(08)
II-4Les différents procédés d'oxydation avancée.....	(08)
II-4.1Sonolyse.....	(08)
II-4.2 Procédé Fenton.....	(09)
II-4.3-Ozonation.....	(10)
II-4.4Photoelectrocatalyse.....	(11)
II-4.4.1 Photocatalyse hétérogène.....	(12)
II-5 Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée.....	(14)

### TABLEAU :

Tableau I: Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée.....	(14)
--	------

Figures Chapitre I

Fig 1 Une comparaison entre les procédés d'oxydation avancée.....	(07)
Fig. 2: Principe des ultrasons.....	(08)
Fig. 3: Mécanisme de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène dans l'eau..	(13)
Fig.4 schema representation de l' activity photocatalytic bleu Methylene .....	(13)

## Chapitre II : Propriétés de l'Oxyde de Zinc

II-1-Notions sur les couches minces.....	(17)
II -2.les oxydes transparents conducteurs (TCOS).....	(17)
II-2.1-Critères de choix d'un TCO.....	(18)
II-3.Propriétés des TCOS.....	(18)
II-3.1.Propriétés optiques.....	(18)
– Facteur de transmission.....	(19)
– Facteur de réflexion .....	(19)
– Facteur d'absorption.....	(19)
– Coefficient d'extinction.....	(19)
II-3.3.Propriétés.électrique.....	(20)
II-4.l'oxyde de zinc.....	(21)
II-5.Propriétés cristallographiques.....	(21)
II-5.1.Propriétés électriques.....	(23)
II-5.2.Propriétés optiques.....	(24)
II-5.3.Propriétés chimiques et catalytiques.....	(25)
II-5.4.Structure électronique de bande.....	(25)
II-5.5.Propriétés physiques.....	(27)
II-5.6.Propriétés piézoélectriques.....	(27)
II-6.Intérêt technologique de ZnO.....	(28)
II-7.quelque application de ZnO.....	(28)
II-8.différents types de défauts dans le ZnO.....	(29)
II-9.Photo catalyseurs comparaison de Tio2 EtZno2.....	(29)
II-10.avantages du ZnO.....	(30)
Figure ChapitreII :	
Figure II.1. Exemple d'un matériau en 2D et 3D.....	(17)

Figure II.2 ZnO massif sous sa forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c) .....	(21)
Figure II.3. Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) hexagonale wurtzite.	(22)
Figure II.4 : Structure de bande du ZnO .....	(26)
Figure II.5. (a) Image MEB de nanofils de ZnO en vue transversale utilisé en tant que photocatalyseur, (b) Courbes de concentration de naphtalène résiduel avec différents temps d'irradiation d'UV sur les nanofils de ZnO, et les poudres commerciales de ZnO .....	(30)
<b>Tableau Chapitre II</b>	
Tableau II.1. Propriétés électriques du ZnO.....	(23)
Tableau II.2. Propriétés optiques de ZnO.....	(24)
<b>Chapitre III : Méthode de dépôts et techniques de caractérisation</b>	
III-1 méthodes D'élaboration Des Couches Minces De ZnO.....	(32)
III-2.1 Dépôts chimiques en phase vapeur.....	(33)
III-2.2 Dépôts physiques en phase vapeur.....	(34)
III-3 Étapes de dépôt d'une couche mince.....	(34)
-La source.....	(34)
-Transport.....	(35)
-Croissance de la couche déposée sur le substrat.....	(35)
-L'analyse.....	(35)
III-4 Mécanismes de la formation de la couche.....	(35)
-Nucléation.....	(36)
-Croissance.....	(36)
III-5 Technique De Dépôt Par Pulvérisation Chimique Reactive Ou Spray.....	(36)
III-6 .Principe général du procédé spray.....	(37)
III-6.1.les avantages de cette méthode nous pouvons citer :.....	(37)
- Génération de l'aérosol .....	(38)
- Transport de l'aérosol .....	(38)
- Décomposition.....	(38)
Modes d'atomisation.....	(38)
Spray ultrasonique.....	(39)

III-7.Processus du dépôt par spray.....	(39)
-Décomposition chimique.....	(40)
*Dans le régime de basse température (processus I).....	(40)
*A des températures plus élevées (processus II).....	(40)
*A des températures plus élevées (processus II).....	(40)
*A des températures encore plus élevées (processus III).....	(40)
*A des très hautes températures (processus IV).....	(40)
III-8.Techniques De Caractérisation Des Couches Minces.....	(41)
III-8.1.Caractérisations structurelles.....	(41)
III-8.2.Caractérisations optiques.....	(42)
III-8.2.1.La spectroscopie visible .....	(42)
III-8.2.2.L'ellipsométrie :.....	(42)
III-8.3.3.Caractérisations électriques.....	(42)
Conclusion.....	(42)
III-9.Procédure expérimentale.....	(43)
Choix De La Technique De Dépôt.....	(43)
III-10.Description Du Bâti.....	(43)
Les trois phases de la méthode spray pyrolyses sont.....	(43)
Système de chauffage.....	(44)
Moteur d'entraînement.....	(44)
Contrôleur de pulvérisation pyrolytique.....	(45)
Générateur ultrasonique.....	(45)
Procédure Expérimentale.....	(46)
Choix du substrat de dépôt.....	(47)
Mode Opérateur.....	(47)
Procédure de dépôt des couches minces de ZnO.....	(49)
Figure ChapitreIII :	
Figure III.1 Différentes méthodes d'élaboration des films.....	(33)
Figure III.02 Diagramme des étapes du procédé de dépôt des couches minces.....	(35)

Figure III.3. Modes de croissance de la couche mince.....	(36)
Figure III.4. Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.....	(38)
Figure III.5. Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat .....	(41)
Figure III.6 Bâti du spray pyrolyse ultrasonique.....	(44)
Figure III.7 Système de chauffage.....	(44)
Figure III.8 pompe de traitement .....	(45)
Figure III.9 Controleur De Pulvrisation.....	(45)
Figure III.10 Générateur Ultrasonique.....	(46)
Figure III.11 Schematic illustration of the system user for photocatalytic dégradation..	(46)
Figure III.12 Agitateur et balance.....	(48)
Figure III.13 Sel d'acétate de zinc, di hydraté.....	(48)
<b>Chapitre IV : Présentation des résultats et discussion</b>	
IV.1. Résultats de la diffraction des rayons X.....	(50)
IV.2. Analyse par Microscopie A Force Atomique.....	(53)
IV.3 .Résultats D'analyse Par Photoluminescence.....	(54)
IV.4 Résultats de la spectrophotométrie Uv-Vis-NIR.....	(55)
IV.5 Application Photo catalytique.....	(58)
Figure chapitre IV :	
Figure IV .1 Famille de plans cristallins en condition de Bragg.....	(50)
Figure IV.2 Photographique du diffractomètre : Panalytical .....	(50)
Figure IV.3 : Spectre de diffraction des rayons X ZnO déposé.....	(51)
Figure IV.4 : exemple de déconvolution du pic (101).....	(52)
Figure IV.5 : Images AFM du film mince de ZnO pur déposé sur le substrat de verre.....	(54)
Figure IV.6: Spectre de Photoluminescence et réflectivité à basse température du ZnO....	(54)
Figure IV.7: Spectres de transmission optique.....	(56)
Figure IV.8: Détermination du gap optique du ZnO.....	(58)
Figure IV.9 : les spectres d'absorption dans le domaine UV-visible du bleu méthylène...	(58)
Figure IV.10 : Représentation de l'activité photocatalytique du bleu de méthylène.....	(59)
Conclusion General .....	(62)

Références chapitre I.....	(64)
Références chapitre II.....	(69)
Références chapitre III.....	(76)
Références chapitre IV.....	(81)
Abstract.....	(83)

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les colorants occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile. Ces rejets, composés surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

Les développements récents dans le domaine du traitement chimique des eaux ont permis une amélioration des procédés de dégradation oxydante de composés organiques en milieu aqueux, grâce à l'application des méthodes catalytiques et photochimiques. De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des vingt dernières années parmi lesquels les Procédés d'Oxydation Avancée (POA), qui se sont avérés très intéressants pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles de floculation, de précipitation, d'adsorption sur charbon actif ou des procédés membranaires. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en dioxyde de carbone, l'eau et autres ions minéraux.

Les procédés d'oxydation avancée, sont basés sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux HO•, qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé ( $E_0 = 2,8 \text{ V}$ ). Ces entités radicalaires peuvent être générées en milieu aqueux soit par des couplages d'oxydants avec la lumière ultraviolette (O<sub>3</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) soit par photocatalyse (UV/TiO<sub>2</sub>, UV/Fe<sup>2+</sup>) soit par les ultrasons ou par les procédés électrochimiques.

Ce travail de recherche a eu pour but d'étudier l'élimination et la dégradation d'un colorant basique par différents procédés d'oxydation avancée en solution aqueuse. Le bleu de méthylène est pris comme molécule modèle dans ce travail car il répond aux critères suivants:

-Solubilité élevée dans l'eau, tension de vapeur faible et analyse par spectrophotométrie UV/visible. Il est utilisé dans plusieurs secteurs (chimie, pharmacologie, médecine, biologie, textile...). L'utilisation ignorante de cette substance engendre des causes graves sur la santé Humaine et l'environnement.

**Le manuscrit se propose comme suite:**

Nous entament ce travail par une introduction sur les polluant et les polluant organique ou parmi ces polluants en a les colorant quand na définie et les a classé en deux classe inorganique et organique ou il y a aussi d'autre classe comme leur structure et ses application De la en a sélectionné le bleue de méthylène pour notre étude

En premier lieu le **chapitre I** dans sa première partie on a défini notre polluant avec toute ces caractères et ces divers application et surtout sa toxicité en vers l'environnement et l'être humain puis en a une deuxième partie de ce chapitre sur les procédés d'oxydation avance ou en a comparé ces différents POA et ses différent avantages et inconvénients

**Le chapitre II** est consacré aux  $Tco_s$  et leurs propriétés optiques et leur absorbance en particulier du ZnO dans un premier temps, nous citerons ses propriétés optiques et électriques. Dans un second temps nous présenterons, un aperçu général des propriétés physico-chimiques des couches minces d'oxyde de zinc, ainsi que ses diverses applications dans plusieurs domaines technologiques allant de la microélectronique, transducteurs, optoélectronique aux capteurs à gaz. Nous décrirons éventuellement, les différentes propriétés du ZnO sa propriété cristallographique, électrique, optique et chimique, catalytique et piézoélectrique procédés de son élaboration et les différents avantage du ZnO.

**Le chapitre III** Didier sur les procédés de dépôt physique et chimique en l'occurrence la technique spray pyrolyse et spray pyrolyse ultrasonique et les étapes, la croissance, le mécanisme de croissance en plus de se là les différents technique de caractérisation des couche minces et une deuxieme partie consacre a l'application expérimentale.

**Le chapitre IV** est pour les résultats et discussions de la diffraction des rayons x analyse par microscopie a force atomique, d'analyse par photoluminescence, la spectrophotométrie uv-vis-nir application photo catalytique

Enfin une conclusion générale.

# **Chapitre I**

**Généralités sur les polluants**

## I-INTRODUCTION

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. La pollution de l'eau a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels. La pollution de l'eau se manifeste principalement, dans les eaux de surface, par :

- Une diminution de la teneur en oxygène dissous : les matières organiques, essentielles à la vie aquatique en tant que nourriture, peuvent devenir un élément perturbateur quand leur quantité est trop importante. Parmi les substances qui entraînent une importante consommation d'oxygène, notons en particulier les sous-produits rejetés par l'industrie laitière, le sang rejeté par l'industrie de la viande, les déchets contenus dans les eaux usées domestiques, etc. Cette diminution de l'O<sub>2</sub> dissous peut provoquer dans certains cas des mortalités importantes de poissons.

- La présence de produits toxiques: rejetées sous-différentes formes, ces substances provoquent des effets qui peuvent être de deux formes : effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes et effet différé ou à long terme, par accumulation au cours du temps, des substances chez certains organismes.

- Une modification physique du milieu récepteur : le milieu peut être perturbé par des apports aux effets divers : augmentation de la turbidité de l'eau (ex. lavage de matériaux de sablière ou de carrière), modification de la salinité (ex. eaux d'exhaure des mines de sel), augmentation de la température (ex. eaux de refroidissement des centrales nucléaires).

- La présence de bactéries ou virus dangereux : les foyers domestiques, les hôpitaux, les élevages et certaines industries agro-alimentaires rejettent des germes susceptibles de présenter un danger pour la santé.

L'ensemble des éléments perturbateurs décrits ci-dessus parviennent au milieu naturel de deux façons différentes : par rejets bien localisés villes et industries à l'extrémité d'un réseau d'égout ou par des rejets diffus (lessivages agricoles, des aires d'infiltration dans les élevages, décharges). L'introduction dans le sous-sol provoque une pollution des eaux souterraines qui est caractérisée par une propagation lente et durable (une nappe est contaminée pour plusieurs dizaines d'années) et une grande difficulté de résorption ou de traitement.

Et parmi ces grands polluants en a les colorants :

### **I.1- Les colorants**

Un colorant par définition est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant.

Un colorant possède généralement une très grande aptitude à se fixer par teinture ou impression sur la plupart des textiles [1], C'est le plus souvent un composé organique.

Ces composés chimiques colorés contiennent habituellement certains groupes qui s'appellent chromophores attachées généralement aux anneaux aromatiques. La couleur de ces composés peut être intensifiée ou modifiée par certains d'autres groupes appelés auxochromes [2].

Il existe des colorants naturels et d'autre synthétiques. Ces colorants sont utilisés dans différents domaines industriels par exemples: l'industrie agroalimentaire, industrie textile, industrie de peinture, etc...

Annuellement, plus de 100.000 colorants différents et des pigments comportant 700.000 tonnes du colorant sont produits dans le monde entier, et 8-12% des colorants inutilisés sont directement déchargés dans les jets et les fleuves [3]. Ces décharges colorées ont causé divers problèmes écologiques et sont dangereux pour certains organismes, dû à leurs effets toxiques et/ou cancérigènes, et réduisent la pénétration de la lumière dû à leur couleur. Ainsi, le traitement de ces effluents colorés est impératif pour la protection de l'environnement.

### **I.2-Classification des colorants:**

Les colorants peuvent être soit

Inorganiques

Organiques

La classification des colorants peut être faite selon

Leur structure chimique

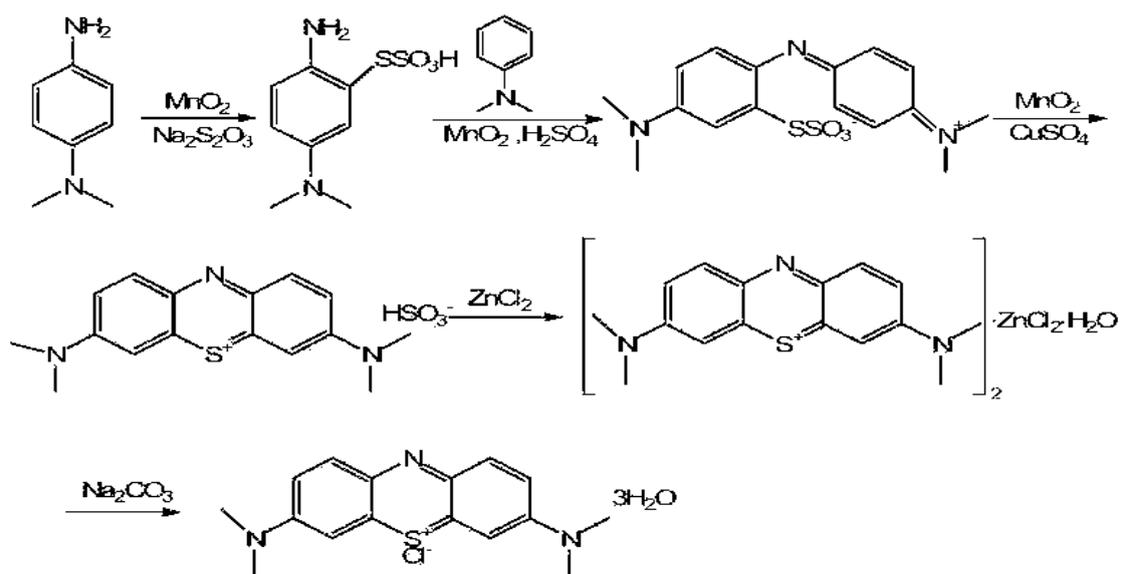
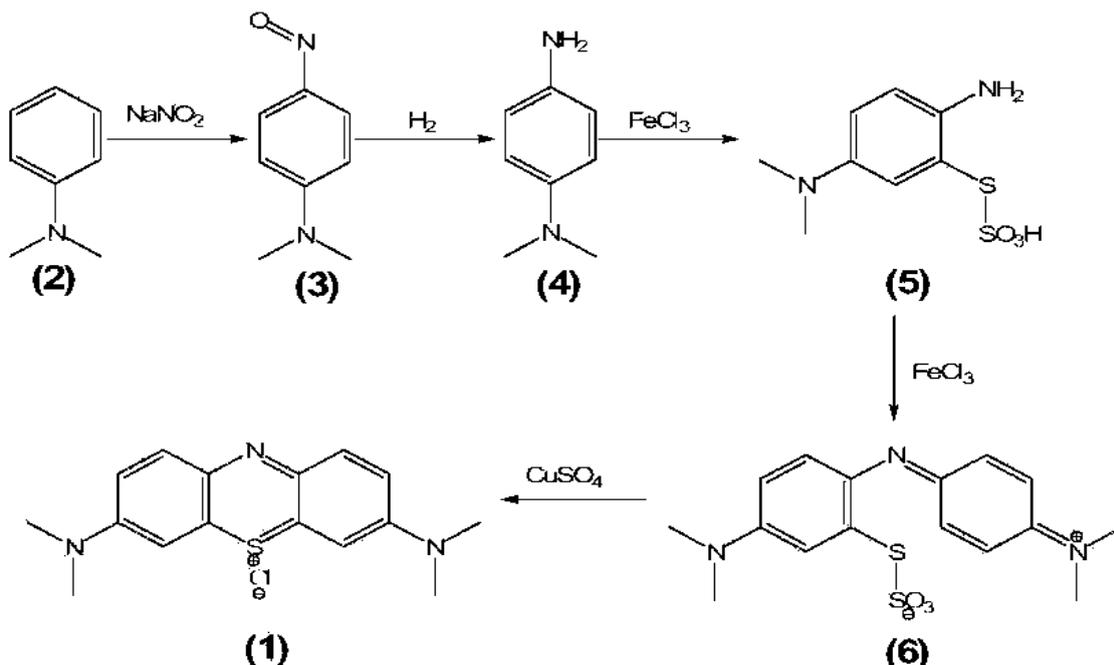
Selon le domaine d'application.

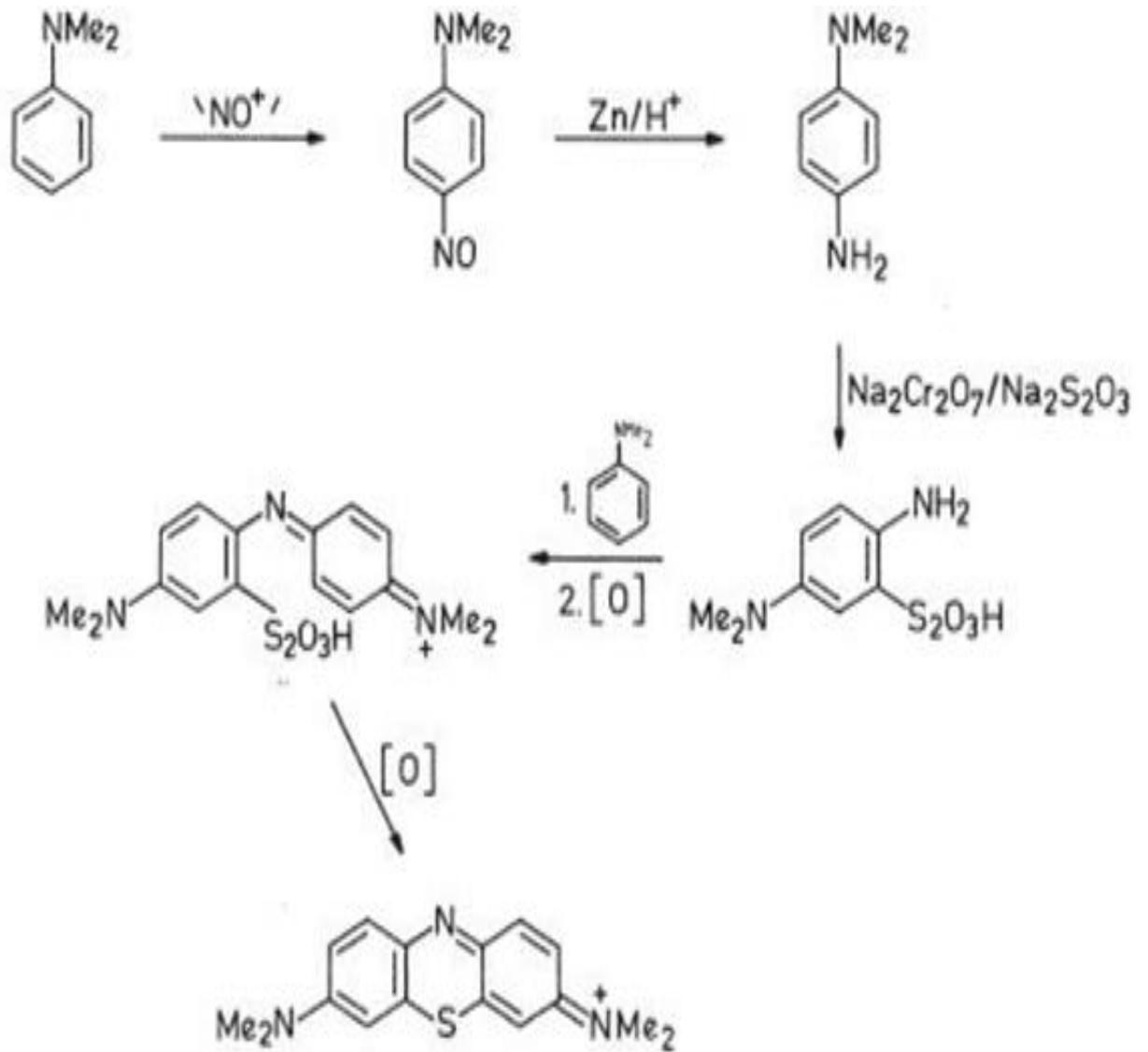
### **I.3-Colorant étudié:**

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (MB). C'est un dérivé de phénothiazine [4], et est un colorant cationique [5], il existe comme une poudre vert foncé, il existe sous plusieurs formes hydratés : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [6], le plus courant c'est le trihydraté [7]. Il est couramment utilisé comme

modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [8]. Dans la réaction de réduction, le MB se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène [11].

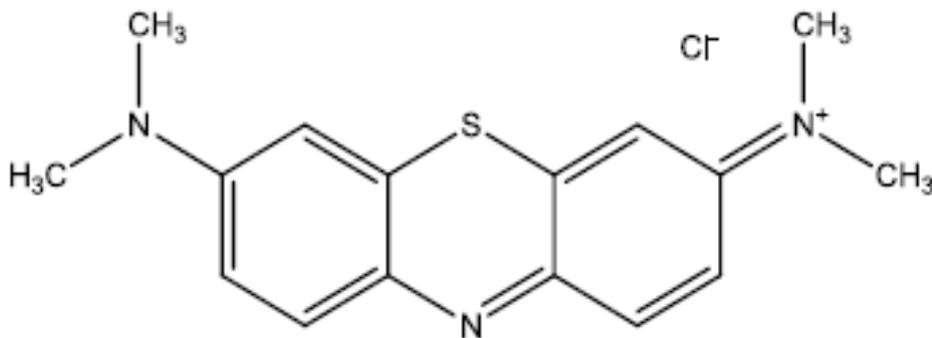
La préparation du bleu de méthylène est faite suivant le chemin réactionnel ci-dessous [10]





**I-4-Citant quelques usages de bleu de methylene:**

- un colorant vital, il colore certaines structures histologiques;
- il accélère la réduction des méthémoglobines;
- un antiseptique [11], un antirhumatismal [12];
- coloration du coton, bois, soie et papier [13,14]
- un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [12];
- un photosensibiliseur actif pour le traitement des tumeurs malignes [12];
- traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [15];

**Structure chimique de MB****I-5-Toxicité du bleu de méthylène:**

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [17], dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [22].

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [18] et les eaux [19]. L'exposition aiguë à ce produit causera:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [19,27]
- Par l'inhalation: respiration rapide ou difficile [19] et augmentation de la fréquence cardiaque [20] ;
- Par l'ingestion: irritation de l'appareil gastro-intestinal [27], nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains [19, 20,28].

**I-6-Impact des colorants sur l'environnement et la santé:**

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

**I-6.1-Sur l'environnement:**

la production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques [2]. Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques.

**I-6.2-Les impacts dangereux sur la santé::**

sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent:

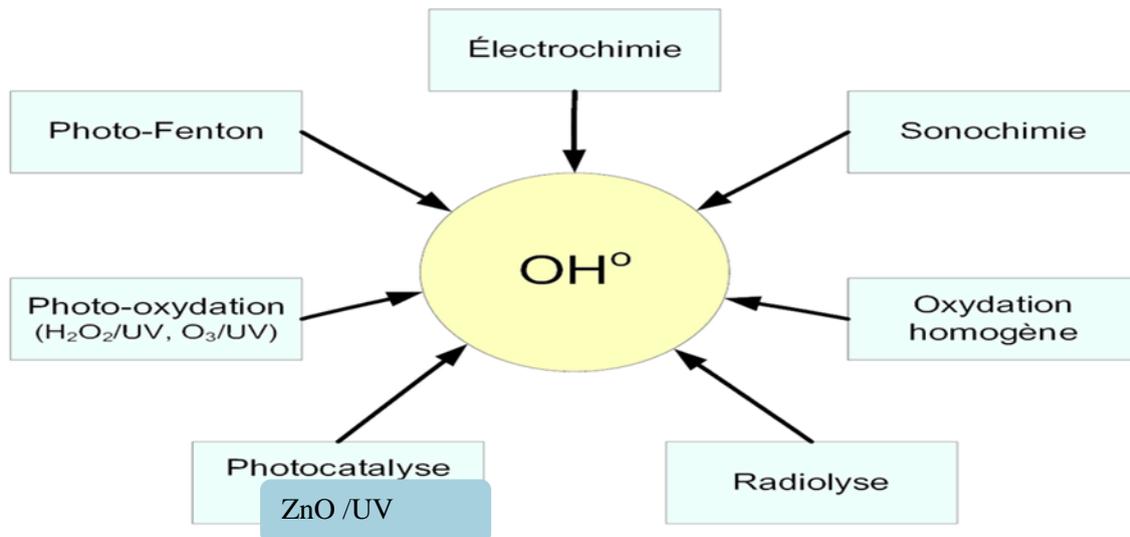
- Etre mutagènes.
- Etre Géotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

L'enjeu pour la recherche est de développer des matériaux sensibles, respectueux de l'environnement, ayant de bonne performance de détection de gaz et une capacité élevée de purification des milieux gazeux et aquatiques. C'est un défi à relever pour les scientifiques dans la mission du développement durable.

Les oxydes métalliques semi-conducteurs se sont révélés être de bons candidats en matière de matériaux sensibles pour la détection des gaz, mais aussi comme photocatalyseurs dans des réactions d'élimination de molécules polluantes.

## PARTIE II :

Fig 1 Une comparaison entre les procédés d'oxydation avancée :



## II-1-Les procédés d'oxydations avancée

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des procédés de traitement des eaux ayant connu une évolution au cours de ces vingt dernières années. Elles visent la minéralisation des contaminants organiques en anhydride carbonique  $\text{CO}_2$ , eau  $\text{H}_2\text{O}$  et éléments inorganiques.

Les POA sont fondés sur le même principe de base qui est: générer les espèces radicalaires très oxydantes pour dégrader les polluants organiques [48], elles sont caractérisées par la production des radicaux  $\text{HO}\cdot$  [49]. Ces procédés offrent de nombreux avantages:

- Simple à réaliser.
- Élimination rapide des polluants.
- Production In-Situ Des Radicaux Réactifs.
- Ne produisent pas de déchets secondaires.
- efficaces pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradables [30].

Chaque procédé a des **avantages, et des inconvénients**. Les inconvénients de certains de ces procédés d'oxydation avancée sont:

- la consommation relativement importante de réactifs nécessaire à leur mise en œuvre, qui les rend très couteuse, pour traiter des polluants très concentrés [48];
- Ils ne sont pas favorisés pour le traitement de grands volumes;
- Ce sont des procédés émergents [30].

## II-2-Le radical hydroxyle

### II-3-Réactivité des radicaux HO•

Les POA sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle. Ce dernier peut être produit par différents procédés: chimique, photochimique, biologique, électrochimique, sonochimique, radiolytique et techniques de décharge [50,51], par le clivage de la liaison selon l'équation:



Une fois produit en milieu homogène (photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ou en milieu hétérogène (activation d'un semi conducteur), le radical hydroxyle ( $\text{HO}\cdot$ ) est une espèce très réactive et dont le pouvoir oxydant est élevé  $E^\circ [\text{HO}\cdot/\text{H}_2\text{O}_2] = 2,7 \text{ V C}$ 'est pourquoi l'oxydation par  $\text{HO}\cdot$  a été l'objet de l'attention de la plupart des développeurs des technologies d'oxydation avancée.

### II-4.Les différents procédés d'oxydation avancée

#### II-4.1.Sonolyse

Un grand nombre d'études ont été effectuées sur l'utilisation de processus sonochimiques pour traiter une variété de contaminants chimiques, la plupart du temps dans des systèmes aqueux.

La sonolyse est principalement basée sur la cavitation acoustique comprenant la formation, croissance, et implosion des bulles dans un liquide, comme illustré sur la figure 2

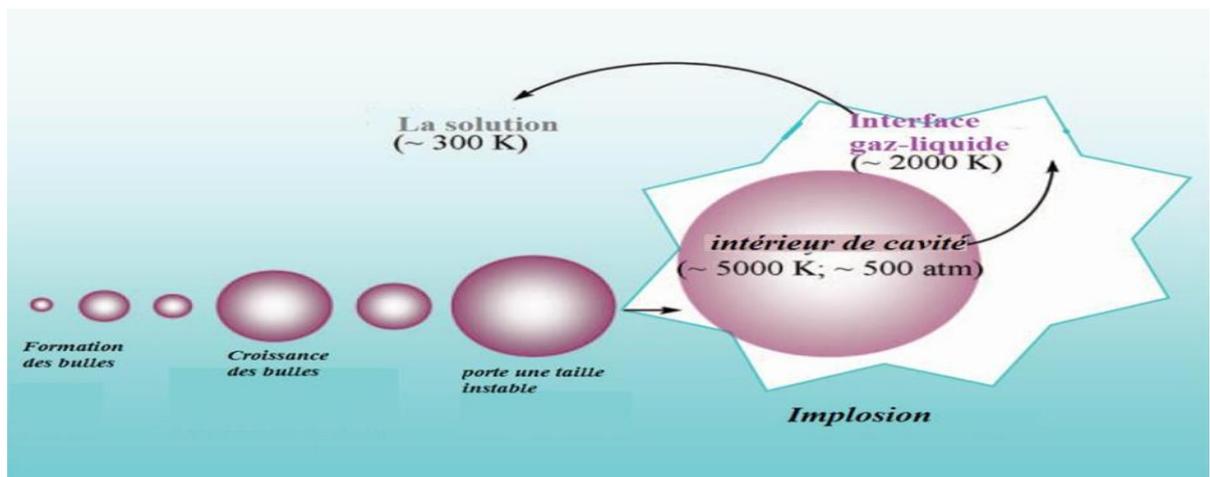


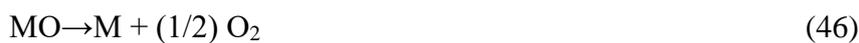
Fig. 2: Principe des ultrasons [54]

La sonolyse de l'eau peut être réalisée en présence de tout gaz [54]. À l'air libre, des activités sonochimiques sont améliorées parce que la dissociation thermique de la molécule d'oxygène peut se produire, menant à la génération de radicaux  $\text{HO}\cdot$  selon les réactions (35-39).

L'oxygène peut également agir en tant qu'extracteur d'atome d'hydrogène supprimant la recombinaison de HO• et H•, et un autre agent oxydant HO<sub>2</sub>• est en plus formé selon les réactions (39) et (40). D'ailleurs, un rendement plus grand de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> a lieu comme illustré dans les Eqs.(41) et (42).

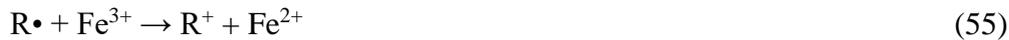


La combinaison des ultrasons avec d'autres procédés peut fournir une dégradation optimale des polluants organiques, par exemple : sonocatalyse, sonophotolyse, et sonophotocatalyse [69].



#### II-4.2 Procédé Fenton

La décomposition des polluants organiques (RH) par HO• est principalement par soustraction de H des liaisons C-H, N-H ou O-H (Eq. 57), et de s'ajouter aux liaisons C=C ou anneaux aromatiques, selon le potentiel d'ionisation des polluants organiques. Les radicaux organiques intermédiaires produits (R•) peuvent réagir avec Fe<sup>3+</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, formant R<sup>+</sup> et ROH (Eqs. 55, 58 et 59)



qui peuvent être encore oxydé. En présence d'oxygène, les radicaux  $\text{R}\cdot$  peuvent réagir avec  $\text{O}_2$  pour donner  $\text{HO}_2\cdot$  (Eq. 60), les radicaux peroxy ( $\text{ROO}\cdot$ ), ou radicaux oxyle ( $\text{RO}\cdot$ ), Eq.(61), dans lequel le polluant peut être finalement dégradé en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , et acides organiques

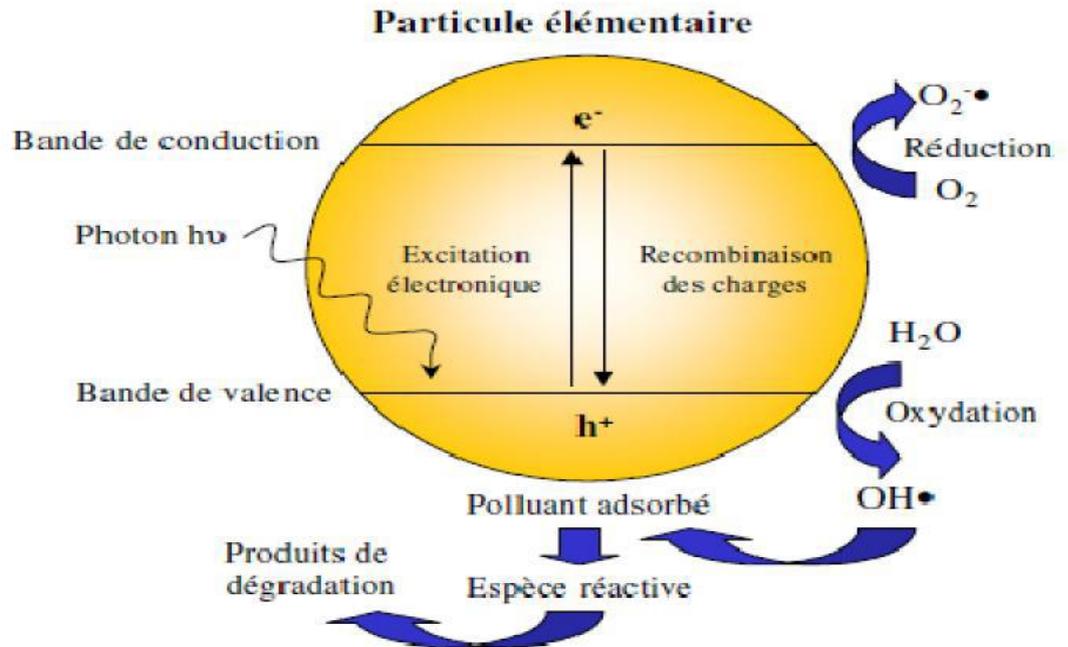
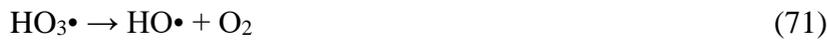
Dans le procédé Fenton on a plusieurs méthodes de processus

- ✓ Procédé photo – Fenton
- ✓ \*Procédé sono – Fenton
- ✓ Procédé électro – Fenton

### II-4.3-Ozonation

Les processus basés sur l'ozone sont probablement prometteurs pour le traitement efficace de l'eau contenant les composés organiques récalcitrants, tels que des chlorophénols, pesticides, et produits pharmaceutiques.

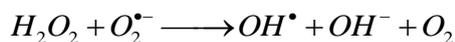
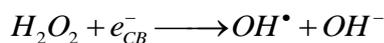
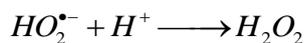
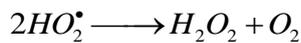
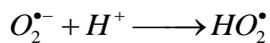
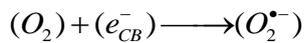
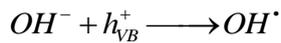
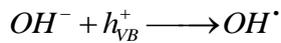
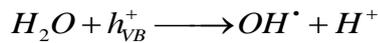
L'ozone est un oxydant très sélectif avec des potentiels standards de 2,07 V/ENH dans la solution acide et 1,25 V/ENH dans la solution basique, et est récemment utilisé beaucoup plus dans le traitement et la purification de l'eau. Il y a deux mécanismes d'oxydation, à savoir l'attaque électrophile directe par l'ozone moléculaire et l'attaque indirecte par la formation des radicaux hydroxyles.



#### II-4.4 Photoelectrocatalyse

La photo-électro-catalyse, est une technologie naissante dans laquelle une anode à base de film mince d'un matériaux est irradiée avec une lumière UV, a récemment suscité la grande attention pour le traitement d'eau usée [70,71]. Avec l'aide de la photocatalyse, la technologie électrochimique peut fournir un rendement beaucoup plus élevé pour le traitement d'eau usagée. Des électrons photo-induits sont extraits en continue à partir de l'anode par un circuit externe, qui cause la suppression de la recombinaison électron/trou (Eq.20) et l'inhibition des réactions électron-réactions intermédiaires (Eqs. 23-26). Simultanément, la génération de la plus grande quantité de trous de la réaction (19) et de HO• des réactions (21) et (22) est favorisée. Ainsi, la photo-électro-catalyse augmente en grande partie l'oxydation des polluants en comparaison à la photocatalyse.

Des recherches récentes sur l'élimination des polluants par photo-électro-catalyse ont démontré sa meilleure performance que la photocatalyse et l'oxydation électrochimique [72,73].



#### II-4.4.1 Photocatalyse hétérogène

Jusqu'aujourd'hui, la synthèse et l'application de divers photocatalyseurs [59,60], les mécanismes et la cinétique de dégradation des contaminants [61], les effets des paramètres opératoires [62], la formation photocatalytique de la liaison carbone-carbone [63], la photochimie sur des nanoparticules en métal [64], désinfection photocatalytique solaire de l'eau [65] ont été systématiquement étudiés et passés en revue.

Dans le processus photocatalytique, plusieurs photocatalyseurs ont été testés:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ , etc. [66]. Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est le catalyseur semiconducteur le plus largement utilisé, car il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique dans un large domaine de pH. Il a permis entre autre de conduire à la dégradation d'un certain nombre de molécules les plus diverses et notamment des colorants.

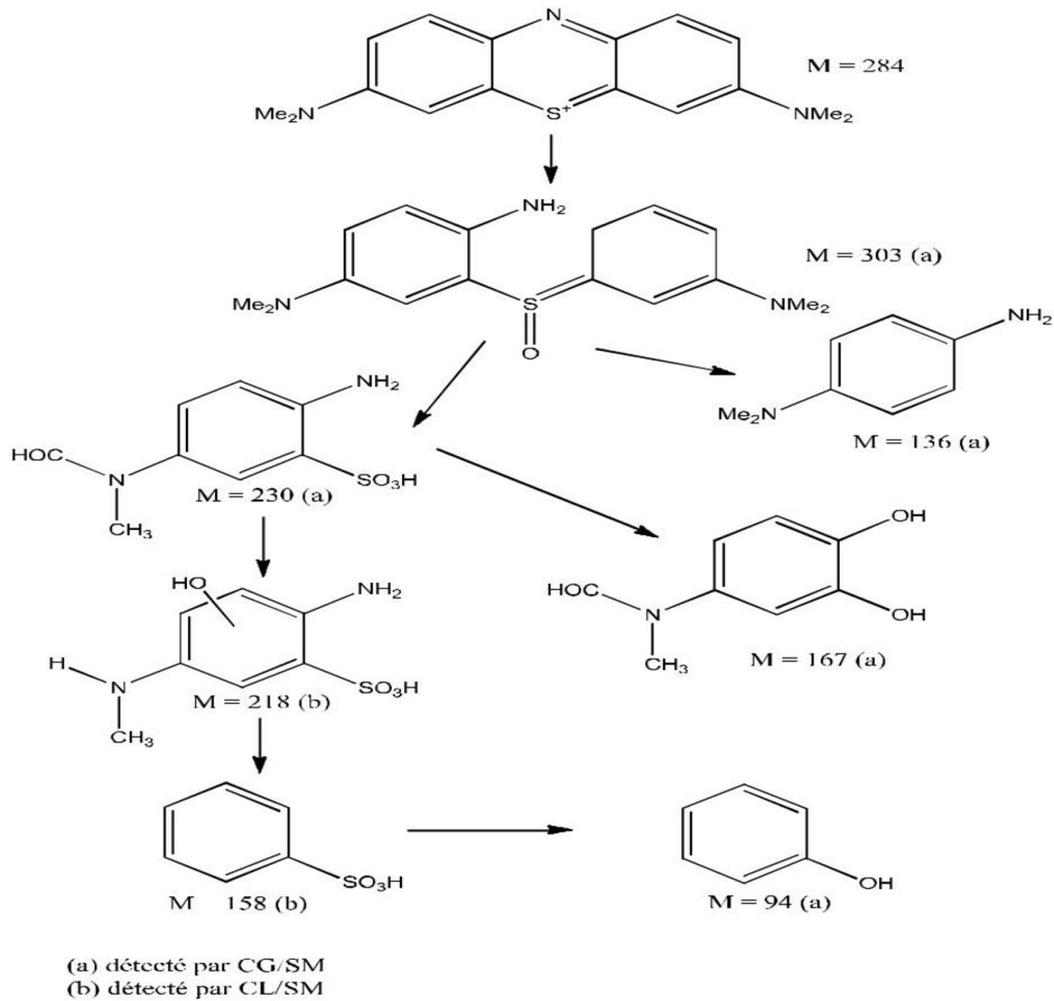


Fig. 3: Mécanisme de la dégradation photocatalytique du MB dans l'eau [68].

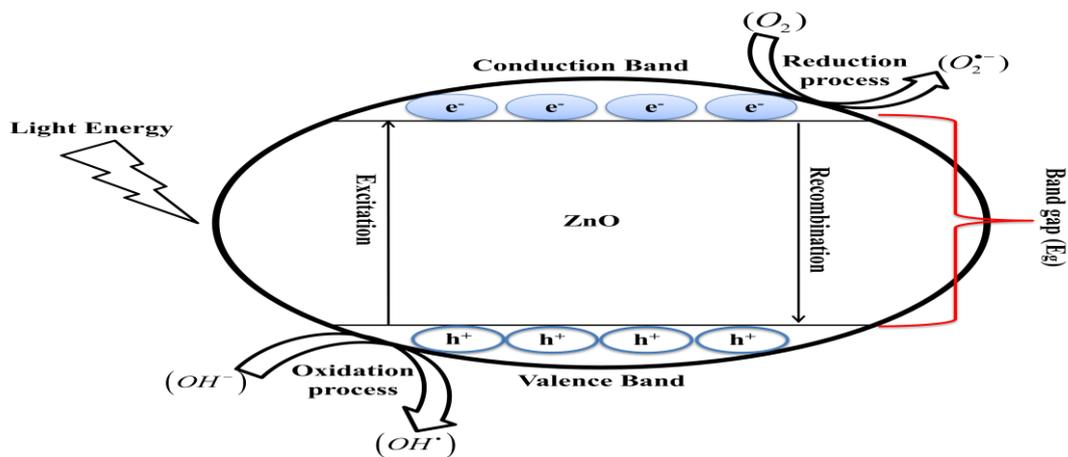


Fig.4 Schematic representation of photocatalytic activity of Methylene blue

**II-5 Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée** Afin d'étudier tous les procédés d'oxydation avancée, il est recommandé de faire une comparaison entre eux pour vérifier le procédé le plus efficace.

**Tableau I: Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée**

Technique	Avantage	Inconvénient
Sonochimie	-destruction complètement ou conversion des composés organiques.  -pas des produits chimiques utilisés.	-faible efficacité de dégradation.  -Procédé coûteux.  -Pression et température élevées.
Electro-Fenton	- Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique ( $Fe^{3+}$ , $Fe^{2+}$ par exemple)  - Simple d'utilisation  - Minéralisation efficace des organiques aromatiques.	Efficacité de courant diminue au cours du traitement - Évolution de la réaction parasite de production de $H_2$ pour des courants trop forts - Précipitation de $Fe(III)$ pour des pH trop élevés.
Ozonation( $O_3$ )	-Bonne capacité de traitement d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants.	-Courte durée de vie. - Produit relativement cher
Photocatalyse hétérogène	- Installation simple  - Dégradation efficace des composés organiques. -Pas d'additif chimique. - $TiO_2$ synthétisé à partir d'éléments disponible industriellement sans nuisance écologique.	- Application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible. - Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction - Colmatage des filtres - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Eaux usées troubles posent des problèmes.

Dans ce chapitre, nous avons rapporté une étude bibliographique sur les colorants présents dans les eaux issues des activités industrielles, plus précisément sur le bleu de méthylène, et les techniques de traitement qui sont les procédés d'oxydation avancée.

**Le bleu de méthylène** est un colorant cationique hétérocyclique persistant, il est utilisé dans plusieurs domaines tels que la médecine comme antiseptique, la chimie comme indicateur d'oxydoréduction, la biologie comme colorant vital...etc. comme la majorité des colorants synthétiques, le MB a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux.

Les procédés d'oxydation avancée représentent un puissant moyen pour la réduction de polluants réfractaires et/ou toxiques dans les eaux usées. Ils dégradent les molécules jusqu'à la minéralisation afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement empêcher la formation de produits cancérogènes.

Les évaluations des coûts globaux disponibles indiquent que les POA sont des technologies économiques et efficaces pour la réduction des polluants.

# CHAPITRE II

**Propriétés de l'Oxyde de Zinc**

## II-1-Notions Sur Les Couches Minces

Avant de citer quelques généralités sur les oxydes métalliques sous forme des couches minces, particulièrement l'oxyde de zinc et leurs applications. Nous rappelons d'abord en premier lieu, qu'une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé « substrat » [1], où la distance entre les deux surfaces limites (épaisseur) est très réduite, de telle sorte qu'elle varie de quelques nanomètres "nm" à quelques micromètres "µm" [2]. Ceci est dû à une bidimensionnalité qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques en général et notamment les phénomènes de transport. Il est assez évident que plus la couche sera plus fine l'effet de bidimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement, au-delà d'un certain seuil, l'effet d'épaisseur devient non négligeable et le matériau retrouve ses propriétés du matériau massif (Figure II.1) [1,2].

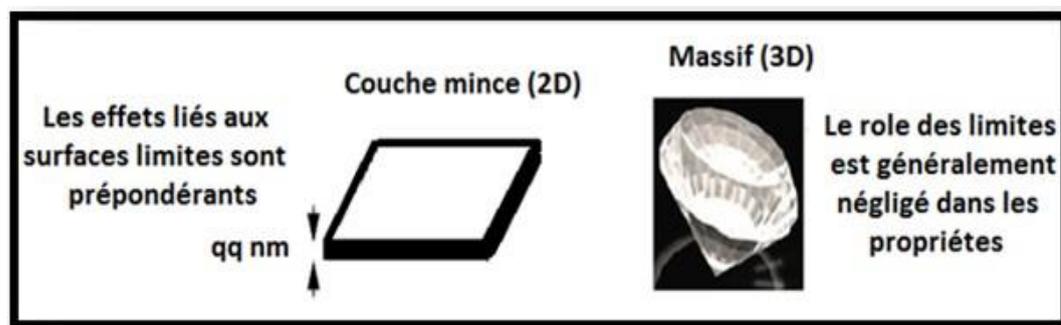


Figure II.1. Exemple d'un matériau en 2D et 3D. [3]

## II -2.Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCOs)

L'Oxyde Transparent Conducteur (Transparent Conductive Oxides : TCOs) est un matériau défini par une forte conductivité électrique d'environ  $10^3(\Omega\text{cm})^{-1}$  [4], combiné avec une forte transparence optique dans le visible et proche infrarouge. La recherche a montré que, ses deux caractéristiques sont fortement liées à l'épaisseur et la surface de la couche déposée [5].

Historiquement, la première coexistence de la double propriété de conductivité électrique et transparence a été observée en premier lieu par K. Badeakeren 1907 [6,7] sur des couches minces d'oxydes de cadmium CdO, après cette première observation la recherche devient vraiment intensive à partir des années 80. Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs dégénérés de type n à grand gap (3.4 eV), peuvent être symbolisés par MO avec **M** un atome de métal et **O** un atome d'oxygène. Ces dernières années quelques TCO dopés p sont étudiés ( $\text{CuAlO}_2$ ) [8,9].

En principe les porteurs libres dans les TCOs sont des donneurs natifs en particulier les atomes de métal en position interstitielle et/ou des sites d'oxygène vacants, et leur concentration peut varier entre  $10^{19}$  à  $10^{21}\text{cm}^{-3}$  [10]. D'une manière générale les TCOs présentent des propriétés instables dans le domaine des hautes températures, ceci peut être évité en utilisant des TCOs dopés tels que :  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ,  $\text{SnO}:\text{Cd}$ ,  $\text{SnO}:\text{F}$ ,  $\text{CdInO}$ ,  $\text{In}_x\text{O}_2:\text{F}_3$ , etc. Grâce à la grande disponibilité de sa matière première et sa non-toxicité,

l'oxyde de zinc occupe actuellement une place de choix parmi les oxydes prometteurs pour se substituer aux oxydes transparents conducteurs [11].

### II-2.1-Critères de choix d'un TCO

Pratiquement plusieurs critères influencent les choix d'un TCO, tels que la méthode de dépôt, la non toxicité, la dureté des couches, l'adhérence, l'épaisseur, la température de dépôt, et le coût de fabrication. Pour une application photovoltaïque, le TCO le plus approprié est celui qui présente une bonne conductivité électrique avec une bonne transparence optique, ainsi que celui qui présente un bon facteur de mérite. Pour comparer les TCOs, Haacke [12] en 1976 a défini un rapport entre la transmittance (T) et la résistance surfacique ( $R_s$ ), appelé facteur de mérite (F) s'exprimant en  $\Omega^{-1}$ , donné par la relation :

$$F = T/R_s$$

$$\text{Où: } R = \rho/d$$

$\rho$ : résistivité.

$d$ : épaisseur.

### II-3. Propriétés des TCOs

#### II-3.1. Propriétés optiques

Les propriétés optiques principales d'un matériau sont : la transmission, la réflexion et l'absorption, ces phénomènes sont caractérisés par les paramètres T (Transmittance ou facteur de transmission), R (Réflectance ou facteur de réflexion), A (absorbance ou facteur d'absorption) et  $\alpha$  (coefficient d'absorption).

#### Facteur de transmission

La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière

transmise ( $\phi_T$ ) et l'intensité de la lumière incidente à la surface ( $\phi_0$ ) à travers le matériau considéré.

### Facteur de réflexion

La réflectance d'un matériau est l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface ( $\phi_R$ ) par rapport à l'intensité lumineuse incidente ( $\phi_0$ ).

### Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) est calculé à partir des données de la transmission et de la réflexion en utilisant la relation de Berr-Lambert :

$$T = (1 - R) \cdot e^{-\alpha d}$$

Où :

- $T$  : Coefficient de transmission.
- $R$  : Coefficient de réflexion.
- $d$  : Epaisseur du film considéré.
- $\alpha$  : Coefficient d'absorption dépend de la longueur d'onde  $\lambda$ .

### Coefficient d'extinction $k$

Le coefficient d'extinction (aussi appelé coefficient d'atténuation) d'une substance particulière, noté  $k$ , mesure la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique traversant ce milieu. Il dépend du matériau et de la longueur d'onde.

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

### II-3.3 .Propriétés électriques

Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis les années 1970 [13]. Ces propriétés électriques sont décrites par celles des semi-conducteurs à large gap. Les TCOs sont des matériaux semi-conducteurs possèdent un large gap ( $E_g$ ), plus une conductivité électrique dans la gamme  $10^{-4}$  à  $10^5$  ( $\Omega.cm$ )<sup>-1</sup> [14]. Notons que la conductivité électrique  $\sigma$  des TCOs est due aux défauts intrinsèques (lacunes d'oxygène et atomes du métal dans des positions interstitielles) ou aux dopants extrinsèques. Elle s'exprime par :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = q \cdot n \cdot \mu$$

$\sigma$  : Conductivité électriques.

$n$  : Densité de porteurs de charges.

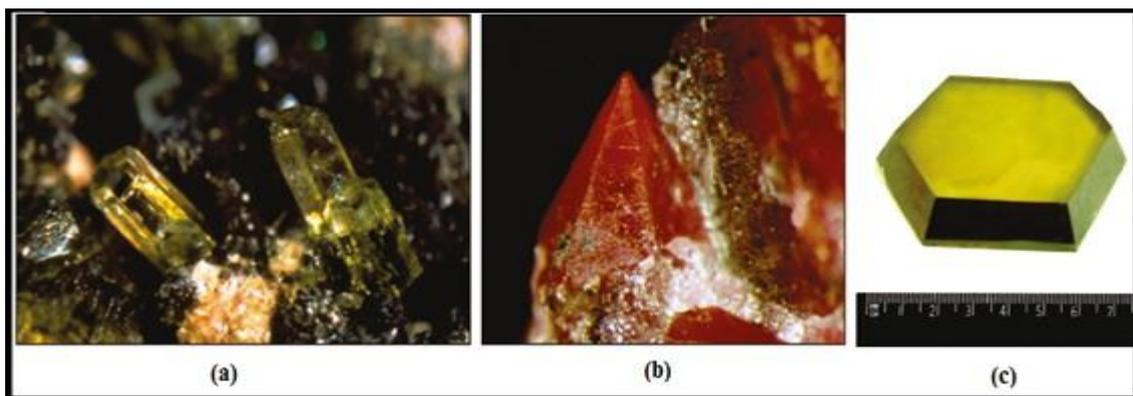
$\mu$ : Mobilité des porteurs de charge

$q$  : Charge électrique élémentaire de l'électro

THE PERIODIC TABLE OF ELEMENTS																																																																													
1 H																	2 He																																																												
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																																																												
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																																																												
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																																																												
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																																																												
55 Cs	56 Ba	57-71 -	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																																																												
87 Fr	88 Ra	89-103 -	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo																																																												
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>57</td><td>58</td><td>59</td><td>60</td><td>61</td><td>62</td><td>63</td><td>64</td><td>65</td><td>66</td><td>67</td><td>68</td><td>69</td><td>70</td><td>71</td> </tr> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>89</td><td>90</td><td>91</td><td>92</td><td>93</td><td>94</td><td>95</td><td>96</td><td>97</td><td>98</td><td>99</td><td>100</td><td>101</td><td>102</td><td>103</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>MD</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </tbody> </table>																		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	MD	No	Lr
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																																																															
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																																															
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																																																															
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	MD	No	Lr																																																															

## II-4.L'oxyde De Zinc

L'oxyde de zinc est un matériau faisant partie de famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ce composé font de lui un candidat idéal dans plusieurs domaines. Il possède des propriétés très diverses utilisées depuis des siècles à de multiples domaines, de la peinture aux toitures, des capteurs piézoélectriques aux cosmétiques. Ci-dessous, nous montrons brièvement les diverses propriétés bien connues de l'oxyde de zinc, que ce soit d'un point de vue cristallographique, électrique ou bien encore optique. L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral [15]. C'est un semi-conducteur II-VI à large bande interdite directe dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient (sa couleur rouge par exemple, est dû à la présence de manganèse au sein du matériau ; pur, il est transparent) et en fonction de son écart à la stœchiométrie.



**Figure II.2 ZnO massif sous sa forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c) [16].**

## II-5. Propriétés cristallographiques

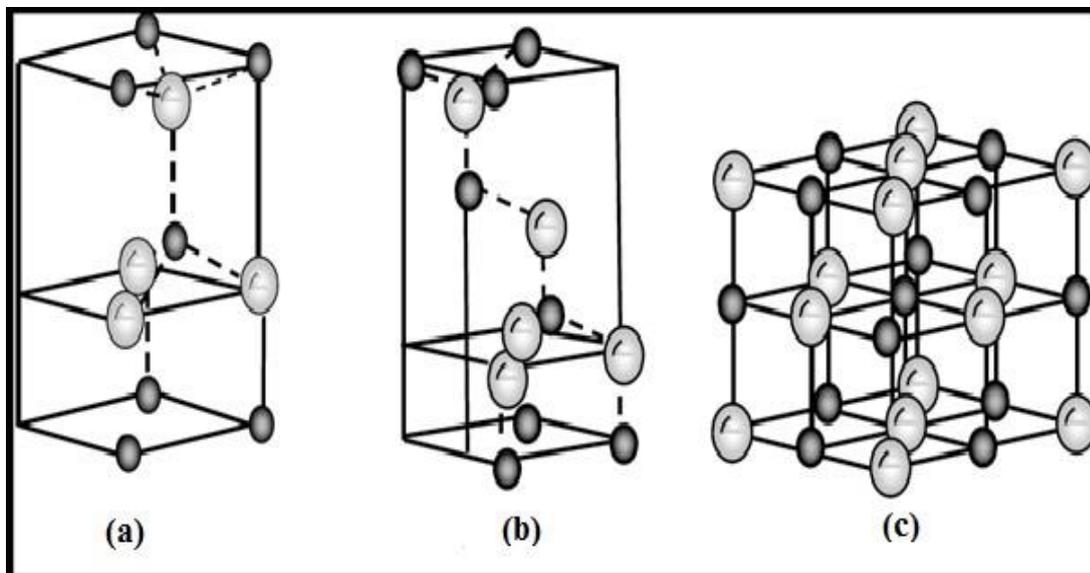
Du point de vue cristallographique l'oxyde de zinc cristallise suivant les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes; Wurtzite hexagonal (B4), Zinc blende (B3) et la structure NaCl (B1). Dans les conditions ordinaires de température et de pression les films d'oxyde de zinc sont principalement connus sous le nom de structure Wurtzite (figure II.3a)[17], cette structure est une structure thermodynamiquement stable à température ambiante, la structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubiques (figure II.3. b), et la structure Rocksalt (NaCl) est obtenue lorsque une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Würtzite [18](figure II.3. c). Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression

atmosphérique.

L'oxyde de zinc en phase hexagonale compacte Würtzite peut être décrit par l'enchevêtrement de deux réseaux de type hexagonal compact l'un de  $Zn^{2+}$  et l'autre de  $O^{2-}$  décalés d'un vecteur  $u = 0,379 c$  [17,19], et où les ions de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène [20]. En réalité, l'environnement de chaque ion ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance entre les voisins les plus proches dans la direction  $c$  légèrement différent de celui des trois autres voisins.

Les paramètres de maille sont  $a = 3,2498 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,2066 \text{ \AA}$  et  $\beta = 120^\circ$  [21,22] (b) zinc blende, (c) rocksalt cubique. Les grandes sphères grises représentent les atomes de zinc et les petites sphères noires représentent les atomes d'oxygène [23].

D'après la référence [24], la structure cristallographique de ZnO, peut être considérée comme une structure relativement vide. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène représentent seulement 40% de la structure volumétrique du cristal. Cela contribue à expliquer une partie des propriétés particulières de l'oxyde de zinc, qui liées à certains phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide.



**Figure II.3. Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) hexagonale wurtzite, (b) Zinc Blende, (c) NaCl.**

### II-5.1. Propriétés électriques

Du point de vue de la micro-électronique, l'oxyde de zinc est un semi-conducteur dégénéré de type n, qui a des propriétés électriques très intéressantes. Les travaux de recherche [25,26] expliquent la grande conductivité des couches de ZnO purs qui allant de  $10^{-4}$  à  $105 \Omega \text{ cm}$  par la forte concentration en porteurs libres (électrons) d'environ de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , traduit en des lacunes d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle [27,28]. 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 [29,30] 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 [31]. 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 libres des couches ZnO en fonction de la méthode et les conditions de dépôt.

Méthode de dépôt	Température du substrat	Type	P( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	N( $\text{cm}^{-3}$ )	Réf
Spray	500	N	$1.62 \times 10^{-1}$	$6.8 \times 10^{15}$	[32]
	450	N	$6.00 \times 10^4$		[33]
	350	N	$2.70 \times 10^3$		[34]
CVD	500	N	$3.07 \times 10^{-3}$	$7.41 \times 10^{20}$	[35]
	320	N	$1.25 \times 10^{-1}$	$6.4 \times 10^{18}$	[36]
	140	N	$7.31 \times 10^{-4}$		[37]
PLD	400	P	3	$1.6 \times 10^{17}$	[38]

**Tableau II.1. 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).

### II-5.2. Propriétés optiques

L'oxyde de Zinc est un semi-conducteur II-VI ayant un gap direct, possédant une largeur de bande interdite d'environ de 3.37eV sous forme massif à température ambiante. L'indice de réfraction à l'état massif est égal à 2 [39]. Une autre propriété importante du ZnO est sa forte transmittance, il est susceptible de laisser passer la lumière visible jusqu'à 90% dans le cas d'une meilleure qualité cristalline.

Sous forme de couche mince les propriétés optiques de ZnO dépendent des conditions de préparations, le traitement thermique appliqué, l'épaisseur de la couche, la méthode de dépôt utilisée, le type et la concentration du dopant, et le type du substrat utilisé. A titre d'exemple, l'amélioration de la stœchiométrie d'oxyde de zinc mené à une augmentation du gap optique et à une diminution du coefficient d'absorption [40]. L'indice de réfraction de ZnO sous forme de couche mince à une valeur qui varie entre 1.90 et 2.20 [8]. La bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,16eV et 3.39eV [41].

Méthode de Dépôt	Température du substrat	L'épaisseur (nm)	Transmittance %	E <sub>g</sub> (ev)	Réf
Spray	500	-	80	3.27	[32]
	420	210	98	3.31	[33]
	350	-	85	3.32	[34]
CVD	500	-	100	3.44	[35]
	320	460	85	3.28	[36]
	140	-	93	3.44	[37]
PLD	400	-	99.8	3.17	[38]

**Tableau II.2. Propriétés optiques de ZnO.**

L'étude des propriétés de luminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau. En raison de son efficacité élevée et de son énergie de liaison d'excitation (60 meV), la luminescence des couches minces de ZnO a été étudiée intensivement. Les études théoriques et expérimentales, montrent que le ZnO possède des propriétés de photoluminescence (PL). En effet, l'émission UV ou l'émission excitonique à 380 nm due à la recombinaison de paires électrons trous, tandis que les émissions dans la partie du visible : le vert (2.5eV-525 nm) et le jaune (2.2 eV-564 nm), le bleu (2.88 eV -430 nm) [42,43], le rouge(1.9 eV -640 nm) [44], sont dues aux défauts liés

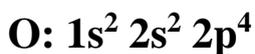
aux émissions des niveaux profonds tels que les intersites de zinc et les lacunes d'oxygène[45].

### II-5.3. Propriétés chimiques et catalytiques

Grâce à ses propriétés surfaciques sous forme de couche mince, l'oxyde de zinc possède des propriétés très intéressantes pour des applications technologiques, tel que l'absorption de surface en effet les propriétés électriques de ce matériau varient en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface, d'où son application en tant que capteur chimique ou d'humidité [46]. L'aptitude d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin, de ses propriétés de surface, du dopage du semi-conducteur (lacunes, atomes en positions interstitiels, etc). L'oxyde de Zinc a également les propriétés catalytiques, notamment avec des réactions déshydrogénation et d'oxydation. Dans l'eau, il peut agir comme catalyseur photochimique pour des réactions telles que : l'oxydation de l'oxygène en ozone, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Il peut être utilisé comme capteur chimique des gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ) [20, 46, 47].

### II-5.4. Structure électronique de bande

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



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

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

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

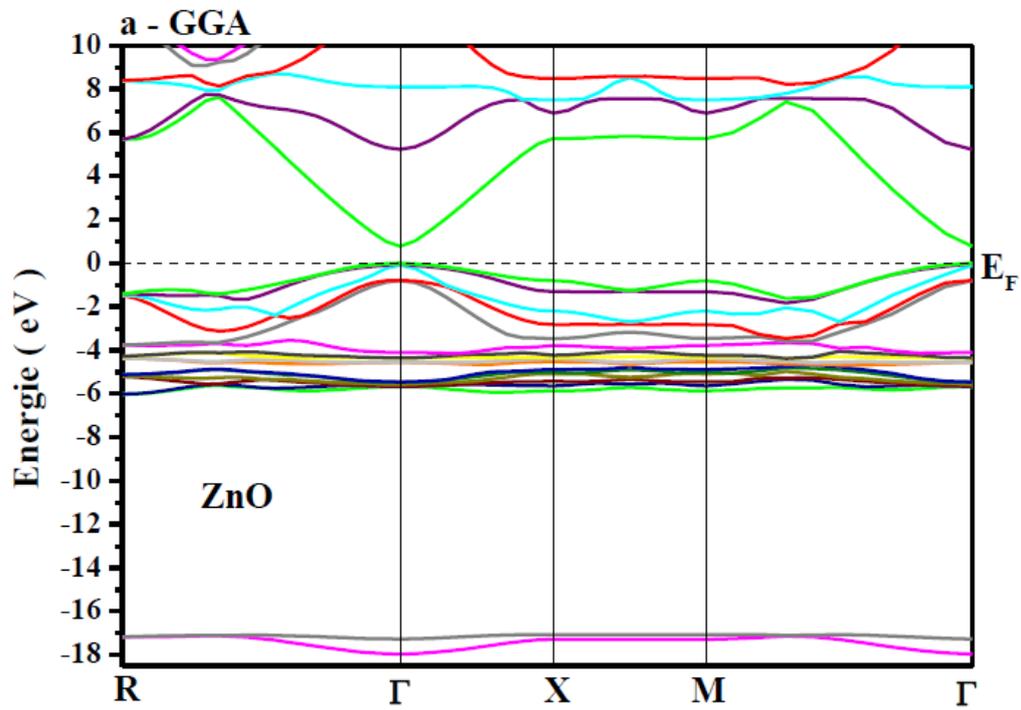


Figure II -4 Structure de bande de ZnO

**II-5.5. Propriétés physiques**

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300 K a <sub>0</sub> c <sub>0</sub> c <sub>0</sub> /a <sub>0</sub>	0,325 nm 0,521 nm 1,602(1,633 pour la structure hexagonale idéale)
Masse volumique	5,606 g.cm <sup>-3</sup>
Phase stable à 300 K	Wurtzite
Point de fusion	1975° C
Conductivité thermique	1-1,2 W. m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Coefficient d'expansion linéaire (°C)	a <sub>0</sub> : 6,5 10 <sup>-6</sup> , c <sub>0</sub> : 3,0 10 <sup>-6</sup>
Constante diélectrique statique	8,656
Indice de refraction	2,008-2,029
Energie de la bande interdite (gap)	3,3 eV (direct)
Concentration de porteurs intrinsèques	< 10 <sup>6</sup> cm <sup>-3</sup>
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0,24
Mobilité Hall de l'électron à 300 K pour une conductivité de type n faible	200 cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>
Masse effective du trou	0,59
Mobilité Hall du trou à 300 K pour une conductivité de type p faible	5-50 cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>

**II-5.6. Propriétés piézoélectriques:**

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi- conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [48]) cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions.

Cette polarisation se propage dans tout le Cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal.

Parmi les semi-conducteurs liés tétraédrique, il a été établi que ZnO a la plus forte tenseur Piézoélectrique, ou au moins une comparable à Celle de GaN et AlN.

### **II-6.Intérêt technologique de ZnO:**

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique. La mise en oeuvre de technologies de fabrication de couches minces de ZnO a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration et la protection des surfaces. Selon le type d'application les procédés de fabrication sont plus ou moins complexes mais ils relèvent tous des procédés décrits précédemment.

### **II-7.Quelque Application De ZnO:**

#### **-Cellules Photovoltaïques**

La cellule PV ou encore photopile est le plus petit élément d'une installation photovoltaïque.

#### **-Applications optoélectroniques**

Depuis plusieurs années, un effort important a été développé dans les domaines des applications des semi-conducteurs à large bande interdite tel que le ZnO en optoélectronique. Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV

#### **-Protection UV**

Son aptitude à absorber la lumière UV fait de l'oxyde de zinc un candidat de choix pour les crèmes solaires

#### **-Capteurs de gaz**

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H<sub>2</sub>...) va engendrer une augmentation de la conductivité de la couche de ZnO alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Le seuil de détection, la reproductibilité, la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés

#### **-Capteur piézoélectrique**

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO sont utilisées comme détecteur de pression. Grâce à ses excellentes propriétés piézo-électriques, optiques, semi-conductrices et catalytiques, les couches minces de ZnO jouent un rôle très important en nanotechnologie et connaissent un développement de plus en plus important depuis ces deux dernières décennies.

## II-8. Différents Types De Defauts Dans Le ZnO

Les défauts présents dans les couches d'oxyde de Zinc sont reliés aux conditions et aux méthodes d'élaboration. On peut donner les défauts suivants:

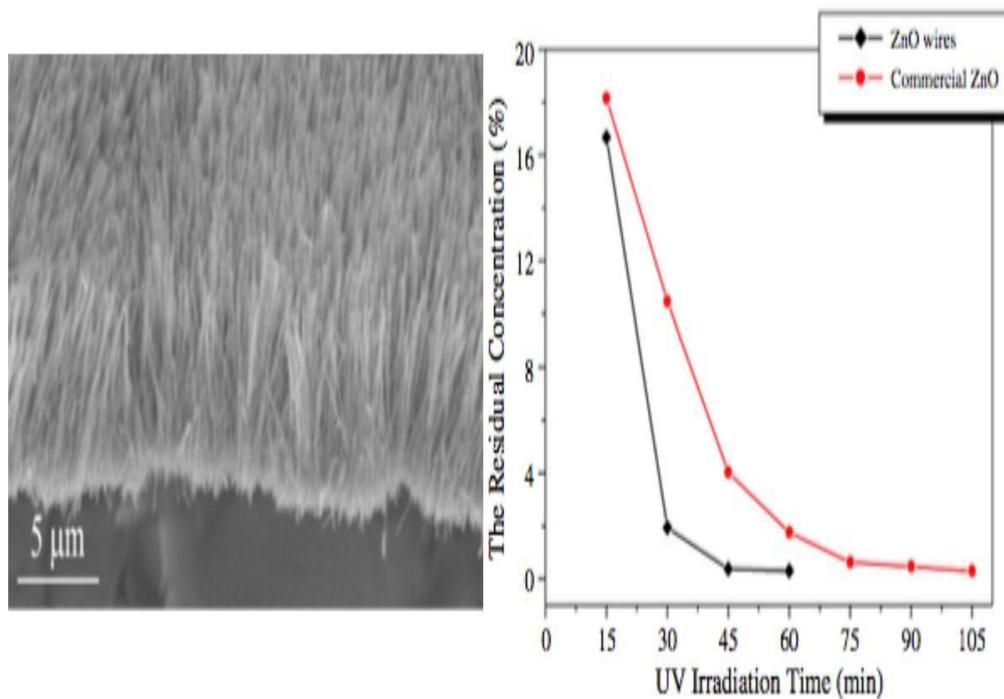
- 1) Défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- 2) Défauts linéaires (dislocations et joints de grains).
- 3) Défauts plans (mâcles, joints de grains).

## II-9. Photo catalyseurs comparaison de $\text{TiO}_2$ Et $\text{ZnO}_2$

En 1972, Fujishima [49] a mis en évidence les propriétés photo catalytiques de  $\text{TiO}_2$  ayant la capacité de produire des radicaux d'hydroxyles sous irradiation d'une source UV. Ces radicaux auront pour rôle de minéraliser les polluants tels que les colorants, les hydrocarbures, les pesticides, les acides carboxyliques, etc ... pour les transformer en produits moins nocifs pour l'environnement tels que le  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{N}_2$ , etc. En tant que semi-conducteur à large gap, comme le  $\text{TiO}_2$ , le ZnO a été largement utilisé en tant que catalyseur pour le traitement de l'eau [50], grâce à son fort pouvoir oxydant. Xu et al. [58] ont pu comparer la capacité de dégradation du naphthalène entre les nanofils de ZnO et une poudre commerciale constituée de nanoparticules de ZnO (taille  $< 1 \mu\text{m}$ ) soumis à une irradiation UV. La figure II.1BIS (b) montre que la concentration du produit résiduel est fortement réduite grâce à la grande surface spécifique des nanofils du ZnO (figure II.1BIS).

L'efficacité de la dépollution du ZnO dépend non seulement de la surface spécifique des nanostructures, mais aussi de leurs propriétés structurales telles que déterminées par le degré de perfection du réseau cristallin et la concentration des lacunes et les atomes en positions interstitiels, etc [52].

Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le  $\text{SnO}_2$  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) [53]. Ce dernier TCO constitue le point central de ce travail de thèse



**Figure II.5. (a) Image MEB de nanofils de ZnO en vue transversale utilisé en tant que photocatalyseur, (b) Courbes de concentration de naphthalène résiduel avec différents temps d'irradiation d'UV sur les nanofils de ZnO, et les poudres commerciales de ZnO [51]**

### II-10. Avantages Du ZnO

Les principaux avantages du ZnO sont :

- 1) Effet piézoélectrique élevé ( $e_{33}=1.2 \text{ C/m}^2$ . parmi le plus hauts de tous les semiconducteurs).
- 2) Conductivité thermique élevée de  $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (comparées à 0.5 celle du GaAs).
- 3) Plus grande énergie de liaison d'excitons des semiconducteurs 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).
- 4) Mobilité de dérive saturée à des champs plus élevés que ceux pour GaN (ce qui attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- 5) Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.
- 6) Module de cisaillement très grand  $\sim 45.5 \text{ Gpa}$  (indique la stabilité du cristal), par exemple : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium

# CHAPITRE 3

**Méthode de dépôts et techniques de caractérisation**

### III-1 méthodes D'élaboration des couches minces De ZnO

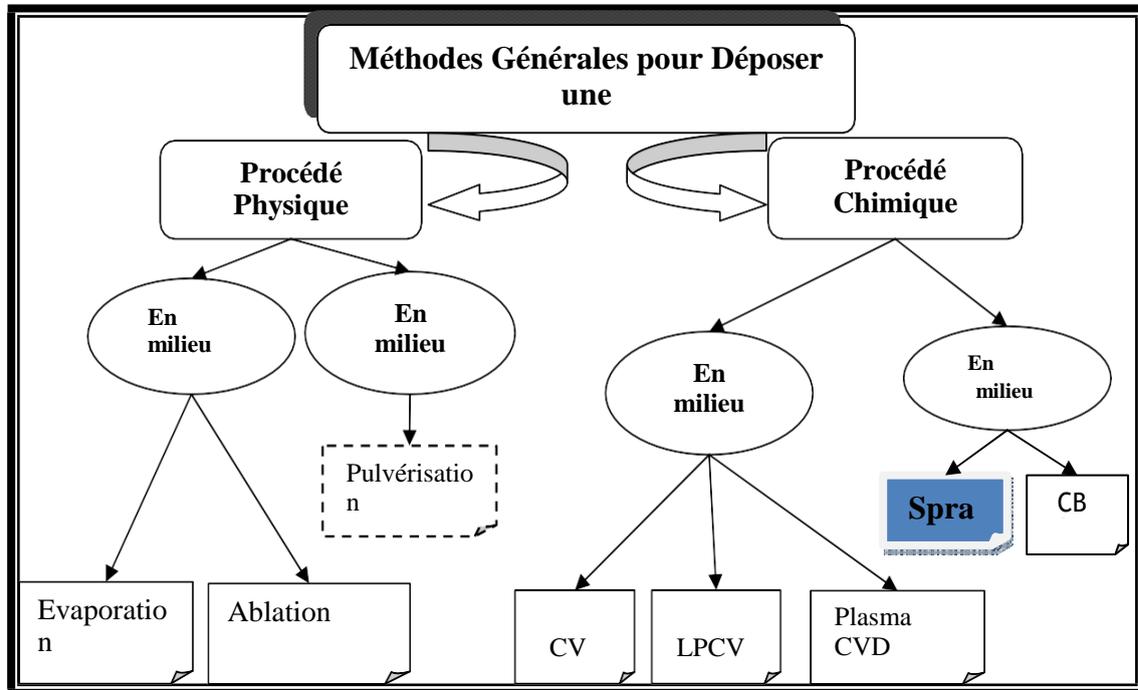
Selon, le type du matériau utilisé comme source (solide, gaz, liquide) pour déposer une couche mince, et suivant le procédé de transport vers le substrat, on distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques, telles que la pulvérisation ou l'évaporation, 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) [1], et l'épitaxie en couches atomiques (Atomic Layer Epitaxy ALE) [2], tandis que les méthodes de spray pyrolyse [3], sol-gel [4], spin-coating [5] et dipcoating [6] 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 III.1. Différentes méthodes d'élaboration des films.**

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés par la méthode pulvérisation chimique dite «Spray Pyrolysis» disponible au sein du laboratoire.

### III-2.1 Dépôts chimiques en phase vapeur :

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

- Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique [7] ou à basse pression [8] ;
- Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [9,10] ;
- Le dépôt par couche atomique (ALD) [11] ou epitaxiée (ALE) [12] et la photo-ALE [13] ;

- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [14], la photo-CVD [15], et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO [16].

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence.

Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et d'avoir une température de réaction souvent élevée

### **III-2.2 Dépôts physiques en phase vapeur :**

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

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

### **III-3 Étapes de dépôt d'une couche mince**

Comme il est illustré sur la figure. III-2, le dépôt d'une couche mince se fait selon quatre étapes :

#### **La source**

Elle constitue le matériau de base du film mince à déposer. Elle peut être sous forme solide, liquide, vapeur ou gazeuse.

#### **Transport**

Le transport des espèces de la matière à déposer s'effectue dans un vide poussé ou un fluide "principalement des gaz". Le milieu peut affecter l'uniformité du flux des espèces, ce qui influe sur la couche déposée.

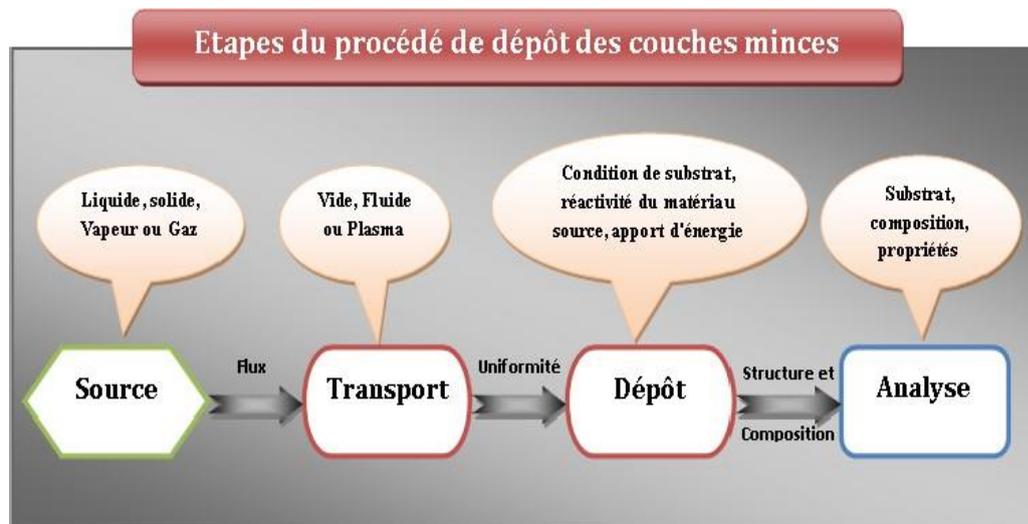


Figure III-2. Diagramme des étapes du procédé de dépôt des couches minces.

### Croissance de la couche déposée sur le substrat

Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence. Le processus de dépôt de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont l'état de surface (rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui se dépose), la réactivité du matériau arrivant sur cette surface (coefficient de collage) et l'énergie déposée sur la surface (température du substrat, photons, ions positifs)[17].

### L'analyse

La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné. Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi [1,18].

### III-4 Mécanismes de la formation de la couche

Indépendamment de la technique et les conditions de dépôt, la formation d'une couche mince, sur la surface du substrat, s'effectue en deux phases : phase de nucléation (germination) poursuivie d'une phase de croissance.

## Nucléation

Les espèces pulvérisées d'un précurseur, au moment du contact avec le substrat, perdent leurs capacités de déplacement, elles peuvent s'y adsorber physiquement sur la surface du substrat. En premier lieu, ces espèces adsorbées ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat, cela est dû à une diffusion de ces dernières jusqu'à ce qu'elles atteignent des sites favorables, où elles créent des amas (clusters). Plus tard, ces clusters s'associent entre eux pour créer des îlots qui se condensent les uns aux autres en recouvrant toute la surface.

## Croissance

Selon les conditions thermodynamiques du dépôt et l'état de la surface du substrat, la croissance de la couche peut être décrite comme étant:

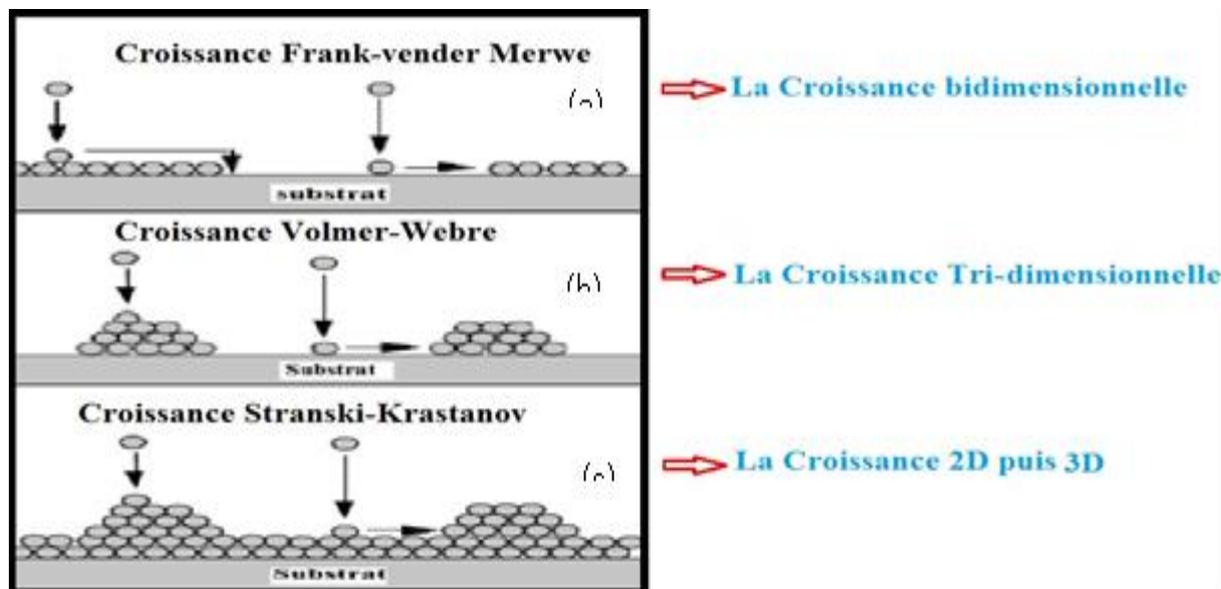


Figure III.3. Modes de croissance de la couche mince [19].

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressées par la méthode pulvérisation chimique dite «Spray Pyrolysis» disponible au sein de laboratoire .

### III-5 Technique De Dépôt Par Pulvérisation Chimique Reactive Ou Spray

Ces dernières années de nombreuses recherches se sont intéressées à l'élaboration des couches minces par des méthodes simples et moins coûteuses (évaporation, sol-gel, pulvérisation chimique...) [20].

La méthode de pulvérisation chimique réactive dit "spray" elle a été connue depuis le 16ème siècle [21]. Actuellement cette technique est employée pour déposer des couches minces d'oxydes métalliques ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ), en vue d'applications dans différents domaines: batteries rechargeables [22,23], piles à électrolytes solides [24,25,26], systèmes micro électromécaniques [27,28], réacteurs à échange de chaleur [29], couches de protection pour

diélectriques, [30], capteurs [31], et même implants céramiques biomédicaux [32]. De plus, quelques études parlent aussi de couches minces de protéines ou de polymères déposés à l'aide de cette technique.

### **III-6.Principe général du procédé spray**

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

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

La méthode par spray pyrolyse, est une technique largement utilisée pour préparer des matériaux sous différents formes : minces, épaisses, denses, poreuses et poudres. Même des dépôts multicouches et des revêtements en céramique peuvent être préparés en utilisant cette technique [33].

Le principe de cette technique est basé sur la formation des gouttelettes d'une solution contenant les différents constituants du composé transportés par un flux pour être déposés sur un substrat chauffé par un système de chauffage à des températures appropriées (l'activation de la réaction chimique entre les composés). Ainsi le solvant s'évapore et les autres élément réagissent pour former le composé final ( d'où le nom pyrolyse : "pyro" pour chaleur et "lyse" pour décomposition ) [34]. Cette expérience peut être effectuée sous une atmosphère normale [35], comme elle peut être réalisée dans une chambre de réaction sous un vide d'ordre de 50 Torr [36].

Généralement l'épaisseur de la couche déposée par cette méthode dépend de la concentration du précurseur, du volume de la solution à pulvériser et du temps de dépôt.

#### **III-6.1.les avantages de cette méthode nous pouvons citer :**

1. Possibilité de former une grande variété de composés multi-élémentaires et d'obtenir une composition chimique uniforme.
2. Bien adaptée à l'obtention de couches minces.
3. Vitesse de dépôt importante.
4. Très faible consommation d'énergie.
5. Équipement très simple, peu couteux et rentable.

Cette technique suit quasiment les mêmes étapes que lors d'un processus CVD, la différence principale provient de la génération de l'aérosol (un aérosol est un ensemble de particules, solides ou liquides, d'une substance chimique en suspension dans un milieu gazeux). La

description de la formation des films par la méthode spray pyrolyse peut être divisée en

- **trois étapes principales :**

✓ **Génération de l'aérosol :**

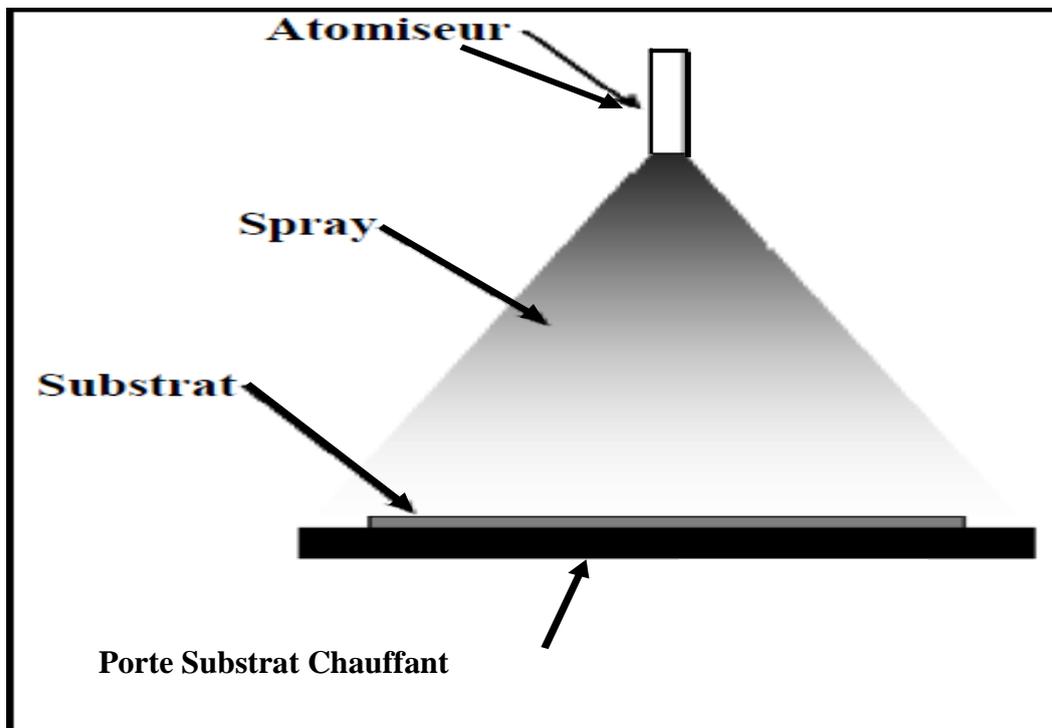
Des gouttelettes plus fines sont générées par l'atomiseur à la sortie du bec.

✓ **Transport de l'aérosol :**

le transport des espèces pulvérisée vers le substrat s'effectue par un gaz comprimé (l'air comprimé), champ électrostatique.

✓ **Décomposition** de la solution des précurseurs sur la surface du substrat par réaction de pyrolyse.

Un système typique du spray pyrolyse contient généralement un pulvérisateur, une solution de précurseur, un système de chauffage et un thermocouple qui permet la détection de la température (figure III.4).



**Figure III.4. Diagramme schématisé d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse**  
**Modes d'atomisation**

Un atomiseur est un bec de faible rayon ou un appareil professionnel qui permet la pulvérisation de fines gouttelettes et les distribue dans l'air. Plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur) [37], ultrasonique [38], électrostatique [39], etc.

### **-Spray ultrasonique**

Le principe de base de ce mode d'atomisation consiste l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (ultrasons environ 40 KHz) pour fragmenter des espèces liquides en une multitude de petites gouttelettes de tailles homogènes et plus fines qui sortent du bec sous forme d'un jet. Cette dernière arrive sur la surface d'un substrat chauffé à une température défini. Au niveau de la surface du substrat, certains éléments de la réaction chimique seront instantanément éliminés (des éléments volatils), il ne reste que le composé à former. Cette technique conduit à l'obtention d'une couche mince homogène et de bonne qualité.

Les travaux expérimentaux réalisés confirment les propriétés suivantes de la pulvérisation ultrasonique des liquides:

- ✓ distribution très étroite du diamètre des gouttelettes;
- ✓ possibilité de contrôler le diamètre moyen des gouttelettes et le débit du liquide à pulvériser de manière indépendante ;
- ✓ possibilité de pulvériser de très petits débits ;
- ✓ grande facilité de transport des gouttelettes par un gaz porteur et modification aisée de la forme du jet des gouttelettes ainsi, que leur concentration suivant le flux de ce gaz;
- ✓ très faible consommation d'énergie [1].

### **III-7.Processus du dépôt par spray**

Plusieurs processus se produisent simultanément durant l'élaboration d'une couche mince par la technique spray : la pulvérisation de la solution de départ, le transport et l'évaporation des solvants, la diffusion et la décomposition de précurseur sur le substrat. La compréhension de ces processus permet d'améliorer la qualité de la couche. Ainsi la formation de la couche peut être divisée en trois étapes : génération d'aérosols, transport d'aérosols et décompositions des précurseurs.

### **-Décomposition chimique**

Lorsque les gouttelettes atteignent la surface du substrat chauffé à des températures appropriées, plusieurs procédés ont lieu simultanément : évaporation du solvant résiduel, diffusion de la gouttelette, et décomposition de sel. En effet, la température du substrat est le paramètre le plus influent sur le processus d'élaboration. Tandis que la concentration de la solution du précurseur a une faible influence sur la morphologie du film [3]. Les auteurs, Viguie et Spitz ont proposé les processus décrits dans la figure (I.10), qui se produisent avec l'augmentation de la température du substrat [41].

#### **➤ Dans le régime de basse température (processus I)**

Les gouttelettes de l'aérosol sont directement projetées sur la surface du substrat et se décomposent. Dans cette gamme de la température l'aérosol atteint la surface de substrat à l'état liquide, ce qui engendre un étalement de la gouttelette le long de la surface. Ceci dut à une évaporation trop tard lors du procédé. Ce procédé promet des couches pouvant être épaisses et survenir par conséquent où hautes porosités, rugueux ou non adhérent et des craquelures peuvent apparaître.

#### **➤ A des températures plus élevées (processus II)**

Dans ce cas l'évaporation du solvant et/ou des précurseurs est situé au bon moment pendant le vol de la gouttelette et avant de frapper la surface du substrat. Il en résulte des précipités secs qui se décomposent et subissent à des réactions chimiques nécessaires pour former la couche du matériau désirée. Ce procédé promet des couches pouvant être denses et présentant une excellente adhérence aux substrats.

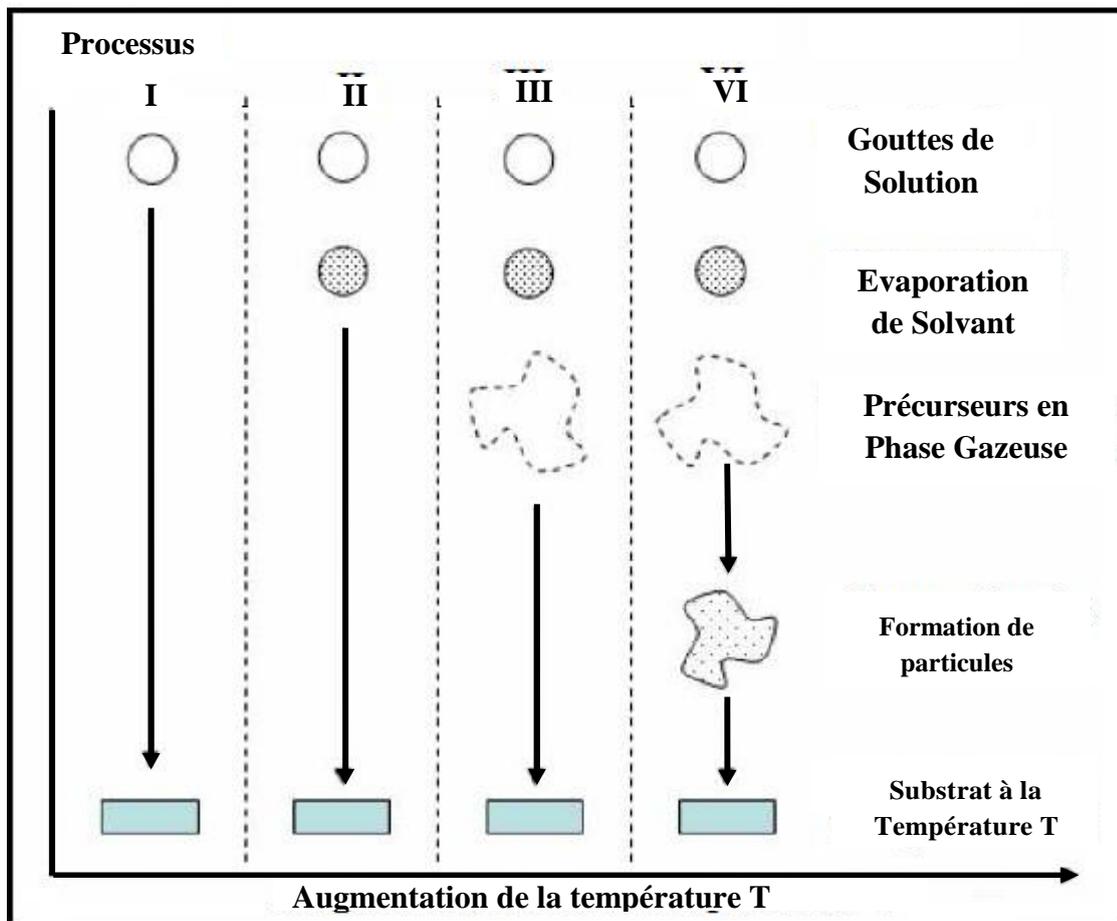
#### **➤ A des températures encore plus élevées (processus III)**

L'évaporation de solvant se produit avant le contact avec la surface de substrat chaud, le précurseur passe en phase gazeuse sans décomposition. La vapeur ainsi produite au cours de ce processus s'adsorbe et diffuse à la surface, puis subit à des réactions chimiques pour former la couche. Ce processus aboutit à des films denses avec une excellente adhérence.

#### **➤ A des très hautes températures (processus IV)**

Dans ce cas l'évaporation du précurseur se produit avant d'atteindre le substrat, et par

conséquent des fines particules solides de produits sont déroulés en phase vapeur. Le dépôt obtenu présente une forte porosité et possède une faible adhérence au substrat.



**Figure III.5. Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat [40].**

### III-8. Techniques de caractérisation des couches minces

Les techniques d'analyse et de caractérisation des matériaux sont assez diversifiées du fait que les besoins de la recherche menés sur les matériaux sont aussi très diversifiés. On va citer dans la partie suivante celle les plus couramment utilisées :

#### III-8.1. Caractérisations structurales

Ces techniques utilisent différents types d'analyses tel que, la diffraction à rayons X qui donne la structure cristalline du matériau et les différents types de microscopes comme le microscope à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie Raman qui permettant d'obtenir des informations complémentaires aux techniques de diffraction et de spectroscopie infrarouge.

### III-8.2.Caractérisations optiques

Les techniques optiques qui caractérisent les couches minces sont nombreuses telle que :

#### III-8.2.1.La spectroscopie visible :

Est une technique qui repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine du proche UV au très proche IR. Cette technique permet de déterminer les constantes optiques du matériau étudié (le taux de transparence, le coefficient d'absorption, le gap optique et le coefficient d'extinction).

#### III-8.2.2.L'ellipsométrie :

Généralement, on appelle l'ellipsométrie la mesure des épaisseurs et indices de couches minces c'est un abus de langage qui provient de l'application principale de l'ellipsométrie à la mesure d'épaisseur des couches minces de l'industrie microélectronique. Il existe plusieurs types d'ellipsomètres basés sur le même principe de fonctionnement, les plus utilisés sont: ellipsomètre à extinction, ellipsomètre à modulation de phase, et ellipsomètre à élément tournant.

#### III-8.3.3.Caractérisations électriques

Sont des techniques devenues courantes. On peut notamment citer les caractéristiques courant-tension  $I(V)$ , Capacité-tension  $C(V)$  pour la détermination de la densité d'impuretés, la méthode des Quatre pointes (mesure de la résistivité  $\rho$ ), L'Effet Hall pour mesurer la mobilité des porteurs de charge.

## CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté des généralités sur les couches minces d'oxyde de zinc et ses propriétés telles que : les propriétés cristallographiques, optiques, électriques, chimiques et catalytiques. Ainsi, nous avons donné les différents types de défauts et les applications de couches minces de ZnO (cellules photovoltaïques, capteurs piézoélectriques et capteur de gaz). Puis, nous avons exposé les différentes méthodes d'élaboration et les techniques de dépôt des couches de ZnO, en particulier la méthode spray pyrolyses. Les différentes techniques de caractérisation structurale, optique et électrique sont également mentionnées.

### III-9.Procédure expérimentale

Cette partie. Est consacrée à la mise en marche d'un nouvel équipement de dépôt de couches minces par la technique spray pyrolyses ultrasonique.

### Choix De La Technique De Dépôt

Comme nous avons vu dans le troisième 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[42].

-Le choix de cette technique est dû aux raisons suivantes:

- 1) Méthode très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement).
- 2) Technique extrêmement facile pour la préparation de couches minces de différentes compositions.
- 3) N'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité.
- 4) Méthode utilisée pour déposer des films denses, poreux, production de poudres, et pour l'élaboration des dépôts multicouches.

### III-10.Description Du Bâti :

Nous nous sommes intéressés, à l'élaboration de couches minces d'oxyde de Zinc à l'aide de la technique dite « spray pyrolyse ultrasonique ».

**Les trois phases de la méthode spray pyrolyses sont :**

- Jet d'air : le liquide est exposé à un jet d'air.
- Ultrasonique : les fréquences ultrasonique produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine.
- Le jet d'aérosol pneumatique: Un aérosol pneumatique utilise l'énergie d'un gaz compressé pour disperser un jet de liquide.



**Figure III.6 Bâti du spray pyrolyse ultrasonique**

### **Système de chauffage**

La matière du plateau chauffant (Port substrat 180nm x180nm) est résistante aux changements brutaux de température et aux produits chimiques abrasifs. Il est muni d'un système de régulation qui minimise la différence de température provoquées par la solution Pulvérisée et le flux du gaz porteur. Ce système de régulation de température est relié à un thermocouple du type K (chromelle-allume).



**Figure III.7 Système de chauffage**

### **Moteur d'entraînement**

Notons, qu'une pulvérisation continue sur le même endroit du substrat provoque une température. Cette dernière provoque, un choc thermique qui conduit à une détérioration de l'échantillon (substrat cassé) et/ou faible adhésion entre le substrat et la couche déposée et un amas de dépôt. Pour éviter ceci, il faut que le pulvérisateur se déplace dans le plan pour couvrir toute la surface de l'échantillon.



**Figure III.8 pompe de traitement**

### **Contrôleur de pulvérisation pyrolytique**

C'est un contrôleur à base de microprocesseur assurant une interface de commande entre le moteur et l'électrovanne qui contrôle l'air comprimé dans l'enceinte de pulvérisation.



**Figure III.9 Controleur De Pulvirisation**

### **Générateur ultrasonique**

Un générateur ultrason à une fréquence de 40 KHz: qui permet de transformer la solution au niveau du gicleur "nozzle" en un jet de gouttelettes.



Figure III.10 Générateur Ultrasonique

### Procédure Expérimentale

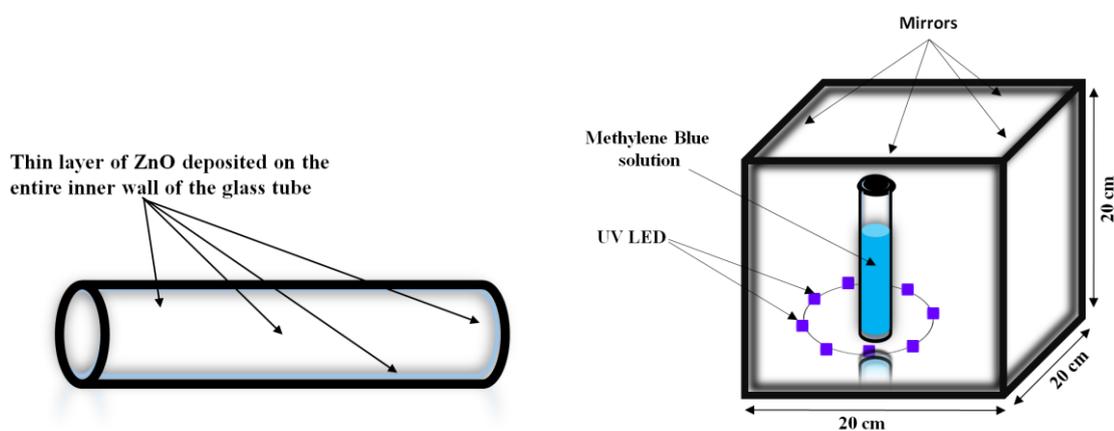


Figure III.11 Schematic illustration of the system user for photocatalytic dégradation[45]

Cette étude fournit un nouveau prototype pour la dégradation des composés organiques toxiques. Une couche mince d'oxyde de zinc a été déposée sur la paroi intérieure d'un tube de verre au moyen de la technique de pyrolyse par pulvérisation ultrasonore et les lampes à LED UV ont été utilisées pour l'application photo catalytique.

### Choix du substrat de dépôt

Les propriétés des films dépendent beaucoup de l'état de la nature du substrat et de la préparation de sa surface. En effet le processus de dépôt est directement influencé par la rugosité, les propriétés chimiques et l'énergie de surface. Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface  $7 \times 2.5 \text{ cm}^2$  et d'épaisseur égale à 1 mm.

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

- ❖ Leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.
- ❖ Son coefficient de dilatation thermique et très proche de celui du ZnO de manière à favoriser une bonne adhérence et minimiser les contraintes thermiques à l'interface couche-substrat.
- ❖ Raisons économiques : moins couteux et disponible.

### Nettoyage des substrats

Le nettoyage des lames de verre nécessite les étapes suivantes :

- ❖ Trempage dans une solution d'acétone ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$ ) pendant 15mn.
- ❖ Rinçage à l'eau distillé pendant 15 mn.
- ❖ Séchage à l'aide d'un papier optique.

### 3.2. Préparation des solutions

Pour la préparation de la solution, nous avons utilisé l'acétate de zinc ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) comme précurseur fournissant les atomes de zinc selon le rapport molaire désiré, l'eau désionisée a été choisie comme un autre réactant (dissolvant) pour fournir les atomes d'oxygène [43,44].

La masse utilisée est calculée par l'expression suivante :

### Mode Opérateur

$$C = n/v = m/M \quad V$$

$$\text{Zno pur : } c = 0.3 \text{ mol/L}$$

$$M (\text{acétate de zinc}) = 219.5 \text{ g/mol}$$

$$\text{Solvant méthanol } V = 0.05 \text{ L} = 50\text{ml}$$

$$C = m/M / V \longrightarrow C.V = m/M$$

$$\longrightarrow m_{ZnO} = C.V.m = 0.3 * 0.05 * 219.5$$

$$m_{ZnO} = 3.2925g$$

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



**Figure III.12** Agitateur et balance.

#### **Acétate de zinc:**

L'acétate de zinc utilisé dans notre étude est représenté sur la figure ci-dessous. Ce dernier est un composé chimique de formule  $Zn [OOCCH_3]_2$  ayant souvent la structure d'un di hydrate  $Zn [OOCCH_3]_2 \cdot 2H_2O$ . Il est produit par action de l'acide acétique  $CH_3COOH$  sur du carbonate de zinc  $ZnCO_3$  (smithsonite) ou du zinc élémentaire (métallique). Il se présente sous l'aspect d'un solide blanc faiblement odorant, sa masse moléculaire est de 209.38 g/mol pour un point de fusion égale à  $237^\circ C$ , sa densité à  $20^\circ C$  est de 1.735 et une masse molaire de l'ordre de 219,50 g/mol.



**Figure III.13** Sel d'acétate de zinc, di hydraté.

### Procédure de dépôt des couches minces de ZnO

Après la préparation du substrat de dépôt et de la solution, la procédure de dépôt se déroule en plusieurs étapes :

- 1) placer le tube de verre sur le port substrat
- 2) fixer la température du substrat. Dans notre cas : 350 °C
- 3) Une fois la température fixée est atteinte, on lance le programme de dépôt.
- 4) Quand le processus de dépôt est terminé on arrête le chauffage, et on laisse le port substrat se refroidir y compris l'échantillon jusqu'à la température ambiante afin, d'éviter les chocs thermiques.

Après le dépôt des couches minces de l'acétate de zinc dans le tube de verre, on a pris plusieurs échantillons de MB ou on les a mis dans la chambre à UV comme décrit dans la figure III ci-dessous. Pour des temps de dégradations 1h 2h 3h 4h ... jusqu'à obtention de la dégradation totale.

## Procédure expérimentale

### INTRODUCTION

Ce chapitre comporte deux parties. La première est consacrée à la mise en marche d'un nouvel équipement de dépôt de couches minces par la technique spray pyrolyses.

Les différentes méthodes de caractérisation, que ce soit structural (DRX et spectroscopie Raman), optiques (la spectroscopie UV-VISIBLE), électriques (technique de quatre pointes) et l'appareillage expérimental utilisé pour l'analyse de nos échantillons feront l'objet de la seconde partie.

### Choix De La Technique De Dépôt

Comme nous avons vu dans le troisième 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 (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement).

Technique extrêmement facile pour la préparation de couches minces de différentes compositions.

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.

### Description Du Bâti :

Nous nous sommes intéressés, à l'élaboration de couches minces d'oxyde de Zinc à l'aide de la technique dite « spray pyrolyse ultrasonique ».

### Les trois phases de la méthode spray pyrolyses sont :

- Jet d'air : le liquide est exposé à un jet d'air.
- Ultrasonique : les fréquences ultrasonique produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine.
- Le jet d'aérosol pneumatique: Un aérosol pneumatique utilise l'énergie d'un gaz comprimé pour disperser un jet de liquide.



### Système de chauffage

La matière du plateau chauffant (Port substrat 180nm x180nm) est résistante aux changements brutaux de température et aux produits chimiques abrasifs. Il est muni d'un système de régulation qui minimise la différence de température provoquées par la solution pulvérisée et le flux du gaz porteur. Ce système de régulation de température est relié à un thermocouple du type K (chromelle-allume) (Figure III.3).

**Figure III.3. Système de chauffage**

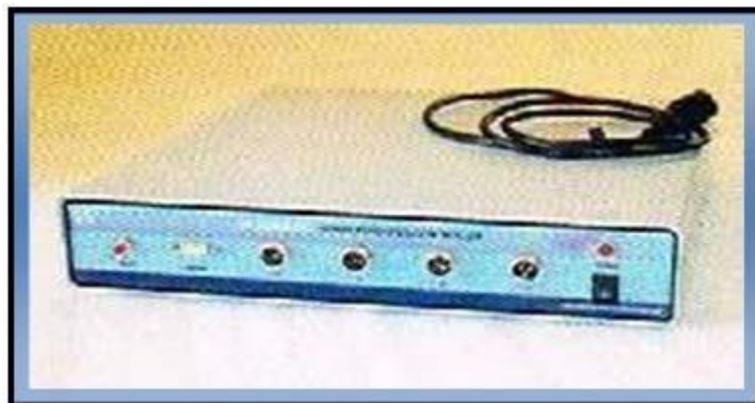
#### 3.1.1. Moteur d'entraînement

Notons, qu'une pulvérisation continue sur le même endroit du substrat provoque une température. Cette dernière provoque, un choc thermique qui conduit à une détérioration de l'échantillon (substrat cassé) et/ou faible adhésion entre le substrat et la couche déposée et un amas de dépôt. Pour éviter ceci, il faut que le pulvérisateur se déplace dans le plan pour couvrir toute la surface de l'échantillon.



*Contrôleur de pulvérisation pyrolytique*

C'est un contrôleur à base de microprocesseur assurant une interface de commande entre le moteur et l'électrovanne qui contrôle l'air comprimé dans l'enceinte de pulvérisation (voir figure II.5).



*Figure II.5. Contrôleur du processus du spray.*

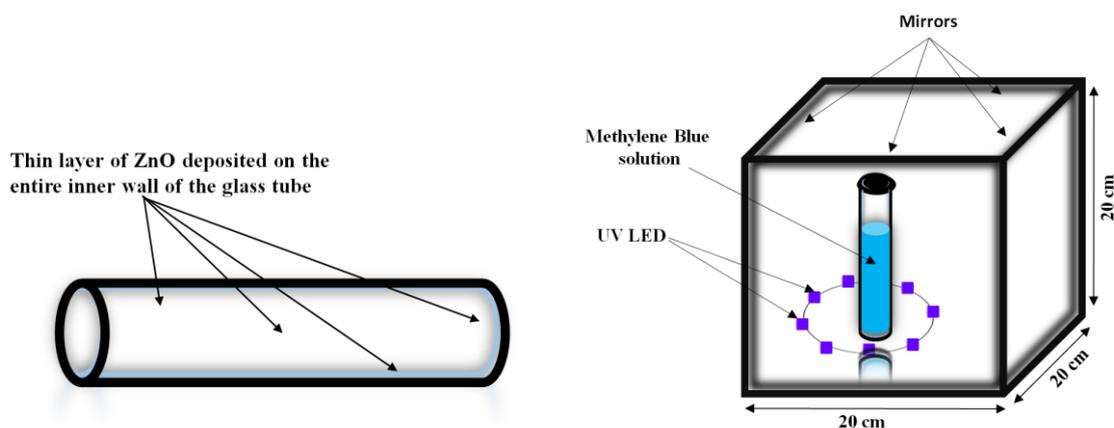
## Générateur ultrasonique

Un générateur ultrason à une fréquence de 40 KHz: qui permet de transformer la solution au niveau du gicleur "nozzle "en un jet de gouttelettes. (Figure II. 7).



*Figure II.7. Générateur ultrasonique.*

### 3. Procédure Expérimentale



**Fig. 1 Schematic illustration of the system user for photocatalytic degradation.**

Les couches minces de ZnO utilisées dans le cadre de ce travail, ont été déposées sur un tube

de verre par procédé pyrosol. Cette technique est basée sur la pulvérisation d'un aérosol contenant un précurseur organométallique. Ce procédé permet d'obtenir des dépôts bien adhérents, transparents et de bonne qualité cristalline,...

### 3.1. Choix du substrat de dépôt

Les propriétés des films dépendent beaucoup de l'état de la nature du substrat et de la préparation de sa surface. En effet le processus de dépôt est directement influencé par la rugosité, les propriétés chimiques et l'énergie de surface. Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface  $7 \times 2.5 \text{ cm}^2$  et d'épaisseur égale à 1 mm.

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

- ❖ Leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.
- ❖ Son coefficient de dilatation thermique est très proche de celui du ZnO ( $\alpha_{\text{verre}} = 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{ZnO}} = 7.2 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [4,5] de manière à favoriser une bonne adhérence et minimiser les contraintes thermiques à l'interface couche-substrat.
- ❖ Raisons économiques : moins coûteux et disponible.

### 3.2. Nettoyage des substrats

Le nettoyage des lames de verre nécessite les étapes suivantes :

- ❖ Trempage dans une solution d'acétone ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$ ) pendant 15 mn.
- ❖ Rinçage à l'eau distillée pendant 15 mn.
- ❖ Séchage à l'aide d'un papier optique.

### 3.3. Préparation des solutions

Pour la préparation de la solution, nous avons utilisé l'acétate de zinc ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) comme précurseur fournissant les atomes de zinc selon le rapport molaire désiré, l'eau désionisée a été choisie comme un autre réactant (dissolvant) pour fournir les atomes d'oxygène [6,7].

La masse utilisée est calculée par l'expression suivante :

### Mode Opérateur

$$C = n/v = m/M / V$$

$$\text{Zno pur : } c=0.3 \text{ mol/L}$$

$$M (\text{acétate de zinc}) = 219.5 \text{ g/mol}$$

$$\text{Solvent methanol } V=0.05 \text{ L} = 50\text{ml}$$

$$C = m/M / V \longrightarrow C \cdot V = m/M \longrightarrow m_{\text{Zno}} = C \cdot V \cdot M = 0.3 \cdot 0.05 \cdot 219.5$$

$$m_{\text{ZNO}} = 3.2925 \text{g}$$

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



*Figure II.9. Agitateur et balance.*

#### Acétate de zinc:

L'acétate de zinc utilisé dans notre étude est représenté sur la figure ci-dessous. Ce dernier est un composé chimique de formule  $\text{Zn} [\text{OOCCH}_3]_2$  ayant souvent la structure d'un dihydrate  $\text{Zn} [\text{OOCCH}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Il est produit par action de l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  sur du carbonate de zinc  $\text{ZnCO}_3$  (smithsonite) ou du zinc élémentaire (métallique). Il se présente sous l'aspect d'un solide blanc faiblement odorant, sa masse moléculaire est de 209.38 g/mol pour un point de fusion égale à  $237^\circ\text{C}$ , sa densité à  $20^\circ\text{C}$  est de 1.735 et une masse molaire de l'ordre de 219,50 g/mol.



*Figure II.10. Sel d'acétate de zinc, dihydraté.*

### 3.4. Conditions expérimentales

L'objectif de ce travail, est d'étudier l'influence de la température du substrat et l'effet de la variation de la concentration du précurseur sur des couches mince de ZnO déposées sur des substrats en verre. Les conditions de dépôt ont été choisies en se basant sur la littérature et suite plusieurs essais.

- Pression dynamique de gaz porteur (air comprimé sec): 2 Bars.
- Solution du spray: précurseur: ( $C_4H_6O_4 \cdot ZnO \cdot 2H_2O$ ) dissout dans le methanol).
- Temps de dépôt: 15 secondes et 2 minutes de repos.
- Débit de précurseur: 1litre d'air /min.
- Vitesse d'entraînement du bec de bâti

### 3.5. Procédure de dépôt des couches minces de ZnO

Après la préparation du substrat de dépôt et de la solution, la procédure de dépôt se déroule en plusieurs étapes :

- 1) placer le tube de verre sur le port substrat
- 2) fixer la température du substrat. Dans notre cas :  $350^{\circ}C$
- 3) Une fois la température fixée est atteinte, on lance le programme de dépôt.
- 4) Quand le processus de dépôt est terminé on arrête le chauffage, et on laisse le port substrat se refroidir y compris l'échantillon jusqu'à la température ambiante afin, d'éviter les chocs thermiques.

#### 4. Techniques De Caracterisationutilisées

Cette partie est consacré à l'exposition, la discussion et l'interprétation des résultats obtenus à partir des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) élaborées par la technique de Spray Pyrolyse.

En outre, les couches de ZnO déposée sont subies des séries de caractérisations structurales, optiques et électriques.

La caractérisation structurale est réalisée par diffractomètre rayons X (DRX) .

La caractérisation optique est achevée au moyen d'un spectromètre UV-VIS-NIR pour mesurer la transmittance dans le domaine du visible afin, de déduire le gap optique et l'énergie d'Urbache.

Finally, la caractérisation électrique est réalisée a l'aide d'un dispositif de mesure à quatre pointes pour déterminer la conductivité des couches ZnO déposées.

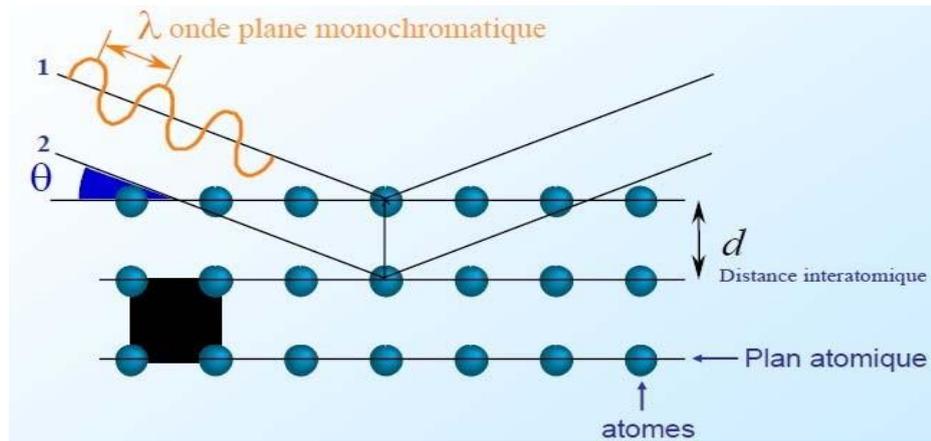
##### 4.1. Diffraction de rayons X (DRX)

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

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

Effectivement, il faut que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur sous forme de spectres de diffraction.

Ces derniers, sont comparés avec ceux de références catalogués dans les bases de données (fichier J.C.P.D.S : Joint Committe for Powder Diffraction Standards) ou dans la littérature, pour confirmer ou infirmer la formation d'une phase cristalline[8].



*Figure II .11 Famille de plans cristallins en condition de Bragg[9].*

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg[9] :

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

$\theta$  : Moitié de déviation (angle de Bragg), c'est-à-dire l'angle entre une onde plane incidente d'une famille de plan hkl.

- $d_{hkl}$  : Distance réticulaires.
- $\lambda$  : Longueur d'onde de rayon X.
- $n$  : Nombre entier appelé ordre d'interférence.

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

Les distances inter réticulaires des différentes familles de plan  $d_{hkl}$  sont calculées au moyen de la relation de bragg [10]:

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

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$$

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

Le paramètre "a" à été calculé à partir de la formule II.4, et le paramètre "c" à été déduit à partir de l'équation II.3 en utilisant le plan (002).

La comparaison des paramètres de mailles obtenues expérimentalement avec les valeurs théoriques ( $a_0=b_0= 3.249\text{\AA}$  et  $c_0=5.206$ ) dans la fiche ASTM (JCPDS N<sub>0</sub>. 36-1451), nous donne des informations sur l'état des contraintes dans la couche considérée.

### 5.1.3. Diffractomètre DRX

Les caractérisations DRX sont effectuées au moyen d'un diffractomètres Panalytical (figure II.13). Les mesures sont réalisées au sein du Laboratoire de Microstructures et Défaut dans les Matériaux (LMDM), département de physique, Université frères Mentouri Constantine. Le

diffractomètre utilisé est doté d'une anticathode de cuivre de longueur d'onde monochromatique égale à  $0.1540598\text{\AA}$ . Pour nos mesures, nous avons utilisé, les configurations suivantes : un rayon d'incidence normale, une tension d'accélération de 40 kV, un courant de 20mA et une ouverture de  $20^{\circ}$  à  $70^{\circ}$  pendant 25min.



*Figure II.13. Photographique du diffractomètre : « Panalytical ».*

## 4.2. Caractérisation optique

### 4.2.1. Spectre de transmittance

La figure III.21 représente, la variation de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde dans la gamme 300-800 nm des couches de ZnO déposés à différentes températures des substrats. D'après cette figure, nous avons observé des évolutions analogues pour les quatre séries d'échantillons.

#### Gap optique

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est déterminé à partir de spectre de transmittance en utilisant la formule

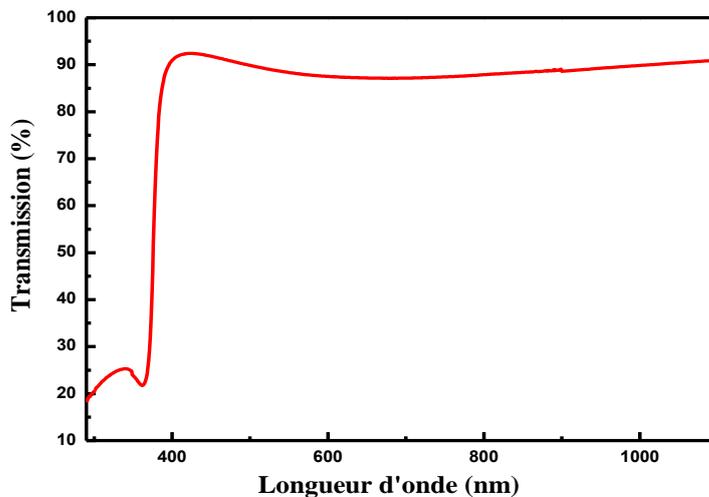
L'énergie de gap ( $E_g$ ) est déduite à partir de la formule de Tauc

En traçant le produit  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie de photons  $h\nu$ , et en faisant une extrapolation dans la zone linéaire de la courbe vers  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ , on peut calculer la valeur du gap optique  $E_g$ [2, 29].

Pour illustrer, l'effet de la concentration de la solution sur le gap d'énergie de nos échantillons nous représentons, la variation de ces derniers en fonction de la longueur d'onde pour un échantillons élaborés à une températures 350 °C

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

La figure , représente une allure typique de spectre obtenu de film de ZnO préparé à partir de la solution d'acétate de zinc pour une température  $T_S=350$  °C.



*Figure II.16. Spectre de transmittance d'une couche mince de ZnO.*

### Méthode de détermination du d'absorption optique ( $E_g$ )

Le coefficient d'absorption est lié à l'énergie du photon transmis et le gap  $E_g$  dans le cas d'un semi-conducteur par la relation suivante [25]:

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

Où :

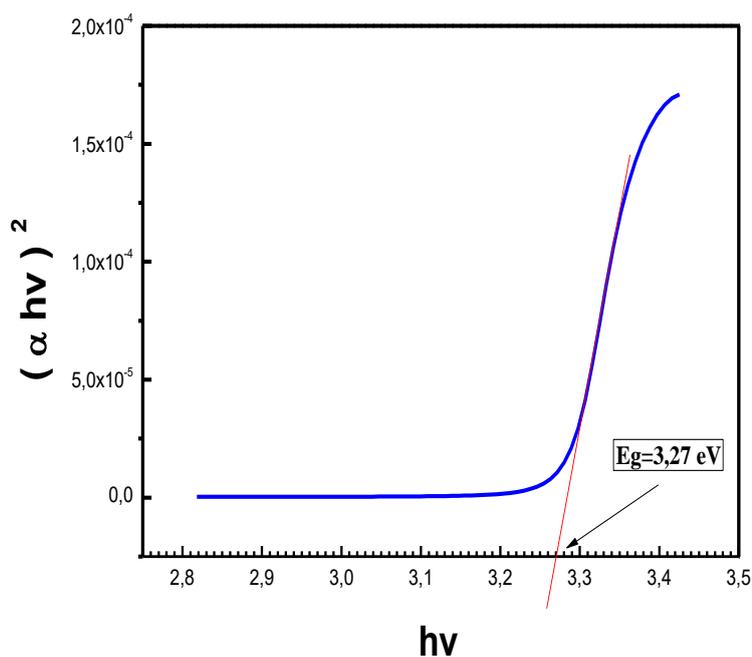
- $\alpha$  : Coefficient d'absorption ;
- $d$ : Epaisseur de films ;
- $T$  : Transmission de films ;
- $B$ : Constante;
- $E_g$ : Gap
- optique exprimé en eV ;

$h\nu$ : est l'énergie d'un photon en eV,

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda (A^{\circ})}$$

En balayant tout le domaine d'énergie, le tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon ( $E = h\nu$ ), et par la méthode d'extrapolation, l'intersection de la tangente avec l'axe des X (c'est-à-dire pour  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ), représente le gap optique  $E_g$ [27].

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



**Figure II.18. Variation de  $(ah\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour la couche mince de ZnO.**

**. Méthode de détermination des coefficients d'absorption**

**4.2.2. Absorbance**

L'absorbance, est défini comme la capacité d'un milieu à absorber la lumière passant à travers. Elle est définie par la loi de Beer-Lambert [42]:

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, si on connaît l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance. La loi de beer-lambert permet de relier le flux transmis et l'épaisseur de la couche "d" avec le coefficient d'absorption [22]:

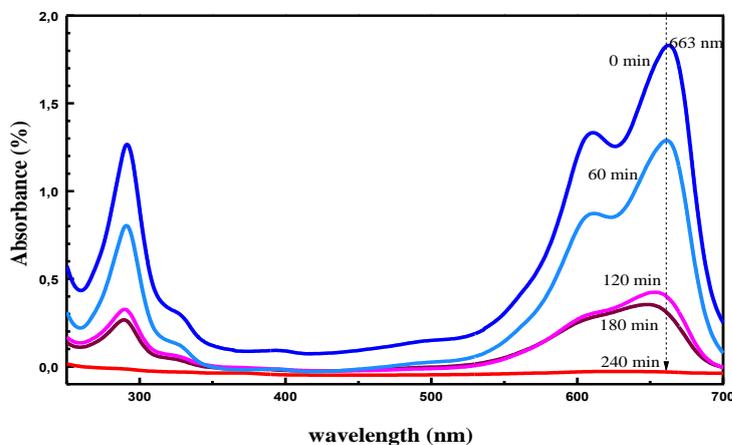
Si on exprime la transmittance T en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln \left( \frac{100}{T \%} \right)$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à tous les interfaces : air\_couche, air\_substrat et couche \_substrat [23].

Le coefficient d'absorption du film est lié au coefficient d'extinction K par la relation [24]:

La figure III. montre, Le tracé des coefficients, d'absorption et d'extinction en fonction de la longueur d'onde d'une couche mince de ZnO préparé à partir de la solution d'acétate de zinc à une température de substrat 350 °C.

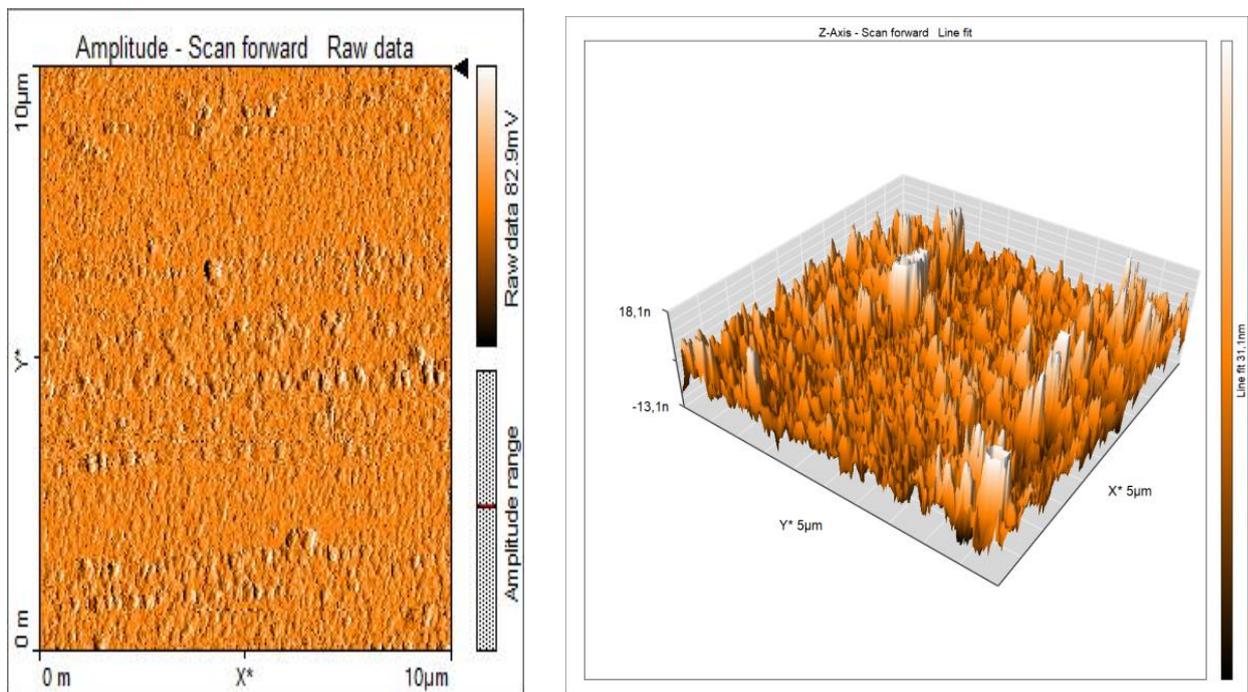


Nous remarquons que A 60 minute en a debut d'absorption en remarquons que a 240 minutes aucune trace de polluant le BM alors il y a une dégradation total

### Analyse par microscope à force atomique (AFM) :

Le microscope à force atomique (ou AFM) permet de caractériser l'état de surface d'un échantillon à l'échelle atomique

Son principe repose sur la mesure des interactions entre le matériau et une pointe microscopique ; un balayage de cette pointe permet alors de cartographier la surface du matériau étudié. Plusieurs modes opératoires sont possibles : soit, la pointe est en contact avec la surface, soit la pointe est à une distance fixe du matériau. Le premier mode est caractérisé par une grande résolution, mais il est inadapté à l'étude de surfaces fragiles. Concernant le second mode, les interactions entre la pointe et la surface, dépendent principalement de la nature du matériau et de la distance entre la surface de l'échantillon et l'extrémité de la pointe. On mesure alors les changements d'amplitudes de ces interactions. Ces mesures sont réalisées grâce à la déviation d'un faisceau laser, lors de sa réflexion sur la pointe fixée à un bras, plus communément appelé « cantilever ». Une photodiode permet alors la mesure de la déviation. Le principe de la mesure est schématisé sur



### Image AFM (microscope à force atomique)

Sur la fug ci-dessous nous avons representé l'image de la AFM de notre échantillon (ZnO pur) 2D, 3D pour voir la morphologie du film de la couche mince ou l'image prise d'un échantillon de 5 mm nous a montré la morphologie qui est presque

## homogene de ce composé dans l'image 2D

### Par contre dans l'image 3D des ilos (stalagmite) de differant auteurs

#### 4.3. Propriétés électriques

La Figure III.25 montre, l'influence de la concentration de la solution sur la conductivité électrique des couches minces de ZnO élaborées à une température de substrat de 350 °C. Il est clair, que l'augmentation de la molarité de 0.05 à 0.2M provoque une augmentation de la conductivité électrique de 58.98 à 78.28 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup> ensuite, elle diminue pour atteindre une valeur minimale de 8.15 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup> pour une concentration de 0.4M. De plus, la variation de la conductivité est contrôlée par le désordre, par contre elle varie d'une manière similaire avec l'intensité du pic E<sub>2</sub> (high) qui indique le degré de la phase cristalline du matériau.

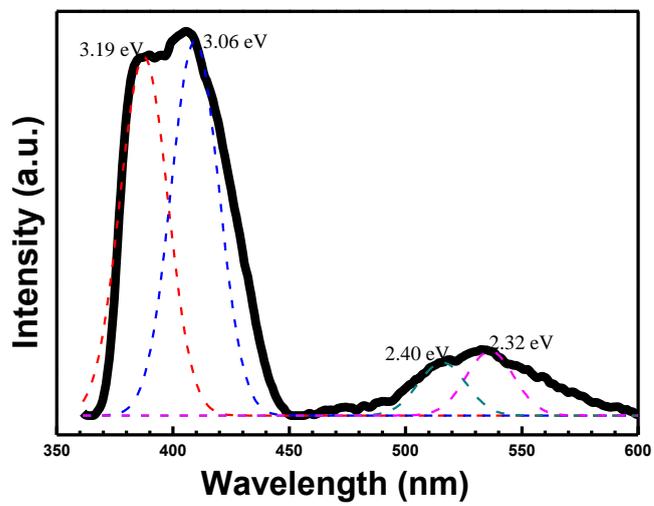
Lorsque la molarité augmente le désordre du matériau devient plus important, par conséquent les régions inter-cristallites seront plus vastes. Ceci est traduit, par l'existence des liaisons incomplètes entre les atomes, qui induisent un grand nombre de défauts dans la couche. Ces derniers peuvent limiter le phénomène de transport qui induit une réduction de la conductivité [44,45].

#### Spectroscopie de Photoluminescence

Le principe de la spectroscopie de PL est d'étudier l'émission de photons d'un échantillon après excitation grâce à une radiation.

##### Spectroscopie de PL continue

La spectroscopie de photoluminescence continue est une technique permettant de caractériser les centres optiquement actifs dans un matériau. La Figure 2-9 illustre son principe de fonctionnement : un film mince, caractérisé par une densité  $N$  de centres optiquement actifs et une section efficace d'absorption  $\sigma$ , est excité avec un flux continu de photons  $\phi$  de longueur d'onde  $\lambda_{\text{exc}}$ . Les centres optiquement actifs sont excités puis se dés excitent avec un temps caractéristique  $\tau$  en émettant des photons de longueur d'onde  $\lambda$ . L'intensité de la lumière émise par l'échantillon est alors collectée grâce à un système de détection de photons. En PL continue, l'intensité de photoluminescence est mesurée en fonction de la longueur d'onde des photons émis. La puissance de la source excitatrice est également un paramètre ajustable de l'expérience.



## **CONCLUSION**

Dans ce chapitre, nous avons présenté toutes les étapes expérimentales concernant l'élaboration et la caractérisation des couches de ZnO, les critères de choix de la méthode de dépôt par spray pyrolyse et le substrat de dépôt. La solution et les conditions de dépôt ont été étudiées.

De plus, nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées à savoir : DRX, , UV visible, AFM, Photoluminescence et les quatre pointes, afin de déterminer les différents paramètres structuraux, optiques et électriques des films élaborés.

Les couches minces d'oxyde de Zinc(ZnO) ont été déposées par la technique de spray pyrolyse.à base d'acétate de Zinc sur un tube de verre chauffés

### **Conclusion générale**

Le présent travail consiste à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO non dopée afin d'étudier l'influence des deux paramètres de dépôt : la température du substrat et la molarité de la solution, sur les propriétés structurales, optiques et électriques.

Les films minces ont été déposés sur des substrats en verre par la technique Spray Pyrolyses. Le choix de cette technique est motivé par la simplicité du procédé, son faible coût, ses nombreux paramètres modulables qui contrôlent le procédé de dépôt selon l'étude envisagée. Cette technique permet de déposer des films minces de grande surface.

Les couches élaborées ont été caractérisées par la diffraction des rayons X(DRX), spectrométrie Raman, la spectrophotométrie UV-Visible et la méthode des quatre points.

La diffraction des rayons X a montré, que toutes les couches caractérisées ont une structure hexagonale de type wurtzite indépendamment de la concentration de la solution et de la température du substrat. Une forte orientation préférentielle selon le plan (100) a été obtenue pour la majorité des films caractérisés avec l'apparition des autres orientations (002), et (110) correspondant à la structure hexagonale Wurtzite de ZnO.

Les spectres Raman indiquent, l'apparition des modes de vibration propres au ZnO, l'un de type  $E_2(\text{Low})$  liée à la fréquence de phonons et l'autre de type  $E_2(\text{high})$  principalement associé à des vibrations de l'oxygène de la structure hexagonale des couches ZnO. Les résultats obtenus sont en accord avec la DRX.

La caractérisation électrique a donné des conductivités de l'ordre de quelques dizaines  $(\Omega.\text{cm})^{-1}$ . La réduction de la conductivité à des hautes températures du substrat et fortes concentrations de la solution peut être expliquée par le désordre du matériau en volume, l'augmentation de la rugosité en surface de la couche et le nombre de pores qui limite le déplacement des porteurs.

L'étude optique sur une gamme de 280 à 800 nm a montré que ; les films correspondent à des faibles molarités ( $\leq 0.2 \text{ M}$ ) représentent une forte transparence (de l'ordre de 45 à 95 %) dans la région du visible et un large gap optique (3.16 à 3.3eV) et un faible désordre (il varie de 65.8 meV). Ces paramètres rendent ces films utilisables dans les dispositifs photovoltaïques. De plus, cette étude a exposé qu'une meilleure transparence est obtenue en utilisant une molarité de 0.1M pour une température du substrat de 350 °C. Tandis que les films correspondent à des fortes molarités ( $>0.2 \text{ M}$ ) ont une faible transparence, ces films font des bons candidats pour les applications capteurs de gaz.

À partir, de cette étude optique nous avons déduit le gap optique et le désordre des différents films. Les valeurs obtenues varient de 3.16 eV à 3.3 eV, tandis que le désordre varie de 65.8 (meV) à 188 (meV) respectivement.

En perspective, nous projeterons des investigations microstructurales (MEB, AFM, MET,...) et optiques des films élaborées ainsi que l'étude d'effet de dopage et du recuit sur les différentes propriétés.



### Abstract

The proposed topic in the context of this thesis focuses on the study, elaboration and characterization of pure zinc oxide (ZnO) thin films deposited on glass substrates by pyrolytic spraying technique mostly called SPRAY PYROLYSIS.

It's the effect of temperature and molarities on the physicochemical properties of ZnO thin films obtained by the spray process that interest us in this study.

Note that these deposits were developed at various temperatures (300 to 450°C) and molarities (0.05 to 0.4 M), using  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  an organometallic precursor.

The structural characterization by X-ray diffraction and Raman spectroscopy showed that the deposited films have a hexagonal polycrystalline wurtzite type structure whose preferential crystallographic orientation is obtained according to the (100) plane.

Thus, we found an average crystallite size between 18 and 30 nm.

The optical characterization of the films was carried out using the UV-Visible spectroscopy in the spectral range from 200 to 800 nm. The results shows, that the transparence films are around 15 to 95%. The transmittance spectra analysis allowed us to determine the gap (3.16 to 3.3 eV) and the disorder of our estimated films (65.8 meV). These results are consistent with those obtained in the literature. We also conducted an electrical characterization of our samples by the four-point method. The deducted values of the pure zinc oxide electric conductivity are ranging from 8.15 to 80  $(\Omega.\text{cm})^{-1}$  at various temperatures and molarities. Thus, the deposited films have more conductive character for the deposit of ZnO in  $M=0.2$  M and at 350°C.

In conclusion, the results show that films with low molarities ( $\leq 0,2$  M) can be used as buffer layers in photovoltaic cells, while those with high molarities ( $>0.2$  M) are more promoters candidates for applications as gas sensors.

---

**Key words:** *Thin film, zinc oxide (ZnO), Spray Pyrolysis, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, UV-visible, four-points method.*

Le sujet proposé dans le cadre de ce mémoire porte sur l'étude, l'élaboration et la caractérisation de films minces d'oxyde de Zinc pur (ZnO) déposés sur des substrats de verre par la technique de pulvérisation pyrolytique dite SPRAY PYROLYSIS.

Nous nous sommes intéressés à l'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés physico-chimiques des couches minces de ZnO obtenues par le procédé Spray.

Notons, que ces dépôts ont été élaborés à diverses températures de substrat de 300°C à 450°C et pour les molarités de 0,05 M à 0,4 M, en utilisant le  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  comme précurseur organométallique.

Les caractérisations structurales par diffraction de Rayon X et par la Spectroscopie RAMAN ont montrées, que les films déposés présentent une structure polycristalline hexagonale de type Würtzite dont l'orientation cristallographique préférentielle est obtenue suivant le plan (100).

De plus, nous avons décelé une taille moyenne des cristallites comprises entre 18 et 30 nm. La caractérisation optique des films a été réalisée à l'aide de la spectrométrie UV- Visible dans la gamme spectrale allant de 200 à 800 nm. Cette dernière a révélée un taux de transparence de l'ordre de 15 à 95 %. L'analyse des spectres de transmittance nous a permis de déterminer le gap (3,16 à 3,3 eV) et le désordre de nos films. Ce dernier, a été estimé à 65,8 meV. Ces résultats restent conformes avec ceux obtenus dans la littérature.

Nous avons, également procédé à une caractérisation électrique de nos échantillons par la méthode des quatre pointes. Les valeurs déduites de la conductivité électrique d'oxyde de Zinc pur varient entre 8,15 à 80 ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup> à diverses températures et molarités. Ainsi, les films déposés présentent un caractère plus conducteur pour le dépôt de ZnO obtenus à 0,2 M et à 350 °C.

En conclusion, les résultats obtenus montrent que les films à faible molarité ( $\leq 0,2\text{M}$ ) peuvent être utilisés comme des couches tampons dans les cellules photovoltaïques, tandis que ceux à forte molarité ( $>0,2\text{ M}$ ) sont de bons candidats pour les applications capteurs de gaz nocifs.

---

*Mots Clés : Couche mince, oxyde de zinc (ZnO), Spray Pyrolyses, Diffraction rayons X, Spectroscopie Raman, UV-visible, Méthode des quatre pointes.*

### IV.1. Résultats de la diffraction des rayons X

La technique de la diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation non destructive, Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, les défauts des cristaux et l'état de contrainte des couches.

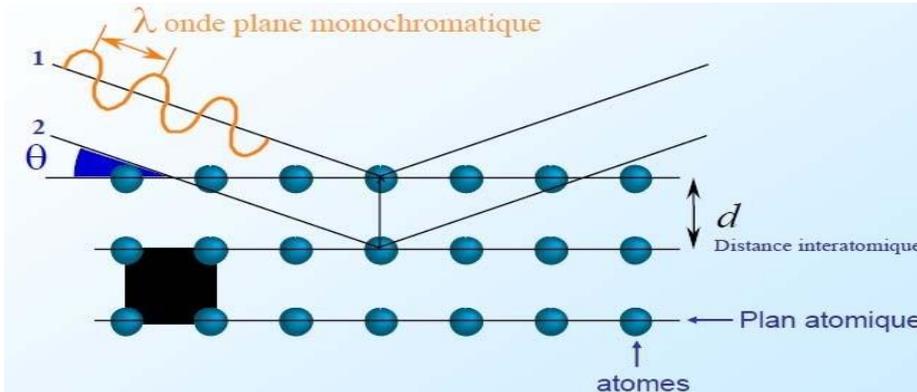


Figure IV .1 Famille de plans cristallins en condition de Bragg[1]bis

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

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

$\theta$  : Moitié de déviation (angle de Bragg), c'est-à-dire l'angle entre une onde plane incidente d'une famille de plan hkl.

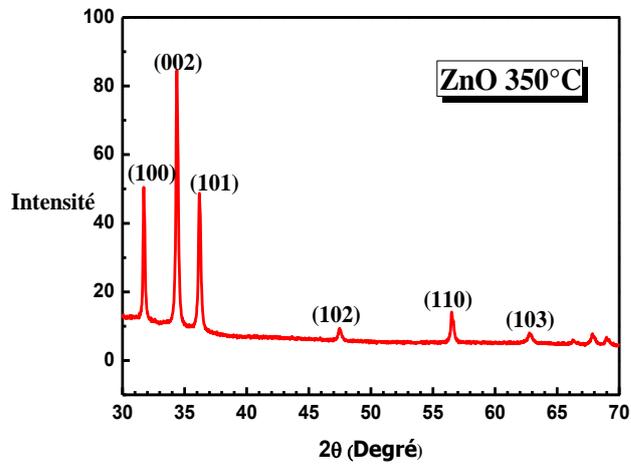
- $d_{hkl}$  : Distance réticulaires.
- $\lambda$  : Longueur d'onde de rayon X.
- $n$  : Nombre entier appelé ordre d'interférence.

Les caractérisations DRX sont effectuées au moyen d'un diffractomètre Panalytical (figure IV.2). Les mesures sont réalisées au sein de notre Laboratoire



Figure IV.2 Photographique du diffractomètre : « Panalytical ».

Les résultats d'analyse par DRX de la couche mince d'oxyde de zinc, déposée par la technique Spray Pyrolyse Ultrasonique sur le substrat en tube de verre, est présenté sur la figure IV.3



**Figure IV.3 : Spectre de diffraction des rayons X ZnO déposé.**

la présence des pics ayant des intensités élevées tels que (100), (002), (101), et des intensités plus faibles correspondant aux plans (102), (110), (103), (200), (112) indique que toute la couche mince de ZnO déposée présente une structure cristalline hexagonale de type wurtzite (fiche ASTM N° 36-1451).

Les paramètres de réseau  $a$  et  $c$  sont calculés en utilisant les relations suivantes [1]:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3} \left( h^2 + hk + \frac{l^2}{(c/a)} \right)} \quad \text{et}$$

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3(a/c)^2} (h^2 + hk + l^2)}$$

L'orientation préférentielle de l'échantillon est estimée en comparant les intensités diffractées de chaque pic avec celle de l'échantillon de référence en poudre. Les diagrammes de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $\theta$  donnent aussi des informations sur la taille

moyenne des cristallites en utilisant le formalisme de Scherrer. Pour cela, on mesure la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (*full width at half maximum*)  $B$ .

La valeur de  $B$  permet de calculer la taille moyenne  $L$  des cristallites en utilisant le formalisme de Scherrer :

$$L = \frac{k\lambda}{B \cos\theta}$$

Avec  $L$  (en Å) et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X de la raie  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 1.5406$  Å),  $k$  est un facteur de forme qui vaut :

- 1 si l'on utilise la largeur intégrale ; Scherrer a en effet utilisé la largeur intégrale pour établir sa formule.
- 0.89 Si l'on utilise la largeur à mi-hauteur ; c'est le rapport entre la largeur à mi-hauteur et la largeur intégrale pour un profil de pic « typique » ; on utilise la valeur arrondie 0.9.

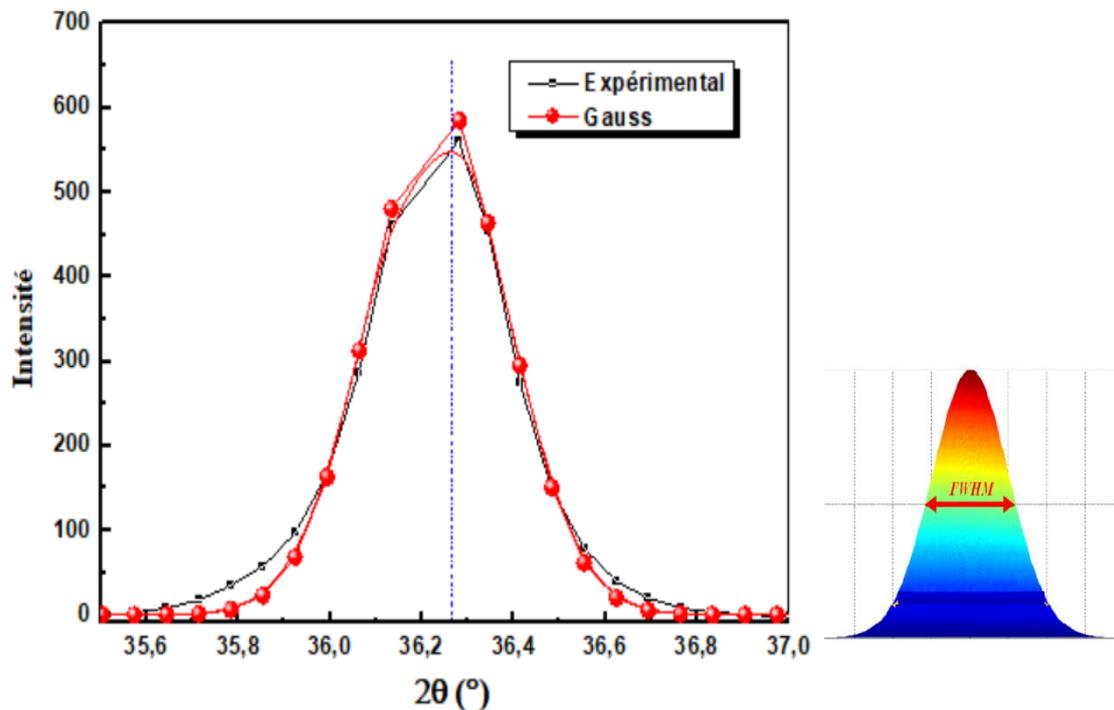


Figure IV.4 : exemple de déconvolution du pic (101).

Les valeurs calculées, sont résumées sur le tableau V.1, l'erreur est estimée de l'ordre de 0.001Å.

<i>Echantillons</i>	<i>a ( Å )</i>	<i>c ( Å )</i>	<i>Position du pic (002)(°)</i>	<i>La largeur à mi-Hauteur(°) FWHM</i>	<i>La taille des grains (nm)</i>	<i>La contrainte résiduelle <math>\sigma</math> (<math>10^9</math>)Pa</i>
<i>ZnO pur</i>	3.251	5.213	34.36	0.3252	29	-0.31

Le décalage angulaire des pics de diffraction observé durant l'enregistrement des spectres de la DRX indique la présence de contraintes dans la couche déposée. Par ailleurs, ce léger déplacement est lié à un état de contraintes dans le matériau estimé par la relation [1]:

$$\sigma(Pa) = -233 \times 10^9 \left( \frac{c_{film} - c_{solide}}{c_{solide}} \right)$$

D'une manière générale, on peut identifier deux catégories de contraintes internes :

- les contraintes extrinsèques dues à la différence entre les coefficients de dilatation thermique des couches minces et du substrat (contraintes thermiques);
- les contraintes intrinsèques spécifiques au matériau.

Les contraintes totales sont donc une superposition des contraintes extrinsèques et intrinsèques. Le signe de la contrainte résiduelle indique que la couche a subi une contrainte compressive (négative) parallèles à l'axe c, ou bien une contrainte extensive (positive) suivant l'orientation de la croissance de la couche (axe c).

#### IV.2. Analyse par Microscopie A Force Atomique

Le microscope à force atomique (ou AFM) permet de caractériser l'état de surface d'un échantillon à l'échelle atomique

Dans ce travail de Master, l'état de surface des films ZnO a été révélé par microscopie à force atomique AFM. L'image à deux dimensions observées par le microscope AFM ont les dimensions 5µm x 5µm montre une surface non uniforme avec peu de vides et de hauteur Z variant dans la gamme -13 -18 nm. L'image à trois dimensions observées montre une structure de forme montagne non uniforme, ce qui est en bon accord avec les travaux de

C.S. Prajapati [2] à température de substrat égale 300°C. Par contre Chakraborty [3] et Nehru [4] trouvent une surface lisse et homogène.

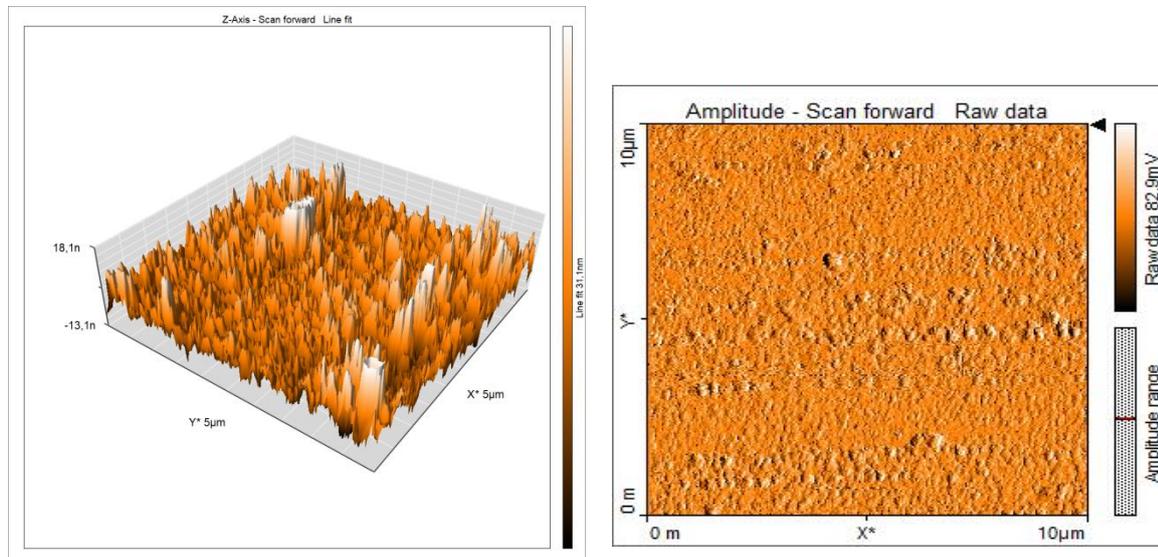


Figure IV.5 : Images AFM du film mince de ZnO pur déposé sur le substrat de verre

### IV.3 .Résultats D'analyse Par Photoluminescence :

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 [5-7]. D'autres auteurs ont supposé que l'émission verte est provoquée par différents défauts intrinsèques dans les films du ZnO tels que les lacunes d'Oxygène ou le zinc interstitiel [8,9]

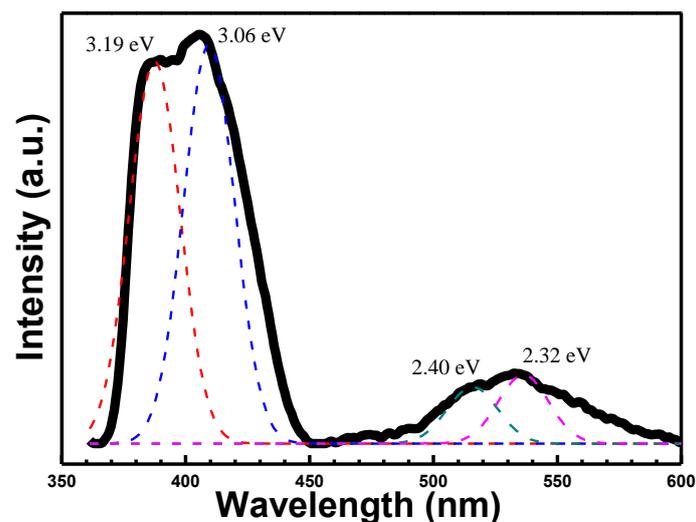


Figure IV.6: Spectre de Photoluminescence et réflectivité à basse température du ZnO

La figure IV.6 illustre le spectre de photoluminescence (PL) à température ambiante pour l'échantillon préparé de ZnO avec une excitation laser He-Cd.

Ce spectre PL consistant en une émission proche de la limite de la bande (NBE) autour de 388 nm résultant de la recombinaison d'excitons libres [10]. Dans de nombreuses études (tableau IV.2), les pics de PL pour le ZnO ont été référés à la chimie des défauts.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3.4$  eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons, ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées ; elles vont du proche UV (350nm), au visible (rayonnement de couleur verte longueur d'onde proche de 550nm) [11]. Dans les couches minces stœchiométriques du 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 [12]. Fons et al. [13] 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.

Niveau des défauts de chimie	Notre étude	Alvi et al. [14]	Wang et al. [15]	Lin et al. [16]	Mishra et al. [17]
NBE	3.19	3.14	3.32	3.18	3.13
Zn <sup>i+</sup>	3.06	3.06	3.06	3.06	2.98
O <sub>Zn</sub>	2.40	2.47	2.45		2.57
V <sub>O</sub>	2.32	-	-	2.38	2.36

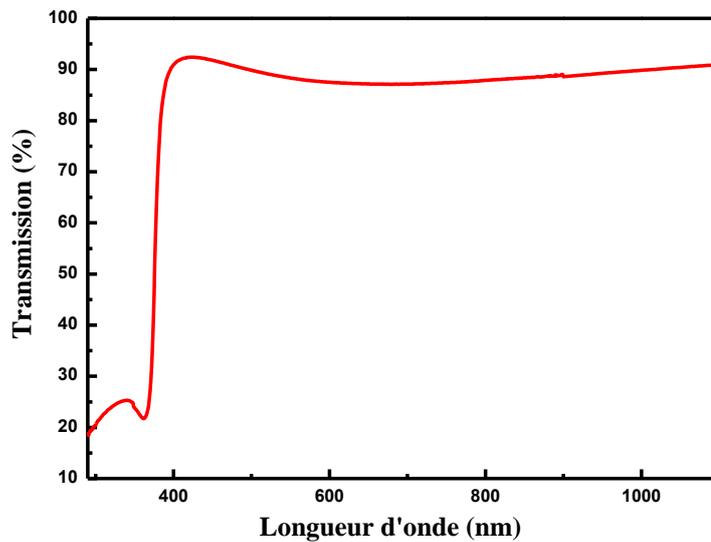
Le spectre PL nous a permis de confirmer que les électrons peuvent être piégés par des défauts dans le film de ZnO conduisant à une recombinaison inférieure paire paire électron-trou; ces défauts ont augmenté l'activité photocatalytique [18].

#### IV.4 Résultats de la spectrophotométrie Uv-Vis-NIR :

Le spectre de transmission optique de la couche de ZnO élaborée est fortement transparent. Dans le domaine visible et proche infrarouge , l'échantillons présente une transmission qui dépasse les 85% .(Figure IV.7) . Cette valeur de transmission indique la bonne qualité de la couche et cela est du à un faible épaisseur de la couche (de l'ordre de 0.1  $\mu\text{m}$  ) et une faible diffusion de la lumière.

Le spectre de transmission est constitué de deux régions :

- 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.
- Une région caractérisée par une grande transmittance sur une large gamme de longueur d'onde de 400 à 800 nm ce qui confère aux films de ZnO le caractère de couche mince transparente et peuvent être utilisées comme fenêtres optiques pour les cellules solaires.



**Figure IV.7: Spectres de transmission optique**

Pour traiter ce spectre, nous nous baserons sur les expressions de la transmission obtenues par Swanepoel [25]. Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde. On définit par la suite le gap optique  $E_g$ .

Selon la loi de B er-Lambert :

$$T = e^{-\alpha d}$$

$$\text{Ou : } \alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \text{Ln}\left(\frac{1}{T}\right)$$

Avec :  $\alpha$  : Le coefficient d'absorption  
 $d$  : l'épaisseur de l'échantillon.  
 $T$  : La transmission mesurée.

Dans le domaine de forte absorption ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) pour un gap direct tel que celui du ZnO,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante : [26], [27]

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

A: constant.

$E_g$  [eV] : gap optique.

$h\nu$ : l'énergie d'un photon.

### Gap optique

Le coefficient absorption  $\alpha$  est déterminé à partir de spectre de transmittance en utilisant la formule de l'énergie de gap ( $E_g$ ) est déduite à partir de la formule de Tauc .

En traçant le produit  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie de photons  $h\nu$ , et en faisant une extrapolation dans la zone linéaire de la courbe vers  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ , on peut calculer la valeur du gap optique  $E_g$ .

Pour illustrer, l'effet de la concentration de la solution sur le gap d'énergie de notre échantillon nous représentons, la variation de ce dernier en fonction de la longueur d'onde pour un échantillon élaboré à une température 350 °C

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

Ainsi, si l'on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E=h\nu$ , sachant que :

$$h\nu \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{Å})}$$

et que l'on prolonge la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha^2 = 0$ ), on obtient donc la valeur de  $E_g$ . La figure IV.6 représente l'extrapolation de la partie linéaire de l'un de nos échantillons de ZnO.

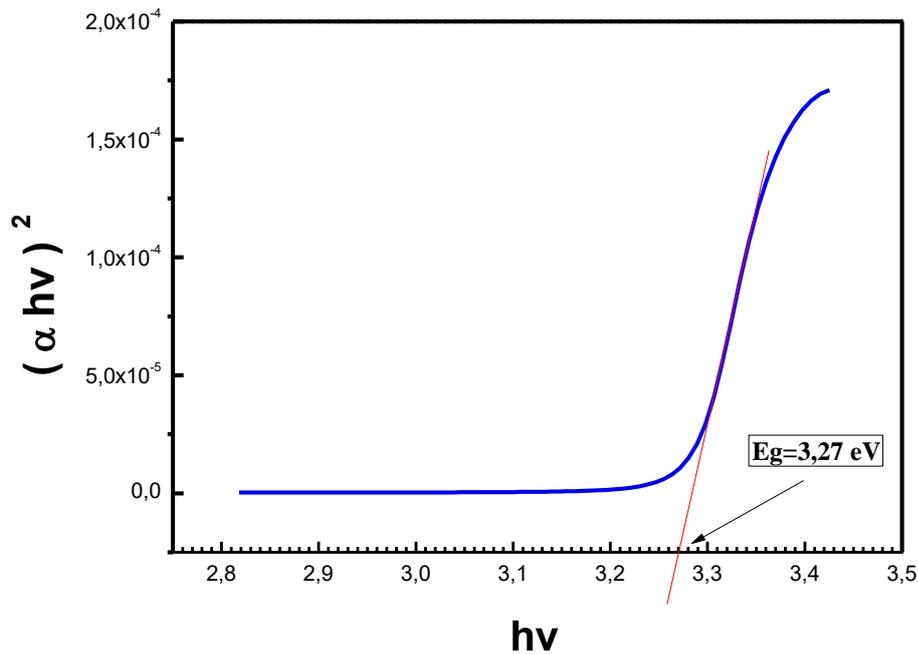


Figure IV.8: Détermination du gap optique du ZnO.

La valeur du band gap du ZnO de 3,27 eV est comparable à celles présentes dans la littérature, en fonction de la technique de dépôt utilisée.

**IV.5 Application Photo catalytique :**

La figure IV.9 montre les spectres UV-visible de la dégradation du bleu méthylène par un film mince de ZnO sous irradiation Ultraviolette.

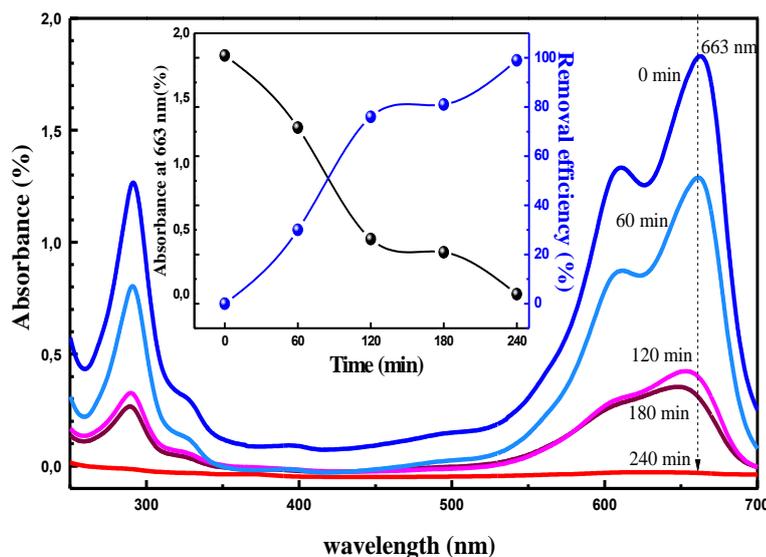


Figure IV.9 : les spectres d'absorption dans le domaine UV-visible du bleu méthylène

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

$$X = [(A_0 - A) / A_0] \times 100\%$$

où A et  $A_0$  sont la valeur du pic d'absorption réel et initial à 663 nm, respectivement.

Les spectres montrent qu'au fur et à mesure que le temps d'exposition aux UV augmente, l'absorbance du colorant MB diminue. Au bout de 240 minutes, l'efficacité de la dégradation était de 100%, ce qui confirme une élimination complète du colorant. L'activité photocatalytique de ZnO n'est possible que si l'énergie d'un photon est supérieure à celle de son intervalle ( $E_g = 3,27$  eV). Cela signifie que la longueur d'onde qui doit correspondre à l'ultraviolet ( $< 375$  nm).

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 IV.10.

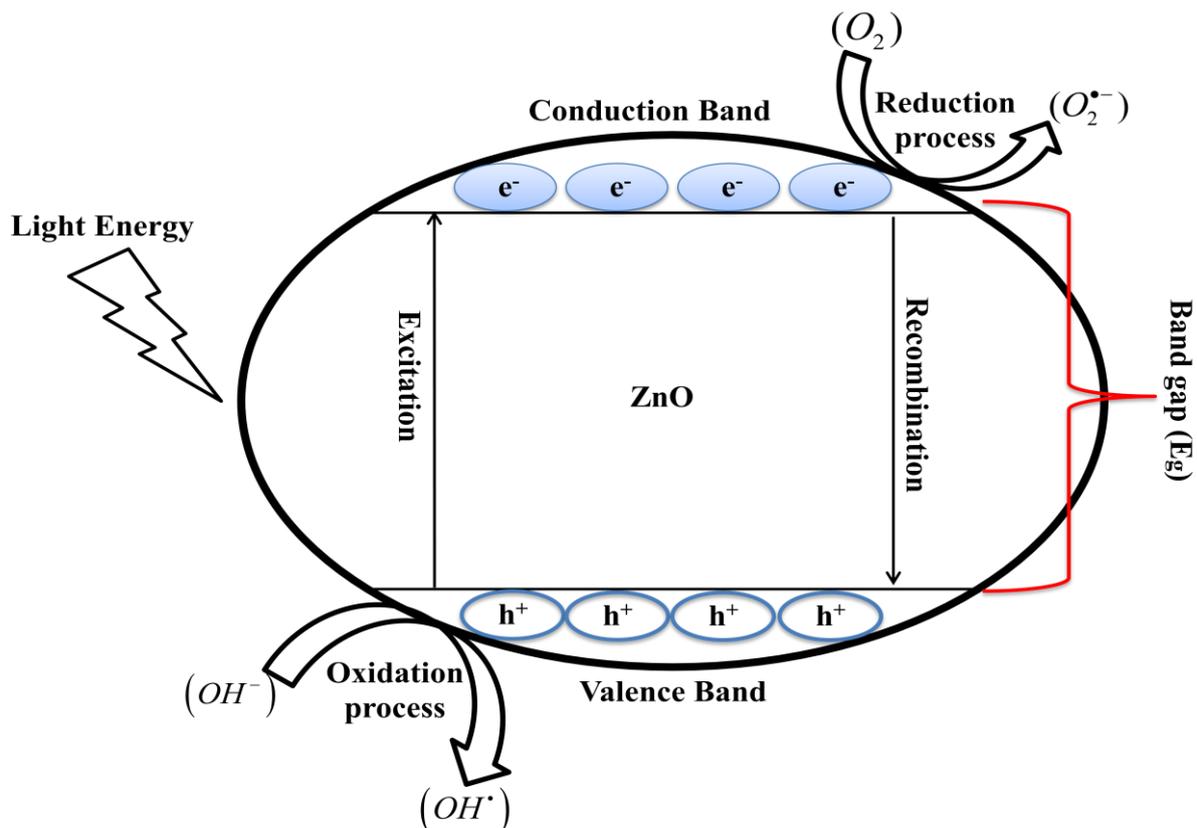
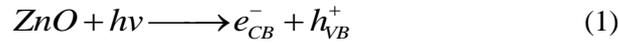


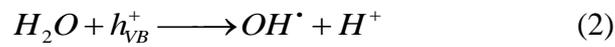
Figure IV.10 : Représentation de l'activité photocatalytique du bleu de méthylène.

Le déplacement des électrons ( $e_{CB}^-$ ) laissant simultanément le même nombre de trous ( $h_{VB}^+$ ) dans la bande de valence (équation (1)) [22] 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 ( $OH^\bullet$ ) [23].



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)

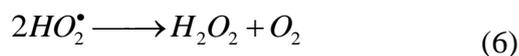
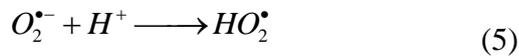


Il faut noter que les radicaux ( $OH^\bullet$ ) ne sont formés seulement par les trous de la bande de valence (VB), mais également par ( $H_2O_2$ ) avec la création du groupe ( $O_2^{\bullet-}$ ).

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

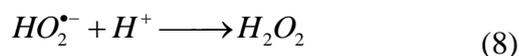
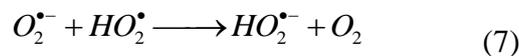


L'ion du super-oxyde ( $O_2^{\bullet-}$ ) formera le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) par l'équation (5, 6)

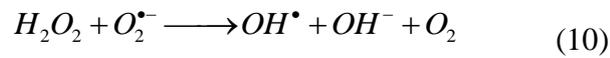


L'ion du super-oxyde ( $O_2^{\bullet-}$ ) formera aussi le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) par l'Equation

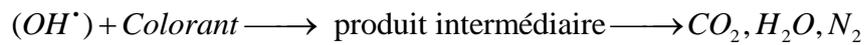
(7, 8):



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



Enfin, ces radicaux ( $OH^\bullet$ ) réagissent avec la matière organique présente dans les colorants, ce qui ne donne aucun sous-produit toxique tel que ( $CO_2$ ), ( $H_2O$ ) et ( $N_2$ ) [24].



Dans notre cas, la contribution majeure des défauts d'oxygène sur la surface est très importante. L'augmentation de la surface de contact entre la couche mince de ZnO et le polluant organique augmentera le taux de dégradation photocatalytique.

### Conclusion générale

L'oxyde de zinc ZnO, est un semi-conducteur II-VI très prometteur pour les applications en optoélectronique dans le domaine UV, notamment pour la réalisation de dispositifs électroluminescents (LED). Les potentialités majeures du ZnO pour ces applications résident notamment dans sa forte liaison excitonique (60 meV), sa large bande interdite directe (3.3 eV), la disponibilité de substrats massifs de grand diamètre ainsi que la possibilité de réaliser des croissances épitaxiales de très bonne qualité en couches minces ou nano structurées (nanofils). Parmi les autres application du ZnO, on trouve la photocatalyse.

Dans ce travail, qui revêt expérimental, on a étudié les propriétés optique, structurales et la topographie de la couches mince de ZnO synthétisée par la technique Spray Pyrolyse Ultrasonique.

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc par des méthodes variées : la diffraction des rayons X, la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie UV-visible pour l'étude des propriétés optiques et nous avons aussi procédé à des mesures de photoluminescence.

les mesures de la diffraction des rayons X nous a montré la présences des pics ayant des intensités élevées et des intensité plus faible correspondant aux plans (100),(002),(101), (102), (110), (103), indique que la couche de ZnO déposée présente une structure cristalline hexagonale de type Würzite.

Les mesures de photoluminescence (PL) à température ambiante pour l'échantillon préparé de ZnO, nous a montré des différents défauts intrinsèques dans les films du ZnO tels que les lacunes d'Oxygène ou le zinc interstitiel.

Le spectre de transmission optique de la couche de ZnO élaborée est fortement transparent. Dans le domaine visible et proche infrarouge, l'échantillon présente une transmission qui dépasse les 85%. La valeur du gap optique calculé est de 3,27 eV.

Nous avons démontré que le film mince de ZnO peut être déposé sur la paroi interne du tube de verre afin d'augmenter la surface de contact entre le photocatalyseur et une solution de polluante organique. La technique Spray de pyrolyse par pulvérisation ultrasonique est le meilleur choix pour déposer des films minces sur ce type de substrat par

## Conclusion générale

---

rapport à d'autres méthodes de dépôt. Sous irradiation UV, la dégradation du colorant peut atteindre 100% après 240 min en raison des défauts de surface confirmés par spectroscopie PL. Les électrons peuvent être piégés par les défauts dans le film de ZnO conduisant à une recombinaison inférieure paire électron-trou, Menant à une augmentation l'activité photo-catalytique.

Ce procédé peut être une solution alternative peu coûteuse et respectueuse de l'environnement pour le traitement des eaux usées.

## Références Chapitre 1

- [1]- M.R.Christie: *Colour Chemistry; A Brief Historical Perspective*; RSC (2007)
- [2]- Mémoire de la licence professionnelle présenté par FGHIRE R., ELBOUHALI H., ESSHAIMI M., KHOUHADDO : *Caractérisation d'un Colorant Naturel*; Université Cadi Ayyad ; Marrakech, Maroc (2006)
- [3]- G. P. A. Turner: *Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology: Colour*, Chapman and Hall, USA; 3ème Edition (1988)
- [4]- L. Zhang, H. Zhang, Y. Tian, Z. Chen, L. Han: Adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto sintering process red mud. *Desalination and Water Treatment* 47 (2012) 31–41.
- [5]- J. Cenens, R. A. Schoonheydt: Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals* 36 (1988) 214-224.
- [6]- T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D. Storey, The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 8074–8082.
- [7]- R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa: *Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue*. Thieme (2006)
- [8]- F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan: Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 250–256.
- [12]- P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A* 64 (2006) 693–697.
- [13]- J. Cenens, R. A. Schoonheydt: Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals* 36 (1988) 214-224.
- [14]- T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D. Storey, The crystalline state of

methylene blue: a zoo of hydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 8074–8082.

[15]- R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa: *Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue.* Thieme (2006)

[17]- P. F. Gordon et al: *Organic Chemistry in Colour: Classification and Synthesis of Dyes;* Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1987)

[18]- K. Dutta, S. Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri: Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials B* 84 (2001) 57–

[19]- Mohd. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad: Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 70–80.

[20]- Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 53–60.

[27]- L. W. Low, T. T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari: Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials. *Separation Science and Technology*, 48 (2013) 1688-1698.

[28]- M. S. U. Rahman, J. I. Han: biosorption of methylene blue from aqueous solution by *typha angustata* phytomass. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2012) sous presse.

## REFERENCE PARTIE II

[30]- G. CRINI; P-M. BADOT; N. MORIN-CRINI; G. TORRI: les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées, presse universitaire de Franche-Comté, France (2007)

[48]- Thèse de doctorat présentée par BOUAFIA Souad : Dégradation des colorants textiles par les procédés d'oxydations avancés basé sur le procédé Fenton. Université Saad Dahlab, Belida

(2010)

[49]- R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta: Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53 (1999) 51–59.

[50]- Thèse de doctorat présenté par Mohamed Chakib EDELAHI : Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées. Université de Marne-La-Vallée , France (2004)

[51]- N. Milan-Segovia, Y. Wang, F. S. Cannon, R. C. Voigt, J. C. Furness.: Comparison of Hydroxyl Radical Generation for Various Advanced Oxidation Combinations as Applied to Foundries. *Ozone: Science and Engineering*, 29 (2007) 461–471.

[54]- J. L.WANG, L. JIN XU: Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42 (2012) 251–325.

[70]- C. Kim, J.T. Kim, K.S. Kim, S. Jeong, H.Y. Kim, Y.S. Han: Immobilization of TiO<sub>2</sub> on an ITO substrate to facilitate the photoelectrochemical degradation of an organic dye pollutant. *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 5715–5720.

[71]- C.A. Martinez-Huitle, E. Brillas: Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Appl. Catal. B: Environ.* 87(2009) 105–145.

[72]- T.C. An, X.H. Zhu, Y. Xiong: Feasibility study of photoelectrochemical degradation of methylene blue with three-dimensional electrode-photocatalytic reactor. *Chemosphere* 46(2002) 897–903.

[73]- Y.B. Xie, X.Z. Li: Interactive oxidation of photoelectrocatalysis and electro-Fenton for azo dye degradation using TiO<sub>2</sub>-Ti mesh and reticulated vitreous carbon electrodes. *Materials Chemistry and Physics* 95 (2006) 39–50.

[59]- X. Li, C. Nic, C. Yaa, Z. Chend : Development of attapulgite/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> nanocomposite as catalyst for the degradation of methylene blue. *Applied Catalysis B: Environmental* 117–118 (2012) 118–124.

[60]- J. Zhang, F.T. Hu, Q.Q. Liu, X. Zhao, S.Q. Liu: Application of heterogenous catalyst of tris(1,10)-phenanthroline iron(II) loaded on zeolite for the photo-Fenton degradation of methylene blue. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 103 (2011) 299–310.

[61]- H. R. Pouretedal, A. Kadkhodaie; Synthetic CeO<sub>2</sub> nanoparticle catalysis of methylene blue photodegradation: kinetics and mechanism. *Chin. J. Catal.* 31 (2010) 1328–1334.

[62]- U.G. Akpan, B.H. Hameed: Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 520–529.

[63]- M. Fagnoni, D. Dondi, D. Ravelliand, A. Albini, Photocatalysis for the formation of the C–C bond. *Chem. Rev.* 107 (2007) 2725–2756.

[64]- A. K. Sinha, M. Basu, S. Sarkar, M. Pradhan, T. Pal: Synthesis of gold nanochains via photoactivation technique and their catalytic applications. *Journal of Colloid and Interface Science* 398 (2013) 13–21.

[65]- J. Blanco-Galvez, P. Fernandez-Ibanez, S. Malato-Rodriguez: Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water: Recent overview. *J. Sol. Energ.-T. Asme.* 129 (2007) 4–15.

[66]- Thèse de doctorat présenté par LAMRI Naidja : Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption; université de Mantouri, Constantine

[68]- A. Houas , H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, Ch. Guillard, J.M. Herrmann:

Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental* 31 (2001) 145–157.

Environmental 31 (2001) 145–157.

[69]- C. G. Joseph, G. L. Puma, A. Bono, D. Krishnaiah: Sonophotocatalysis in advanced oxidation process. *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 583–589.

## Références chapitre II

- [1] H. J. Mathieu, E. Bergmann et R. Gras, “Analyse et technologie des surfaces: couches minces et tribologie” ISBN 2-88074-454-7, édition 2003.
- [2] A. Vapaille et R. Castagné, “Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs, physique et technologie” ISBN 2-04-019714-1, édition 1990.
- [3] H. Mathieu et H. Fanet “Physique des semi-conducteurs et des composants, électroniques” ISBN10 : 2-10-051643-4, 6e édition 2009.
- [4] A. Hafdallah, F. Ynineb, W. Daranfed, N. Attaf et M.S. Aida, “ Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO:Al élaborées par spray ultrasonique” *Revue Nature & Technologie*, pp.25-27, (2012).
- [5] R. Saâd, M.S. Aida, M.A. Djouadi, and N. Barreau, “Effects of thickness variation on properties of ZNO:AL thin films grown by RF magnetron sputtering deposition” *Elsevier Superlattices and Microstructures*, vol.79, pp148-155, March (2015).
- [6] K. Baedeker, “Research on CdO a transparent Conductor” *Ann. Phys. (Leipzig)*, vol.22, pp.749, (1907).
- [7] P. D.C. King and T.D. veal, “Conductivity in transparent oxide semiconductor” *journal of physics: material condensed* .vol.23, pp. 334214-334217 (2011).
- [8] A. J. Freeman, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason, R.P.H. Chang, and T.J. Marks , “Chemical and thin- film strategies for new transparent conducting oxides” *MRS Bulletin*, vol. 25, pp. 45-51, (2000).

- [9] K. Nomura, H.Ohta, A. Takagi , T.Kamiya, M. Hirano and H.Hosono “Room- temperature fabrication of transparent flexible thin- film transistors using amorphous oxide semiconductors” *Nature*, vol. 432, pp. 488-492, (2004).
- [10] H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür and H. Morkoç, “Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices” *Superlattices and Microstructures*, vol. 48, pp. 458–484, (2010).
- [11] A. DOUAYAR, “Contribution à l’étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l’oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme)” *Thèses Doctorat, Université Mohammad V -Agdal*, (2013).
- [12] G. Haacke, “New figure of merit for transparent conductors” *J. Appl. Phys*, vol. 47, no. 9, pp.4086, (1976).
- [13] J. Launey, A. Tossier, “Couches Conductrices et Transparentes obtenues par pulvérisation d'une cible de SnO<sub>2</sub> ” *Electrocomponent Science and Technology*, vol. 2, pp. 223-231, (1976).
- [14] K. G. Godinho, J. J. Carey, B. J. Morgan, “Understanding conductivity in SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: stability, geometry and electronic structure of intrinsic defects from first principles ” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, pp. 1086-1096, (2009).
- [15] W. Y. Liang and A. D. Yoffe, “Transmission Spectra of ZnO Single Crystals” *Phys. Rev. Lett.* vol. 20, pp.59 – 8, (1968).

- [16] <http://physique.unice.fr/sem6/2013-2014/PagesWeb/PT/Heterostructure/page5.html>
- [17] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, M.F. Chisholm and T. Steiner, “ZnO: Growth, doping & processing” *Materialstoday*, vol.7, pp.34-40, (2004).
- [18] J. H. Guo, L. Vayssieres, P. C, “Polarization-dependent soft-x-ray absorption of highly oriented ZnO microrod arrays” *J. Phys : Condens. Matter*, vol. 14, pp. 6969-6974, (2002).
- [19] T. Brouri, “Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO” Thèse de doctorat d’Université Paris-Est, (2011).
- [20] L. Yang, “Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu” Thèses Doctorat, Université Littoral côte d’opale, (2012).
- [21] Z. Messaïa, Z. Ouennoughib, Deversa, T. Mouet, V. Harel, K. Konstantinov and N. Bouguechal, “Growth and characteristics of ZnO nano-aggregates electrodeposited onto p-Si(1 1 1)” *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 616–621, (2010).
- [22] K. Laurent, “Étude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d’oxydes métalliques (d-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO) synthétisés par voie électrochimique” Thèses Doctorat, Université Paris-Est, (2008).
- [23] E. H. Kisi and M. M. Elcombe, “u parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction” *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*, vol.45, pp.1869-1870, (1989).
- [24] J. Jousot-Dubien, “Nouveau Traité de Chimie Minérale” vol. 5, Masson & C 1962.

- [25] 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. 617-620, (2001).
- [26] 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, (2011).
- [27] Z. Sekkal, “Atomes et liaisons chimiques” édition OPU, (1988).
- [28] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Y. Zhu, Q. Li, and J. Xu, “Characteristics of ZnO:Zn phosphor thin films by post-deposition annealing” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, vol. 169, pp. 59, (2000).
- [29] M. D. McCluskey, S. J. Jokela, “Defects in ZnO” *J. Appl. Phys.*, vol. 106, pp. 071101-071113, (2009).
- [30] 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).
- [31] C. G. V. d. Walle, “Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide” *Physical Review Letters*, vol. 85, pp. 2012, (2000).
- [32] J.-H. Lee, B.-W. Yeo, and B.-O. Park, “Effects of the annealing treatment on electrical and optical properties of ZnO transparent conduction films by ultrasonic spraying pyrolysis ” *Thin Solid Films*, vol. 457, pp. 333-337, (2004).

- [33] A. Zaier, F. Oum Elaz, F. Lakfif, A. Kabir, S. Boudjadar and M. S. Aida, “A Novel Synthesis of Nanostructured ZnO via Thermal Oxidation of Zn Nanowires Obtained by a Green Route” *Metirial Science in Semiconductor Processing*, vol. 12 , pp. 279- 284, (2009).
- [34] T. P. Rao, M. C. S. Kumar, A. Safarulla, V. Ganesan, S.R. Barman and C. Sanjeeviraja, “Physical properties of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures using spray pyrolysis” *Physica B: Condensed Matter* ,vol. 405, pp.2226- 2231, (2010).
- [35] S. T. Tan, B. J. Chen, X. W. Sun, “Properties of polycrystalline ZnO thin films by metal organic chemical vapor deposition,” *Journal of crystal growth*, vol. 281,pp. 571- 576, (2005).
- [36] B. H. Kong, S. K. Mohanta, D. C. Kim, “Optical and structural properties of ZnO thin films grown on various substrates by metalorganic chemical vapor deposition vol.401, pp. 399–403,(2007).
- [37] S. Y. Myong, and K. S. Lim, “Improvement of electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by MOCVD using UV light irradiation and in situ H-2 post- treatment ” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 86, pp. 105-112, (2005).
- [38] J. Chul Lee, V. Dutta, J. Yoo, J. Yi, J. Song and K. Hoon Yoon, “Superstrate p-i-n a-Si:H solar cells on textured ZnO:Al front transparent conduction oxide” *Superlattices and Microstructures*, vol. 42, pp. 369-374, (2007).
- [39] Y. M. JIANG, “Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur” *Thèses Doctorat*, Université Paris Sud, (1992).
- [40] G. Chang-Xin, F. Zhu-Xi, and S. Chao-Shu, “Ultraviolet Super-Radiation Luminescence of Sputtering ZnO Film Under Cathode-Ray Excitation at room Temperature” *Chinese Physics Letters*, vol. 16, p.146,(1999).

- [41] M. Rebien, W. Henrion and M. Bär, “Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition” *Appl. Phys. Lett*, vol. 80, pp. 3518, (2002).
- [42] M. Liu, A. H. Kitai, and P. Mascher, “Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese,” *Journal of Luminescence*, vol. 54, pp. 35-42, (1992).
- [43] Z. Fang, Y. Wang, D. Xu, “Blue luminescent center in ZnO films deposited on silicon substrates” *Optical Materials*, vol. 26, pp. 239-242, (1999).
- [44] A. Douayar, P. Prieto, G. Schmerber, K. Nouneh, R. Diaz, I. Chaki, S. Colis, A. El Fakir, N. Hassanain, A. Belayachi, Z. Sekkat, A. Slaoui, A. Dinia, and M. Abd-Lefdil “Investigation of the structural, optical and electrical properties of Nd-doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis” *The european physical journal applied physics*, vol. 61, p. 10304, (2013).
- [45] J. Petersen, C. Brimont, M. Gallart, “Optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel process” vol. 40, pp. 239-241, (2009).
- [46] A. Moustaghfir, “Élaboration et caractérisation de couches minces d’oxyde de zinc Application à la photoprotection du polycarbonate” *Thèses Doctorat, Université Blaise pascal*.
- [47] C. Boukaous, “Étude et caractérisation des nanomatériaux à base d’oxyde métallique ZnO pour l’analyse d’humidité” *Thèses Doctorat, Université Mentouri- Constantine*, (2014).
- [ 48] S. J. CHEN, Y. C. LIU, H. JIANG, Y. M. LU, J. Y. ZHANG, D. Z. SHEN, X. W. FAN. *Journal of Crystal Growth*. Vol. 285, 30, (2005).
- [49] A. Fujishima, K. Honda, *Photolysis-decomposition of water at the surface of an irradiated semiconductor*, *Nature*, 238 (1972) 37-38.

- [50] J.L. Yang, S.J. An, W.I. Park, et al. Photocatalysis using ZnO thin films and nanoneedles grown by metal–organic chemical vapor deposition. *Adv. Mater.* 18 (2004) 1661-1664.
- [51] F. Xu, Z.Y. Yuan, G.H. Du, et al. Simple approach to highly oriented ZnO nanowire arrays: large-scale growth, photoluminescence and photocatalytic properties. *Nanotechnology*, 17 (2006) 588-594.
- [52] H. Katto and, Y. Kog, Preparation and Properties of Aluminum Oxide Films Obtained by Glow Discharge Technique, *Journal Electrochem. Soc.* 118 (1971) 1619-1623.
- [53] C. Lévy-Clément, R. Tena-Zaera, M. A. Ryan, A. Katty, and G. Hodes, CdSe-Sensitized p-CuSCN/Nanowire-ZnO Heterojunctions, *Adv. Mater.* 17 (2005) 1512-1515.

### Références Chapitre III

- [1] M. Guth, "Propriétés de transport de jonction tunnels maétiques utilisant un composé II-VI de ZnS comme barrière tunnel" thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg (2003).
- [2] T. Suntola, "Atomic layer epitaxy," *Thin Solid Films*, vol. 216, pp. 84-89, (1992).
- [3] D. Perednis, and L. J. Gauckler, "Thin film deposition using spray pyrolysis" *Journal of electroceramics*, vol. 14, pp.103-111,(2005).
- [4] D. P. Norton, Y. W. Heo, M. P. Ivill, "Zinc oxide bulk, thin films and Nanostructures", *Materials today*, vol.7, pp. 34-40, (2004).
- [5] C. C. Chen, M. M. Nasrallah, and H. U. Anderson, "Synthesis and Characterization of  $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$  thin films from polymeric precursors" *J. Electrochem. Soc*, vol. 140, pp. 3555-3560, (1993).
- [6] C. Brinker, G. Frye and A. Hurd, "Fundamentals of sol-gel dip coating" *Thin Solid Films*, vol. 201, pp. 97-108, (1991).
- [7] Sihem Abed Elaboration et Caractérisation de Couches Minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse (2005).
- [8] C. H. Lee, L. Y. Lin, *Thin Solid films, App. Surf .Sci.* 92 (1996) 163-166.
- [9] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France, (2002).
- [10] J. L. Deschanvres, B. Bochu et J. C. Joubert, *J.Phy.I. III France* 4, (1994)1243-1251.
- [11] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, *App. Surf. Sci.* 167 (2000) 243-246.
- [12] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B103* (2003) 9-15.
- [13] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material*

- Chemistry and Physics 80 (2003) 438-445.
- [14] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. Solar Energy Materials & solar cell.
- [15] J. Song, I-Jun Park and Kyung-Hoon Yoon, Journal of the Korean Physical Society,(1996) pp. 219-224.
- [16] J. L. Van Heerden, R.Swanepoel, Thin Solid Films 299 (1997) 72-77.
- [17] M. K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Panday, “Transparent Conductors a status review” Thin Solid Films vol. 102, pp. 102-105,(1983).
- [18] K. H. Hidalgo, “Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d’alumine dans une post-décharge micro-onde” thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003).
- [19] A. Bougrine, A. E. Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouane and M. Troyon “Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin- doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis” Materials Chemistry and Physics, vol. 80, pp. 438-445, (2003).
- [20] R. R. Chamberlin, and J.S.SKarman, “Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films” Journal of the Electrochemical Society, vol. 113, pp. 86-89,(1966).
- [21] C.H. Chen, A.A.J. Buysman, E.M. Kelder, J. Schoonman, “Fabrication of LiCoO<sub>2</sub> thin film cathodes for rechargeable lithium battery by electrostatic spray pyrolysis” Solid State Ionics, vol. 80, pp. 1-4, (1995).
- [22] C. H.Chen, E. M.Kelder andJ. Schoonman, “Electrode and solid electrolyte thin films for secondary lithium-ion batteries”, Journal of Power Sources, vol. 68, pp. 377-388 (1997).
- [23] O. Wilhelm, S.E. Pratsinis and D. Perednis, “Electrospray and pressurized spray deposition

- of yttria-stabilized zirconia films ” Thin Solid Films, vol. 497, pp. 121-129 (2005).
- [24] T. I, V. L. R. C, and S. J, “Electrostatic spray deposition of  $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$  and  $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.87}$ ” thin films. Solid State Ionics, vol. 160, pp. 271-279, (2003).
- [25] I.Taniguchi, R.C.VanLandschoot, J. Schoonman, “ Microstructure and electrical properties of  $Pb(Zr, Ti)O_3$  thick film prepared by electrostatic spray deposition” Sensors and Actuators A:Physical, vol. 185, pp. 2-6, ( 2003).
- [26] M.Nomura, B. Meester and J. Schoonman, “ Preparation of thin porous titania films on stainless steel substrates for heat exchange (HEX) reactors” Separation and Purification Technology, vol. 32, pp. 387-395, (2003).
- [27] S.G. Kim, J.Y. Kim, H. J. KIM, “Deposition of MgO thin films by modified electrostatic spray pyrolysis method” Thin Solid Films, vol. 376, pp. 110-114, (2000).
- [28] H.Gourai, M. Lumberras and R.C.VanLandschoot, “Elaboration and characterization of  $SnO_2-Mn_2O_3$  thin layers prepared by electrostatic spray deposition” Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 47, pp. 189-190, (1998).
- [29] S.C. G.Leeuwenburgh, J. C. G.Wolke and J. Schoonman, “Deposition of calcium phosphate coatings with defined chemical properties using the electrostatic spray deposition technique” Journal of the European Ceramic Society, vol.26, pp. 487-493, (2006).
- [30] S.G. Kim, J.Y. Kim, H. J. KIM, “Deposition of MgO thin films by modified electrostatic spray pyrolysis method” Thin Solid Films, vol. 376, pp. 110-114, (2000).
- [31] H.Gourai, M. Lumberras and R.C.VanLandschoot, “Elaboration and characterization of  $SnO_2-Mn_2O_3$  thin layers prepared by electrostatic spray deposition” Sensors and Actuators

- B: Chemical, vol. 47, pp. 189-190, (1998).
- [32] S.C. G.Leeuwenburgh, J. C. G.Wolke and J. Schoonman, “Deposition of calcium phosphate coatings with defined chemical properties using the electrostatic spray deposition technique” *Journal of the European Ceramic Society*, vol.26, pp. 487-493, (2006).
- [33] H. Mathieu et H. Fanet “Physique des semi-conducteurs et des composants, électroniques” ISBN10 : 2-10-051643-4, 6e édition 2009.
- [34] K. S. Leschkies, R. Divakar, J. Basu , E. Enache-Pommer , J. E. Boercker , C. Barry Carter , U.R. Kortshagen , D.J. Norris , and E.S. Aydil, “Photosensitization of ZnO nanowires with CdSe quantum dots for photovoltaic devices” *Nano Lett*, vol. 7, pp. 1793-1798, (2007).
- [35] D. Vaufrey, “Réalisation d’OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / Semiconducteurs organiques,” Thèses Doctorat, UMR CNRS, (2003).
- [36] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto and A.Ortiz-Conde, “Spray pyrolysis of ZnO thin films for photovoltaic applications: effect of gas flow rate and solute concentration” *Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty Second IEEE*, vol. 2, pp. 1156 - 1161, (1991).
- [37] B. Lokhande, and M. Uplane, “Structural, optical and electrical studies on spray deposited highly oriented ZnO films,” *Applied Surface Science*, vol.167, pp. 243- 246, (2000).
- [38] S. Roy, and S. Basu, “Improved zinc oxide film for gas sensor applications,” *Materials Science Centre*, vol. 25, pp. 513–515, (2002).
- [39] P. X. Gao, Y. Ding, W. Mai, W. L. Hughes<sup>1</sup>, C. Lao<sup>1</sup> and Z. L.Wang, “Conversion of Zinc

- Oxide Nanobelts into Superlattice-Structured Nanohelices,” vol. 309, pp. 1700- 1704, (2005).
- [40] D. PEREDNIS, and L. J. GAUCKLER, “Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis” *Journal of Electroceramics*, vol. 14, pp. 103–111, (2005).
- [41] J. C. Viguié, and J. Spitz, “Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures ” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 122, pp. 585-588, (1975).
- [42] R. R. Chamberlin and J. S. Skarman “Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films” *J. Electrochem. Soc.* vol.113(1), pp.86-88 (1966).
- [43] B. Hayet, “Traitement de l’oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles”, thèse de doctorat en sciences, Université Badji Mokhtar Annaba, (2014).
- [44] V. A. Coleman, and C. Jagadish, “Zinc Oxide Bulk Thin Films and Nanostructures Processing Properties and Applications Gainesville” FL, USA, pp. 1–20, (2006).
- [45] Enhanced photocatalysis by depositing ZnO thin film in the inner wall of glass tube.  
., Mohamed Bousmaha , Mohamed Amine Bezzerrouk, Ahmed Akriche, Rabie Naceur  
Bachir Kharroubi

## Référence du chapitre IV

- [1]bis“Techniques Analytiques en Sciences de la Terre”, Institut de Minéralogie Physique Matière Condensée. [www.futura-sciences.com](http://www.futura-sciences.com)
- [1] O. Lupan, T. Pauporte, L. Chow, B. Viana, F. Pelle, L. K. Ono, B. R. Cuenya, H. Heinrich, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) p1895.
- [2] c.s. prajapati, p.p. sahay *materials science in semiconductor processing* 16 (2013) 200–210.
- [3] a. Chakrabortya, t. Mondala, s.k. berab, s.k. senc, r. Ghosha, g.k. paula, *materials chemistry and physics* 112 (2008) 162–166
- [4] C. Nehru<sup>1</sup>, m. Umadevi<sup>1</sup>, c. Sanjeeviraja<sup>2</sup> *international journal of materials engineering* 2012, 2(1): 12-17.
- [5] T. Diehl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert D. Ferrand, *Science*, 287 (2000) 1019.
- [6] Z. L. Wang, *J. Phys. Condens. Matter* 16, (2004) 829.
- [7] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, *Applied Physics Letters*, 72 (1998) 2466.
- [8] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *Compte- Rendu Chimie*, 9 (2006) 717.
- [9] WANG, Z. L. *Advanced Functional Materials* 18.22, (2008) 3553–3567.
- [10] Q. Qi, T. Zhang, L. Liu, X. Zheng, Q. Yu, Y. Zeng, H. Yang, *Sensors Actuators, B Chem.* 134 (2008) 166–170.
- [11] A. A. Diouf, *Etude des propriétés optiques de photoluminescence et de réflectivité de couches minces de zno*, Thèse de l’université cheikh anta diop de dakar, 2007.
- [12] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Opt. Mat.* 13 (1999) 239- 247.
- [13] R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Mailly, P. Gall-Borrut, A. Foucaran, *Thin Solid Films* 473 (2005) 49-53.
- [14] N.H. Alvi, K. ul Hasan, O. Nur, M. Willander, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 1–7. <https://doi:10.1186/1556-276X-6-130>
- [15] X. Wang, F. Zhao, P. Xie, S. Deng, N. Xu, H. Wang, *Chem. Phys. Lett.* 423 (2006) 361–365.

<https://doi:10.1016/j.cplett.2006.03.100>.

[16] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 943–945.

<https://doi:10.1063/1.1394173>.

[17] S.K. Mishra, R.K. Srivastava, S.G. Prakash, R.S. yadav, A.C. Panday ,Opto-Electron. Rev. 18 (2010) 467–473.

<https://doi:10.2478/s11772-010-0037-4>.

[18] Y. Habba, M. Capochichi-Gnambodoe, Y. Leprince-Wang Appl. Sci. 7 (2017) 1185.

<https://doi:10.3390/app7111185>.

[19] R. Swanepoel, « Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon » J. Phys. E : Sci. Instrum: 16, 1214 (1983).

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

[21] T. Gungor, Ph.D. Thesis, Departement of physics Engineering, Hacettepe University, (2001)

[22] F. Xu, Y. Shen, L. Sun, H. Zeng, Y. Lu, Nanoscale. 3 (2011) 5020–5025.  
<https://doi:10.1039/c1nr11033k>.

[23] R.W. Matthews, J. Catal. 97 (1986) 565–568.

[https://doi:10.1016/0021-9517\(86\)90028-X](https://doi:10.1016/0021-9517(86)90028-X).

[24] Y.G. Habba, M. Capochichi-Gnambodoe, L. Serairi, Y. Leprince-Wang, Phys. Status Solidi Basic Res. 253 (2016) 1480–1484.

<https://doi:10.1002/pssb.201600031>.

**Liste des abréviations**

**MB** : bleu de méthylène  
**UV** : Ultraviolet artificiel fournie par la lampe UV.  
**UV-Vis** : Ultraviolet- Visible.  
**US**: Ultrasons.  
**A** : Absorbance.  
**A<sub>0</sub>** : Absorbance à l'instant  $t = 0$ .  
**C** : Concentration du MB à l'instant  $t$ .  
**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale du bleu de méthylène.  
**I<sub>0</sub>** : Intensité de la lumière monochromatique incidente.  
 $\lambda$  : Longueur d'onde de la radiation (nm).  
**h<sup>+</sup>** : Trou positif.  
**min** : Minute.  
**R•** : Radical organique.  
**S** : Substrat organique à dégrader.  
**s** : Seconde.  
**T** : Température.  
**t** : Temps de dégradation exprimé en min.  
**V** : Volume de la solution.  
**v** : Vitesse initiale de la dégradation.  
**P** : Puissance des ultrasons  
**v** : Fréquence des ultrasons.  
TCO : Oxyde Transparents Conducteur  
POA : Procédé D'oxydation Avancée  
AFM :Microscope A Force Atomique  
PL : photoluminescence

### تلخيص

توفر هذه الدراسة نموذجًا جديدًا لتدهور المركبات العضوية السامة. تم ترسيب طبقة رقيقة من أكسيد الزنك على الجدار الداخلي للأنبوب الزجاجي باستخدام تقنية الانحلال الحراري للرزاذ بالموجات فوق الصوتية ، وتم استخدام مصابيح UV LED لتطبيق التحفيز الضوئي. أظهرت المراقبة بواسطة الفحص المجهرى للقوة الذرية (AFM) أن شكل السطح الخارجي للفيلم متجانس تقريبًا. سمح لنا الطيف الترددي (PL) بتأكيد أن الإلكترونات المحتجزة عبر العيوب في فيلم ZnO زادت من نشاط التحفيز الضوئي. يكشف طيف UV-Vis عن كفاءة تحلل الصبغة بنسبة 100%. تؤكد التلخيص التام من الميثيلين الأزرق (MB) بعد 240 دقيقة.

### abstract

This study provides a new paradigm for the degradation of toxic organic compound. Zinc oxide thin film is deposited on the inner wall of a glass tube using ultrasonic spray pyrolysis technique and the UV LED lamps were used for photocatalytic application. The AFM observation showed that the surface morphology of the film is almost homogeneous. The PL spectrum allowed us to confirm that the trapped electrons via defects in the ZnO film increasing the photocatalytic activity. UV-Vis spectrometry showed that the dye degradation efficiency was 100% confirming complete removal of methylene blue (MB) after 240 min.

**Keywords:** photocatalysis, water purification, thin film, ultrasonic spray pyrolysis

### Résumé

Cette étude fournit un nouveau paradigme pour la dégradation des composés organiques toxiques. Une couche mince d'oxyde de zinc a été déposée sur la paroi intérieure d'un tube de verre au moyen de la technique de pyrolyse par pulvérisation ultrasonore et les lampes à LED UV ont été utilisées pour l'application photocatalytique. L'observation par microscopie à force atomique (AFM) a montré que la morphologie de surface du film est presque homogène. Le spectre PL nous a permis de confirmer que les électrons emprisonnés via des défauts dans le film ZnO augmentaient l'activité photocatalytique. La spectrométrie UV-Vis révèle une efficacité de dégradation du colorant de 100 % qui confirme une élimination complète du bleu de méthylène (MB) après 240 min.

Mots-clés : photocatalytique, Semiconducteurs, films minces, Défauts.