



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

UNIVERSITÉ IBN-KHALDOUN - TIARET-

ANNEXE UNIVERSITAIRE DE SOUGUEUR

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique

Par :

OTHMANI Fattom

THÈME

**Effet de la Température sur la Morphologie de la Couche Mince
du ZnO : Application au Traitement des Polluants Organiques par
Photo catalyse**

Soutenue publiquement le :

12 / 07 /2021 devant le Jury composé de:

KHARROUBI Bachir	M. C .B	Université de Tiaret	Président
MAHI Khaled	M. C .B	Université de Tiaret	Examineur
BOUSMAHA Mohamed	M. C. A	Université de Tiaret	Promoteur

PROMOTION 2020 /2021

**** Remerciement ****

Je remercie tout d'abord ALLAH le tout Puissant de m'avoir donné la force et la patience, la santé et la volonté pour réaliser ce modeste travail. Car l'homme propose mais Dieu dispose. Seigneur, veille toujours diriger mes pas.

Je remercie mes chers parents et ma tante qui est comme une mère Pour les avoir aidés à être qui je suis aujourd'hui et leur avoir donné tant d'amour et d'affection pour moi. Je remercie leur dévouement, pour consacrant leur temps et leur présence constante durant toutes ces années « d'études ».

Je remercie tendrement ma famille, mes sœurs et frères pour leurs soutiens et leurs encouragements, y compris mon ami et frère Mahfoud.

Je tiens à exprimer ma gratitude au superviseur, Monsieur, BOUSMAHA Mohamed, Maître de Conférences (A) à l'Université IBN KHALDOUN Tiaret, qu'il trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude et qu'il m'a guidé dans mon travail, et pour sa confiance et son soutien.

Mes sincères remerciements à Monsieur, KHARROUBI Bachir pour avoir accepté de Présider la jury, et au membre Dy jury Monsieur, MAHI Khaled, vous trouverez ici l'expression de mon plus profond respect.

Je tiens également à remercier Monsieur, BEZZERROUK Mohamed Amine, Maître Conférences (B) à l'Université IBN KHALDOUN TIARET, et lui exprimer ma gratitude pour m'avoir aidé durant cette période de travail.

Avec tout le respect que je vous dois, je tiens à remercier l'équipe de laboratoire de la faculté de la science de la matière de l'Université IBN KHALDOUN TIARET
Merci beaucoup.

Je remercie toute l'équipe de l'annexe de SOUGUEUR, le directeur de l'annexe Monsieur DJAKHDANE Khaled, Monsieur RAKRAK Kadour, et Monsieur ATMANI AbdElaali et Madame TANDJAOUI Nassima, Madame MAIZI Yasmina et Madame LAOUD Aicha sans oublier Monsieur MIHOUB Sofiane, BOUAZIZ Abdelkader et Mlle MEKROUSI Djamilia.

Enfin, je suis très reconnaissante à tous ceux qui m'ont aidé dans cette mémoire de près ou de loin, directement ou indirectement lors de ce travail.

FATTOM OTHMANI

Dedicaces



PRIÈRE ET BÉNÉDICTION D'ALLAH SUR LE PROPHÈTE **MOHAMED**, PAIX ET SALUT SUR LUI, LE SEAU DES PROPHÈTES, AINSI QUE SES COMPAGNONS, POUR NOUS AVOIR APPORTÉ UNE RELIGION COMME L'ISLAM

JE DÉDIE CE MODESTE TRAVAIL :

- A la mémoire de ceux qui n'ont pu partager ce moment de bonheur avec moi C'est une joie que Dieu les bénisse.
- À mon cher père, **Mohammed**, votre fatigué m'a amené à ce jour. Je t'aime tellement.
- Et **ma mère** bien-aimée est le pouls de mon cœur, la vie est mon monde, la lumière de mes yeux et mon âge, et **ma tante** incomparable a toujours été la mère la plus gentille avec moi. Que Dieu vous protège et bénisse votre vie.
- A mes chers frères et sœurs : **Mustapha, Nouredine, Abdelhadi**. et à toute ma famille.
- Mon encadreur **Mohamed BOUSMAHA** qui m'a aidé pendant la réalisation de ce travail
- Pour toute la famille **OTHMANI**. Et à tous **mes amies** sans exception.

Fattom OTHMANI



Liste des figures

N°	Titre	Pages
Figure I.1	Poudre d'oxyde de zinc	3
Figure I.2	Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et provenant de synthèse hydrothermale (c)	3
Figure I.3	Les différentes phases cristallographiques pour ZnO	4
Figure I.4	Structure cristalline de l'oxyde de zinc	4
Figure I.5	Structure de bande calculée de ZnO ainsi que la structure de bande de ZnO simplifiée	5
Figure I.6	Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO non dopées en fonction du nombre de couche	6
Figure I.7	Mobilités des porteurs de charges d'un Crystal de ZnO en fonction de la température	8
Figure II.1	Schéma simplifié du banc de déposition de couches minces par la technique de Spray Ultrasonique	19
Figure II.2	Photographie représentant la méthode de nettoyage des substrats et le stylo à pointe utilisée pour les découper	20
Figure II.3	L'acétate de zinc	21
Figure II.4	Agitateur et balance	21
Figure II.5	Schéma des différents processus de décomposition du précurseur	24
Figure II.6	Spectre de DRX des films de ZnO non dopés déposés sur verre pour différentes épaisseurs	25
Figure II.7	Principe de la loi de Bragg	25
Figure II.8	Schéma de la corrélation entre la XRD et l'indexation des plans (Institut NEEL, 2012).	26
Figure II.9	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	28
Figure II.10	Transitions principales au sein d'un semiconducteur.	29

Liste des figures

Figure II.11	Transitions principales au sein d'un semiconducteur	29
Figure III.1	Spectres de diffraction des rayons X de la couche mince de Zn élaborée	35
Figure III.2	Zoom des pics de (100) et (002)	35
Figure III.3	Convolution du pic (002)	37
Figure III.4	Exemple de convolution d'un pic par la fonction Gaussienne	37
Figure III.5	Spectre de Photoluminescence à basse température du ZnO	38
Figure III.6	Spectres de transmission optique	40
Figure III.7	Extrapolation de la partie linéaire pour obtenir la valeur du gap optique	41
Figure III.8	Illustration schématique de l'utilisateur du système pour la dégradation photo catalytique	43
Figure III.9	Les spectres d'absorption dans le domaine UV-visible du bleu méthylène.	43
Figure III.10	la valeur d'absorbance situé à 663 nm.	44
Figure III.11	Rendement de la dégradation par photo catalyse[ZnO]	44
Figure III.12	Le spectre de vitesse de dégradation par photo catalyseur[ZnO]	45
Figure III.13	Représentation de l'activité photo catalytique du bleu de méthylène.	46

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
Tableaux I.1	Propriétés optiques de l'oxyde de zinc (ZnO) avec des différentes méthodes d'élaborations et des conditions des préparations	6
Tableaux III.1	Les différentes paramètres calculés a partir du spectre du DRX	37
Tableaux III.2	Recapitulation des differents pics de PL trouvés	39
Tableaux III.3	Valeurs du gap optique obtenu pour d'autres etudes	42

LISTE DES ABREVIATIONS

- ❖ **UV-Vis** : Ultraviolet- Visible
- ❖ **KHz** : Kilo Hertz
- ❖ **UV** : Ultraviolet artificiel fournie par la lampe UV
- ❖ λ : Longueur d'onde de la radiation (nm).
- ❖ **R•** : Radical organique
- ❖ **US** : Ultrasons
- ❖ **A** : Absorbance.
- ❖ **A₀** : Absorbance à l'instant $t = 0$.
- ❖ **MB** : bleu de méthylène
- ❖ **DRX** : Diffraction des rayons.

SOMMAIRE

Liste des figures	I
Liste des tableaux.....	II
Liste des abréviations	III
INTRODUCTION GENERALE	01

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIQUE SUR ZnO

I.1-Introduction	03
I.2- L'oxyde de zinc massif.....	04
I.2.1- Propriétés cristallographiques du ZnO.....	04
I.2.2- Propriétés électroniques.....	05
I.2.3- Propriétés optiques.....	05
I.2.4- Propriétés chimiques et catalytiques.....	07
I.2.5 - Propriétés mécaniques	07
I.2.6 - Propriétés électriques	07
I.2.7 - Propriétés photo catalytiques	09
I.3 - Les applications de ZnO	09
I.3.1 - Utilisation des poudres de ZnO	09
I.3.2 - Utilisation de ZnO en couche mince.....	10
I.4 - Les avantages principaux de ZnO.....	11
I.5 - Conclusion	12
- Références Bibliographiques	13

CHAPITRE II : METHODE DE DEPOT ET TECHNIQUE DE CARACTERISATION

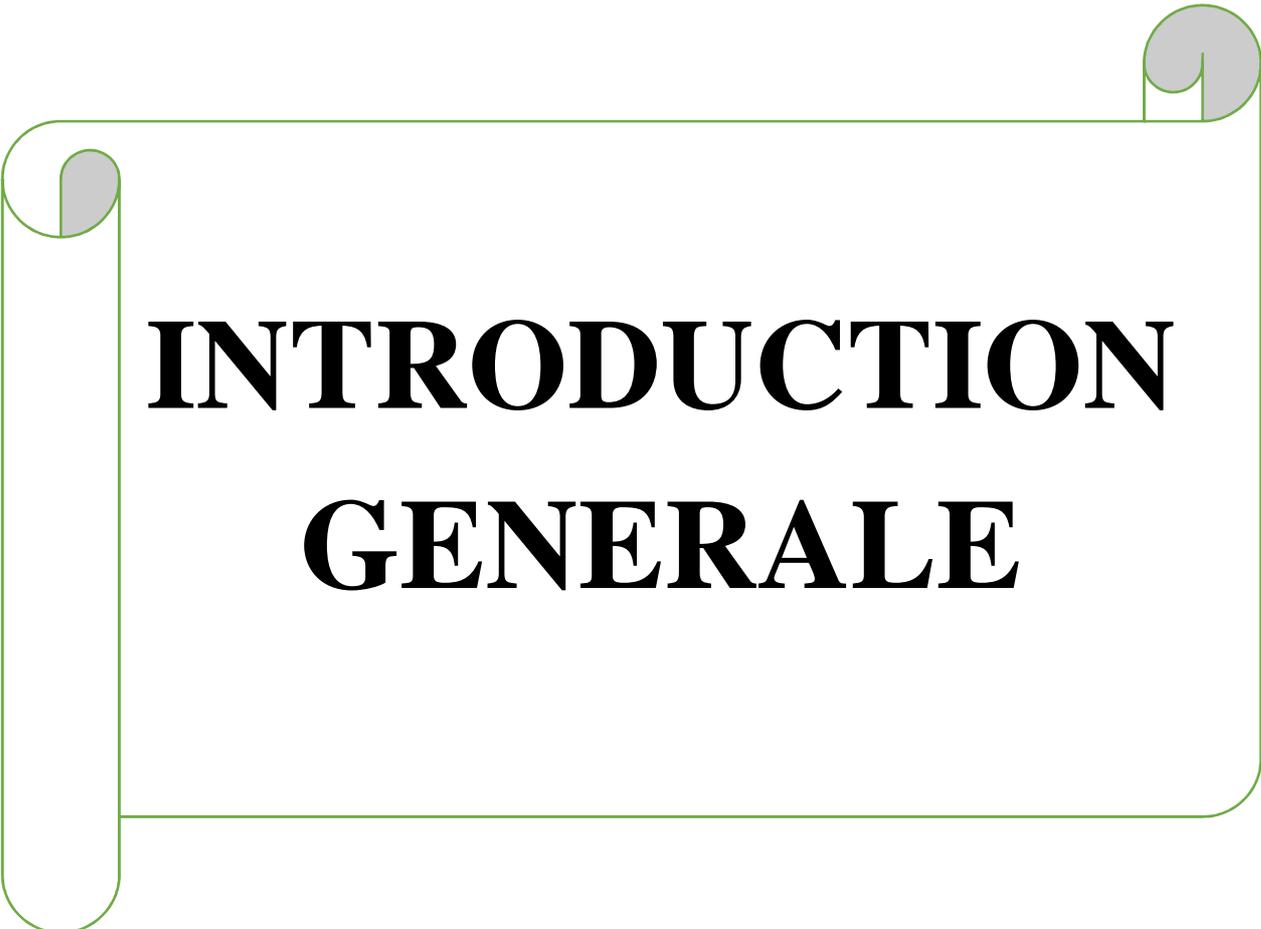
II .1.- Introduction	16
II .2- Elaboration des couches minces de ZnO	17
II .2.1- Définition d'une couche mince	17
II .2.2- Principe général de la technique de dépôt	17
II .2.3- Spray pyrolyse ultrasonique	18
II .2.4- Préparation des substrats	19
II .2.4.a- Choix du substrat de dépôt	19

SOMMAIRE

II .2.4.b- substrats en silicium monocristallin	19
II .2.4.c- <i>Substrat en verre (solide glass)</i>	19
II . 2.4.d- <i>Nettoyage des substrats</i>	20
II .2.5- <i>Préparation de la solution</i>	20
II .2.6- <i>Déposition des couches</i>	22
II .2.7- <i>Technique de Spray CVD</i>	23
II .3.- <i>Techniques de caractérisations des couches minces</i>	24
II .3.1- <i>Diffraction des Rayons X (DRX)</i>	24
II.3.2- <i>Spectroscopie UV-Visible</i>	27
II .3.3- <i>Photoluminescence</i>	28
II .4- <i>Conclusion</i>	30
- <i>Références Bibliographiques</i>	31

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1-Introduction	34
III.2- Résultats De La Diffraction Des Rayons X	35
III.3- Résultats D'analyse Par Photoluminescence	38
III.4- Résultats de la spectrophotométrie Uv-Vis-NIR	39
III.5- Application photo catalytique	43
III.6-Conclusion	48
- <i>Références Bibliographiques</i>	49
- CONCLUSION GENERALE	51
- Résumé	

A decorative graphic of a scroll with a green outline and grey rollers at the top and bottom corners. The text is centered on the scroll.

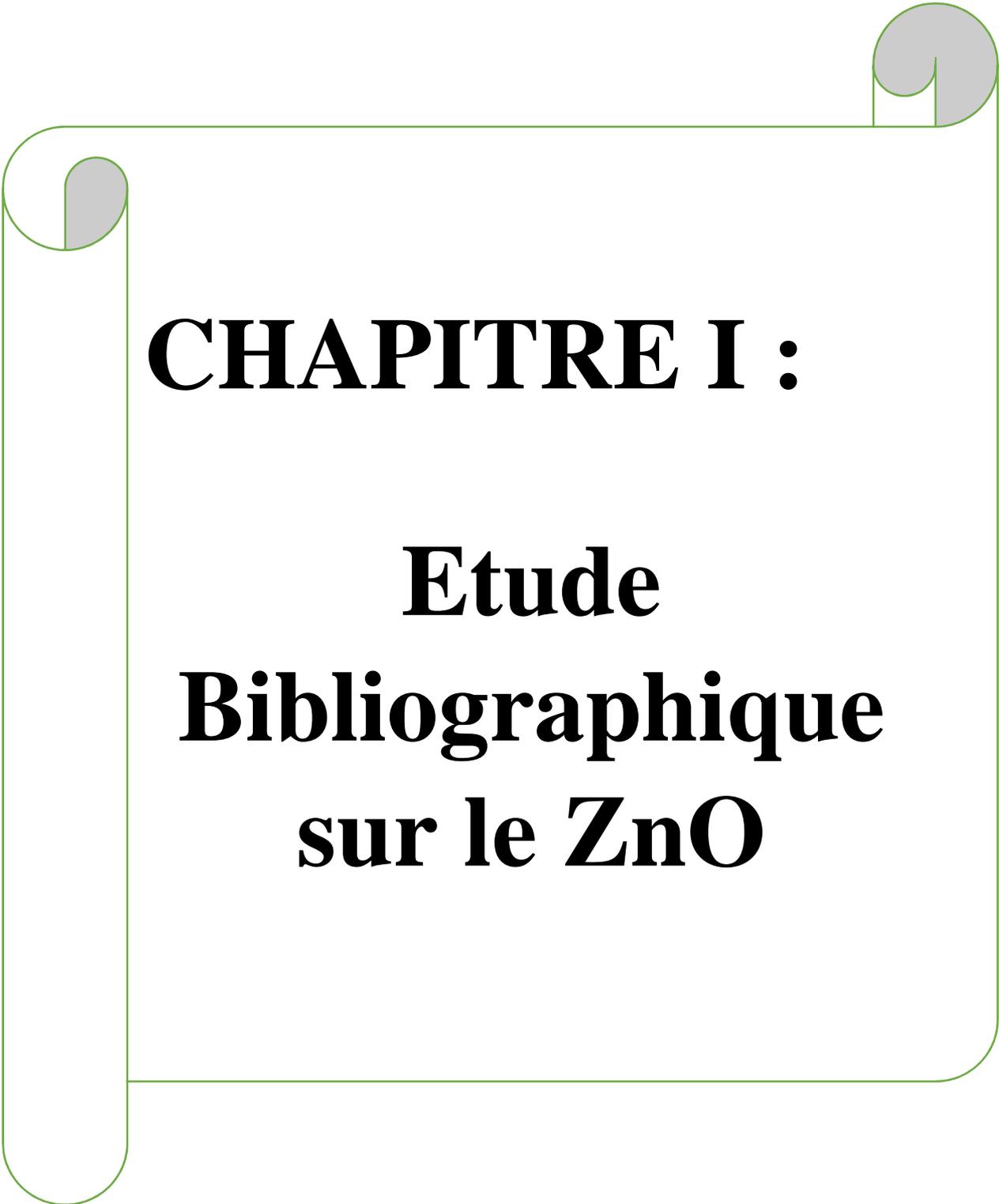
INTRODUCTION GENERALE

Liste des figures

N°	Titre	Pages
Figure I.1	Poudre d'oxyde de zinc	3
Figure I.2	Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et provenant de synthèse hydrothermale (c)	3
Figure I.3	Les différentes phases cristallographiques pour ZnO	4
Figure I.4	Structure cristalline de l'oxyde de zinc	4
Figure I.5	Structure de bande calculée de ZnO ainsi que la structure de bande de ZnO simplifiée	5
Figure I.6	Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO non dopées en fonction du nombre de couche	6
Figure I.7	Mobilités des porteurs de charges d'un Crystal de ZnO en fonction de la température	8
Figure II.1	Schéma simplifié du banc de déposition de couches minces par la technique de Spray Ultrasonique	19
Figure II.2	Photographie représentant la méthode de nettoyage des substrats et le stylo à pointe utilisée pour les découper	20
Figure II.3	L'acétate de zinc	21
Figure II.4	Agitateur et balance	21
Figure II.5	Schéma des différents processus de décomposition du précurseur	24
Figure II.6	Spectre de DRX des films de ZnO non dopés déposés sur verre pour différentes épaisseurs	25
Figure II.7	Principe de la loi de Bragg	25
Figure II.8	Schéma de la corrélation entre la XRD et l'indexation des plans (Institut NEEL, 2012).	26
Figure II.9	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	28
Figure II.10	Transitions principales au sein d'un semiconducteur.	29

Liste des figures

Figure II.11	Transitions principales au sein d'un semiconducteur	29
Figure III.1	Spectres de diffraction des rayons X de la couche mince de Zn élaborée	35
Figure III.2	Zoom des pics de (100) et (002)	35
Figure III.3	Convolution du pic (002)	37
Figure III.4	Exemple de convolution d'un pic par la fonction Gaussienne	37
Figure III.5	Spectre de Photoluminescence à basse température du ZnO	38
Figure III.6	Spectres de transmission optique	40
Figure III.7	Extrapolation de la partie linéaire pour obtenir la valeur du gap optique	41
Figure III.8	Illustration schématique de l'utilisateur du système pour la dégradation photo catalytique	43
Figure III.9	Les spectres d'absorption dans le domaine UV-visible du bleu méthylène.	43
Figure III.10	la valeur d'absorbance situé à 663 nm.	44
Figure III.11	Rendement de la dégradation par photo catalyse[ZnO]	44
Figure III.12	Le spectre de vitesse de dégradation par photo catalyseur[ZnO]	45
Figure III.13	Représentation de l'activité photo catalytique du bleu de méthylène.	46



CHAPITRE I :

Etude Bibliographique sur le ZnO

<I-1-Introduction :

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule « ZnO » réalisé à partir de zinc et d'oxygène. Cet oxyde se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche (Figure II.1) communément appelée « zinc blanc » ou « blanc de zinc » non soluble dans l'eau [1].



Figure I.1 : poudre d'oxyde de zinc [1]

Le ZnO est un matériau qui existe sous forme naturelle sous le nom de « Zincite », mais il peut aussi être synthétisé artificiellement sous forme massive (Figure I.1). L'oxyde de zinc, se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain.[2]

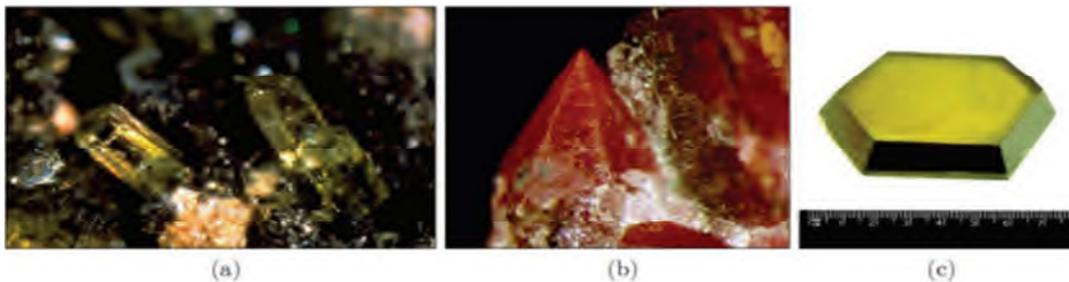


Figure I.2. Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et provenant de synthèse hydrothermale (c).

Pendant des nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc (ZnO) se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement des nouvelles voies des recherches en optoélectronique, microélectronique, et spintronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. [3]il est important de noter que le ZnO sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets.[4]

Nous allons consacrer ce premier chapitre à la description des différentes propriétés et structures du ZnO,[5]

I.2- L'oxyde de zinc massif :

I.2 1. Propriétés cristallographiques du ZnO :

On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc : la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (Rocksalt) :[6]

- la structure hexagonale (de type Wurtzite) qui est thermodynamiquement la plus stable. Dans des conditions normales de température et de pression, les paramètres de maille sont donnés par[5] $a=b=3,2499 \text{ \AA}$, $c=5,2060 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$
- La structure cubique « Zinc Blende » : est observée lorsque ZnO est déposé sur Certains substrats de symétrie cubique.[6]
- La structure cubique « Rocksalt » : est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique est appliquée sur la structure Wurtzite[6] $a=b=c=3,2499 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

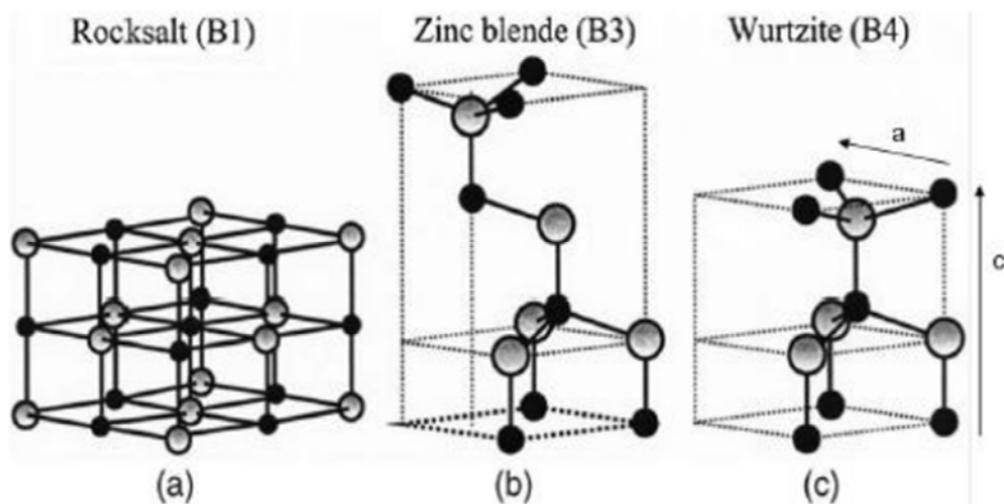


Figure I.3 : Les différentes phases cristallographiques pour ZnO[7]

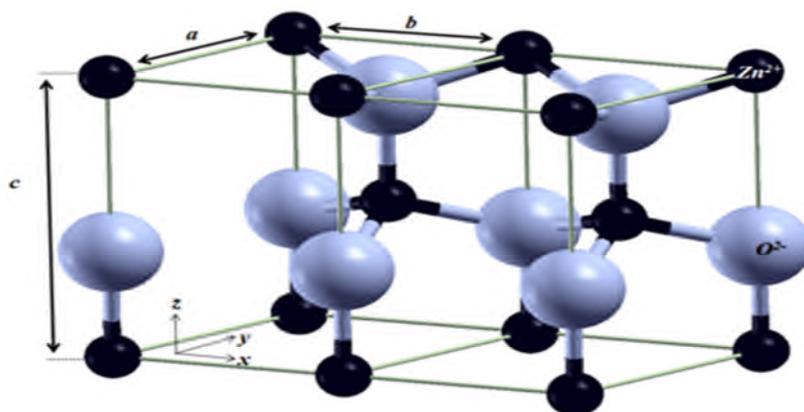


Figure I.4: Structure cristalline de l'oxyde de zinc.[8]

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène [8] contient quatre atomes par maille dont les positions sont : $O^{2-} : (0 ; 0 ; 0) ; (2/3 ; 1/3 ; 1/2) ;$ et $Zn^{2+} : (0 ; 0 ; 3/8) ; (2/3 ; 1/3 ; 7/8)$, et les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques (sommets :4, arêtes :6, faces :4) ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (Voir Fig. I.4).[9]

I.1.2. Propriétés électroniques :

On rappelle que les structures électroniques du zinc et de l'oxygène sont :[10]

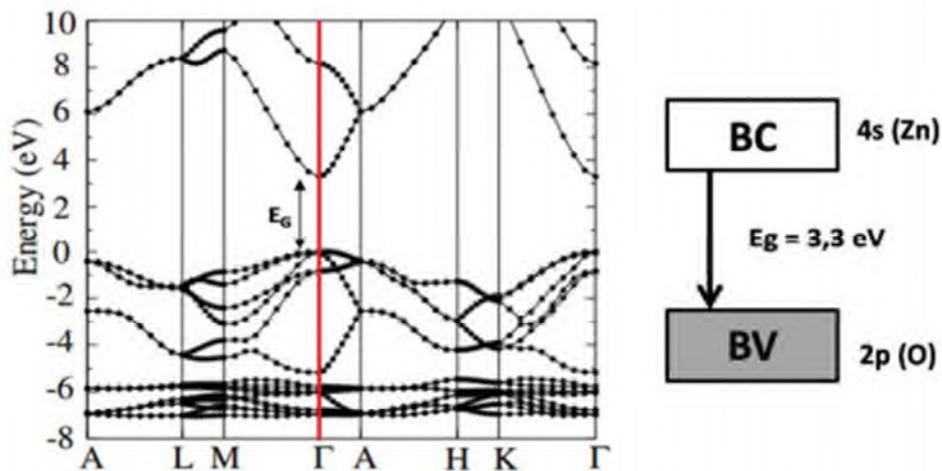
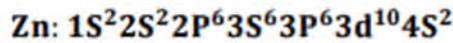
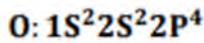


Figure I.5 : Structure de bande calculée de ZnO ainsi que la structure de bande de ZnO simplifiée.[2]

Montre l'existence de six bandes résultant des états 2p de l'oxygène et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc. Les bandes d représentent une dispersion disposée en deux groupes.[10] Cette augmentation dans la largeur des bandes d est due à une forte interaction des états p et des états d du ZnO. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3 eV [11.12]

I.2.3. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques des films minces de ZnO non dopés ont été déterminées à partir de la mesure de transmission dans la gamme de 300-650 nm. La Figure 3, montre les spectres de transmission de ZnO avec différentes épaisseurs selon le nombre de couches déposées par la

technique de sol-gel (approximativement 42.6 nm par couche). La transmission diminue légèrement quand le nombre de couches déposées augmente. Tous les films montrent une transmission élevée dans la région UV Vis et avec une limite d'absorption brusque à 375 nm environ. La variation du gap optique du film avec l'épaisseur n'était pas appréciable[13]

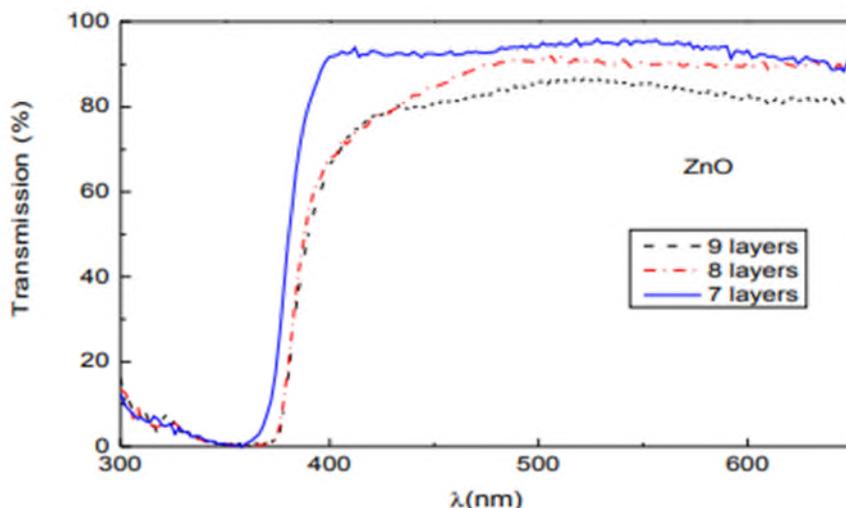


Figure I.6 : Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO non dopées en fonction du nombre de couche.

Les propriétés optiques des couches minces de ZnO dépendent des conditions de préparations, sur le type du substrat utilisé, le type et la concentration du dopant, la technique de dépôt utilisée. Le Tableau I.1 résume les propriétés optiques des couches minces de ZnO obtenues par différentes méthodes d'élaborations et des conditions des préparations

	ZnO	T (%)	Eg(eV)	Réfs
Sol-gel	ZnO : Er	80%	3.26-3.32eV	[14]
Spray ultrasonique	ZnO : Al	70-85%	3.26-3.28 eV	[15]
Spray pyrolyses	ZnO : La	75%	3.26-3.28 eV	[16]
Spin coating	ZnO : Fe	70-85%	3.26-3.21 eV	[17]

Tableau I.1. Propriétés optiques de l'oxyde de zinc (ZnO) avec des différentes méthodes d'élaborations et des conditions des préparations.[9]

I.2.4. Propriétés chimiques et catalytiques :

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semiconductrices (lacunes, atomes en position interstitiels,).[18]

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4)[19.20] En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène ou encore l'oxydation des phénols [21]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [22]. Des travaux plus récents indiquent de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de l'hydroxyde de zinc. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $Zn(OH)_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [23.24]

I.2.5. Propriétés mécaniques :

ZnO est un matériau relativement doux avec une dureté approximative de 4,5 sur l'échelle de Mohs. Ses constantes élastiques sont plus petites que celles des semi-conducteurs III-V pertinents, tel que GaN. La capacité calorifique, la conductivité thermique élevée, la faible dilatation thermique et la température de fusion élevée de ZnO sont bénéfiques pour la céramique. Parmi les semi-conducteurs à liaisons tétraédriques, il a été indiqué que le ZnO a le plus haut tenseur piézoélectrique comparable à celui de GaN et AlN. Cette propriété en fait un important matériel pour de nombreuses applications piézoélectriques, qui requièrent un grand couplage électro- mécanique.[25]

I.2.6. Propriétés électriques :

D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semiconducteur de type n. Il est possible de modifier la résistivité électrique de l'oxyde de zinc par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielles, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène aussi créés, se comportent comme des donneurs d'électrons, et conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau [26.27]

L'espace de bande entre les bandes occupées et les bandes vides, représentent en réalité la différence d'énergie entre l'état pleine et vide connu sous nom de gap d'énergie. Ces états remplis s'appellent la bande de valence, et l'énergie au-dessus de la bande de valence est habituellement nulle et s'appelle la limite de la bande de valence. Les états vides au-dessus de l'espace s'appellent la bande de conduction, et le point le plus bas dans cette bande s'appelle la limite de la bande de conduction.[28]

L'énergie de liaison excitonique est de 60 meV à 300K, c'est l'une des raisons pour lesquelles le ZnO est très convoité, spécialement pour réaliser des dispositifs optoélectroniques à température ambiante. La mobilité des électrons correspondant à l'effet hall à 300K pour une faible conductivité de type n est $\mu = \text{liaison } 200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$, et pour une faible conductivité de type p, elle varie entre 5 et 50 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ [29,30]. La figure 4. Représente la mobilité des porteurs de charges μ de ZnO en fonction de la température

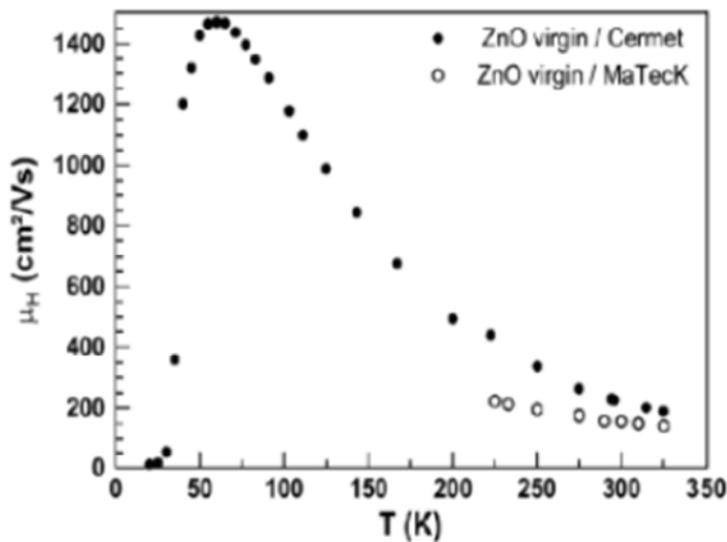


Figure 1.7: Mobilités des porteurs de charges d'un Crystal de ZnO en fonction de la température [31][32].

L'énergie thermique est suffisante pour exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, ce qui fait de l'oxyde de zinc un semi-conducteur intrinsèque. Les propriétés de transport électronique d'un monocristal idéal de ZnO peuvent être décrites Synthèse bibliographique 10 par sa conductivité (σ). Cette conductivité est assurée par les trous créés dans la bande de valence et les électrons situés dans la bande de conduction.

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence de défauts intrinsèques (zinc en position interstitielle (Zni), lacune d'oxygène (VO), substitution d'anions O²⁻ par des hydroxydes OH⁻). [33]

I.2.7. Propriétés photo catalytiques :

L'oxyde de zinc possède également des propriétés photo catalytiques. Sous l'effet d'une excitation lumineuse, le ZnO permet d'accélérer la réaction chimique en augmentant considérablement sa vitesse d'avancement. De ce fait, le semi conducteur aura pour but de conduire à une minéralisation complète du polluant organique via les réactions d'oxydation rapide [34,35]. [5] Tell bleu de méthylène.

Des particules de ZnO avec différentes formes morphologiques et différentes tailles d'échelle ont été synthétisées avec succès comme photo catalyseurs en utilisant deux méthodes différentes (sol-gel et précipitation) et trois précurseurs (acétate de zinc di hydraté, nitrate de zinc hexa hydrate et sulfate de zinc heptahydraté). Ces matériaux ont été calcinés à 500 ° C pendant 4 h et caractérisés par diverses techniques physico-chimiques telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à transmission, S_{BET} et vis réflectance diffuse. Les résultats ont montré que la structure cristalline, la taille et la morphologie des particules de ZnO sont fortement influencées par le procédé de préparation et par la nature du précurseur utilisé comme réactif. L'efficacité photo catalytique des photo catalyseurs synthétisés a été évaluée par photo dégradation du bleu de méthylène en solution aqueuse sous lumière UV-A. Les résultats ont montré que les cercles de ZnO préparées par la méthode sol-gel à partir d'acétate de zinc sont plus efficaces que celles préparées par la méthode de précipitation. [36]

I.3- Les applications de ZnO :

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques et chimiques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications.

3.1. Utilisation des poudres de ZnO :

L'industrie de caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et au ralentissement au vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons

ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements.[37] Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection des dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension[38].

Synthèse de poudre de ZnO, Il existe plusieurs méthodes d'élaboration du ZnO parmi lesquelles on citera le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt physique en phase vapeur (PVD), l'ablation laser et la pulvérisation cathodique. Ces méthodes permettent de faire des dépôts de bonne qualité mais elles nécessitent un investissement financier important pour la mise en place et pour l'entretien des infrastructures. Cependant d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre se sont développées récemment : la méthode sol-gel, la méthode électrochimique, et enfin le procédé de spray pyrolyses [39].

Enfin ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.[8]

3.2. Utilisation de ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications[40] . Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme[41] détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [38]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface ; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [42]. Nanto *et al.* [43] montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type di méthylamine et tri éthylamine.[44]

I.4. Les avantages principaux de ZnO

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants :[45]

- Effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$. Parmi le plus haut de tous les Semiconducteurs).
- Conductivité thermique élevée de 0.54 Wcm/k (comparés a 0.5 pour la GaAs).
- La plus grande énergie de liaison d'excitons des semiconducteurs 60 meV (émission Légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).
- La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés et des valeurs plus élevées que GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm .
- Module de cisaillement très grand $\sim 45.5 \text{ GPa}$ (ce qui indique la stabilité de cristal),
Par exemple : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.

I.5 -Conclusion :

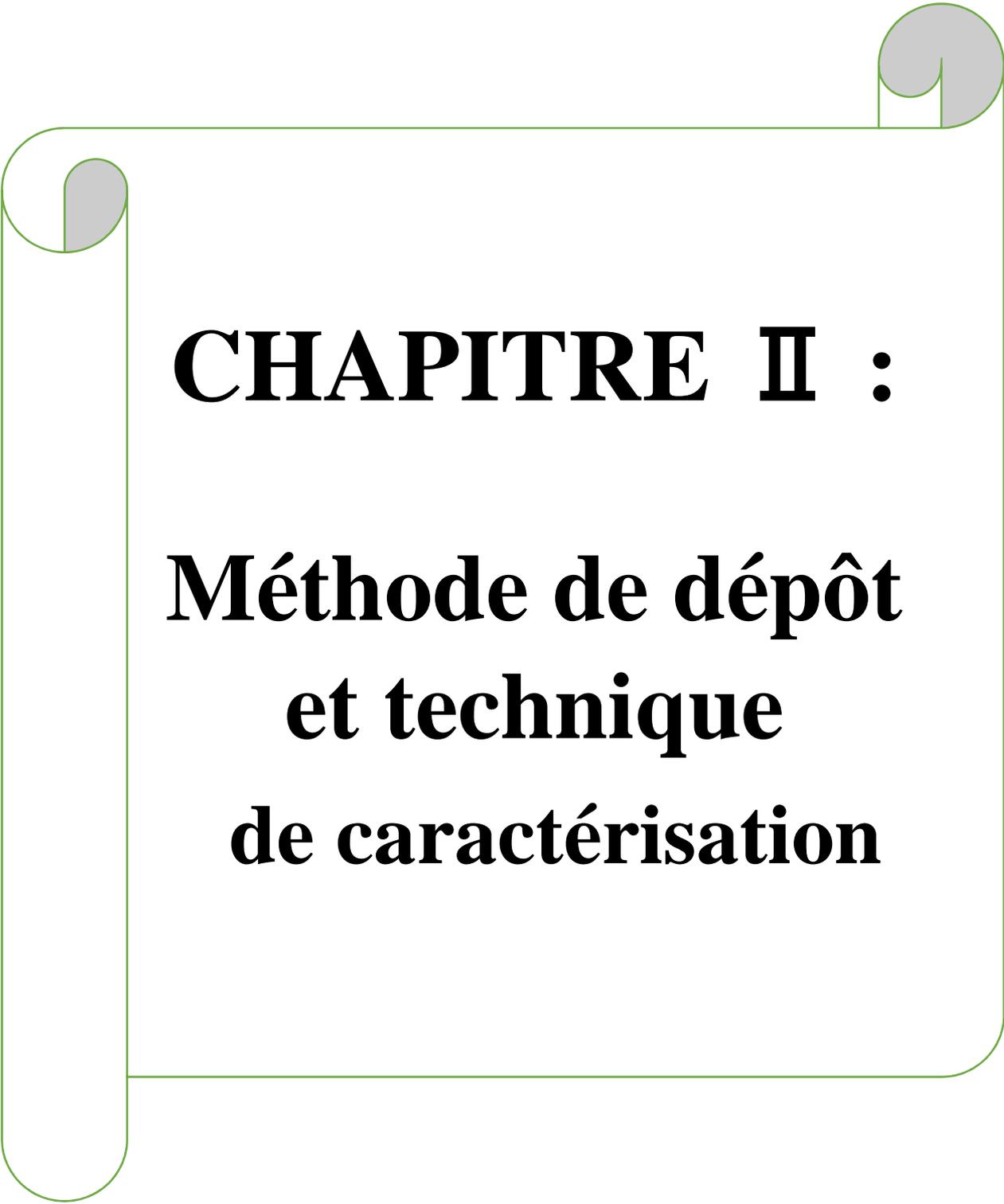
Dans ce chapitre nous avons revu les propriétés et l'applications les plus intéressantes de ZnO tel que les propriétés cristallographiques, optiques, électriques et nous avons conclu que l'oxyde de zinc existe sous trois formes : massif, couche mince et nano poudre.[3]

Références Bibliographiques :

- [1] C. Klingshirn, «ZnO: Materials, Physiques and Applications» Chem. Phys. Chem, vol. 8, no 6, 2007, 782–803
- [2] Mr TAABOUCHE Adel. Étude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique., Thèse de Doctorat (2015)
- [3] - ELKAIEM Abdellah. Contribution au Développement des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère Etude Structural et Optique, Mémoire de Magister (2015)
- [4] B. Ziane. Etude de la dégradation photo catalytique des colorants (Orange \square , Violet de gentiane) par l'oxyde de zinc (ZnO). Mémoire de Magister (2009)
- [5] Y. Ghozlane HABBA. Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement: détection de gaz et dépollution de l'eau, Thèse de DocteOra, (2017)
- [6] R. BAKRI, «études du système ZnO-ain-zrn» Mémoire de magister en chimie, 2012.
- [7] E. Abdellah, Contribution au Développement des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère Étude Structural et Optique, Mémoire de Magister, (2015)
- [8] B. Mohamed. Élaboration et étude des propriétés microstructurales et optoélectroniques de l'oxyde de zinc de type p Etude de premier principe et expérimentale. THESDE DOCTORAT, (2016)
- [9] M. TOUATI TLIBA, Étude des propriétés optiques et électroniques des couches minces de ZnO dopé et non dopé: élaboration et application, (2019)
- [10] H. Salim, Étude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique, THESE de magister (2015)
- [11] B. Yamina, Propriétés optoélectroniques de l'oxyde de zinc préparé chimiquement, phénomènes d'adsorption et application à la détection des gaz, Thèse de Doctorat, (2013)
- [12] M. Sahal. Étude des propriétés physiques des couches minces de ZnO dopées Al, préparées par la méthode de «sol-gel» associée au «spin coating» Thèse de Doctorat, (2006)
- [13] R. Vettumperumal, S. Kalyanaraman, R. Thangavel, Optical constants and near infrared emission of Er doped ZnO sol-gel thin films, Journal of Luminescence, 158 (2015) 493-500.
- [14] R. Vettumperumal, S. Kalyanaraman, R. Thangavel, Optical constants and near infrared emission of Er doped ZnO sol-gel thin films, Journal of Luminescence, 158 (2015) 493-500.

- [15] B. Benhaoua, A. Rahal, S. Benramache, The structural, optical and electrical properties of nanocrystalline ZnO: Al thin films, Superlattices and Microstructures, 68 (2014) 38-47.
- [16] C. Mrabet, O. Kamoun, A. Boukhachem, M. Amlouk, T. Manoubi, Some physical investigations on hexagonal-shaped nanorods of lanthanum-doped ZnO, Journal of Alloys and Compounds, 648 (2015) 826-837.
- [17] B. Kafle, S. Acharya, S. Thapa, S. Poudel, Structural and optical properties of Fe-doped ZnO transparent thin films, Ceramics International, 42 (2016) 1133-1139.
- [18] I. B.Kobiakov, Sol. Stat. Commun., **1980**, 35, 305.
- [19] G. C. Bond, «Heterogeneous Catalysis, Principles and Applications»« Oxford Chemistry Series, Clarendon Press, Oxford, **1987**.
- [20] J. M. Davidson, C. H. Laurie and K. Sohail, Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34, 2981.
- [21] A. TAABOUCHE, «Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser» thèse de magister, Université MentouriConstantine, (2010)
- [22] M. C. Markham, M. C. Hannan, S. W. Evans, J. Am. Chem. Soc., **1954**, 76, 820.
- [23] H. Yoshiki, K. Hashimoto and A. Fujishima, J. Electrochem. Soc., **1995**, 142, 428.
- [24] W. BEKHTI, Synthèse par voie hydrothermale et caractérisation des micro/nanostructures d'Oxyde de Zinc, THÈSE de DOCORAT, (2015)
- [25] B. Abdelghani, Caractérisation structurale et optique De nanocristaux de ZnO, MEMOIRE de Magister, (2013)
- [26] J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, Y. C. Lee, O. K. Tan, L. Vayssieres, Nanotechnology,17 (2006) 4995
- [27] al.aidara diouf , étude des propriétés optique de photoluminescence et de réflectivités de couche mince de ZnO épitaxiées sous jets moléculaires et détermination à l'aide du model d'using des propriétés ferromagnétiques de nanomatériaux de ZnO dopés par des impuretés magnétique, thèse de doctorat , (2017)
- [28] A. Saâd« Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques, THESE de Doctorat, (2015)
- [29] S. Adachi, Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semi-conducteurs, John Wiley and Sons, Ltd, West Sussex, En gland, 2005.
- [30] A.B. Walters, B.-K. Na, C.-C. Liu, M.A. Vannice, Distinguishing surface and bulk electron charge carriers for ZnO Powders, J. Moléculaire Catalyses A: Chemical 162 (2000) , 287–295.

- [31] G. Brauer, W. Anwand, W. Skorupa, J. Kuriplach, O. Melikhova, J. Cizek, I. Prochazka, C. Moisson, H. von Wenckstern, H. Schmidt, M. Lorenz, M. Grundmann, Comparative caractérisation of different grown ZnO single Crystal by positron annihilation and Hall effect, *Superlattices and Microstructures* 42 (2007) 259–264.
- [32] B. AMAL, Étude et préparation par Sol-Gel de nanomatériaux à base d'oxydes semiconducteurs et leurs applications, THESE DE DOCTORAT, (2020)
- [33] B. Hakima Ep L'HOCINE, Synthèse des nanostructures de ZnO par la méthode hydrothermale et leurs applications, THESE DE DOCTORAT, (2017)
- [34] M.A. Salem, S.Y. Shaban, S.M. Ismail, Photocatalytic Degradation of Acid Green 25 using ZnO and Natural Sunlight, *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.*, 5 (2015) 429–442.
- [35] J. Fenolla, P. Flores, P. Hellina, C.M. Martinez, S. Navarrob, Photo degradation of eight miscellaneous pesticides in drinking water after treatment with semi-conductor Materials Under sunlight at pilot plant scale, *Chem. Eng. J.*, 204–206 (2012) 54–64
- [36] D. Ikram et al, Propriétés physicochimiques et photo catalytiques des particules de ZnO synthétisés par deux méthodes différentes en utilisant trois précurseurs différents, (2017)
- [37] A. Louiza, Élaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes, THESE DE DOCTORAT, (2012)
- [38] H. CHERIF Khaled, Croissance de nanofibres ZnO dopé-n par la technique d'électrofilage, Mémoire Magister, (2016)
- [39] X. Wang, Synthèse et caractérisation des propriétés d'usage de l'oxyde de zinc (ZnO) pour la photo dégradation de polluants et la chimisorption réversible de H₂S, (2016)
- [40] A. Dal-corso, M. Pasternak, R. Resta, A. Baldereschi, *Phys.Rev. B* 50, 10715(1994).
- [41] B. Ahlem, Étude des propriétés optiques, morphologiques, et photo catalytiques des couches minces de l'oxyde zinc «ZnO» dopé au Fer, Thèse de DOCTORAT, (2018)
- [42] J. MULLER, S. WEISSENRIEDER, FRESSENIUS. *J. ANAL. Chem.*, 349 (1994) 380.
- [43] H. NANTO, S. TSUBAKINO, T. KAWAI, M. IKEDA, S. KITAGAWA, M. HARARA, *J. MATER. Sc.*, 29(1994) 6529.
- [44] G. ABD ELOUAHAB, Élaboration et caractérisation de couches minces ZnO dopées en aluminium déposées par spray ultrasonique, MEMOIRE de magister, (2010)
- [45] A. SIHEM, Élaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse, MÉMOIRE DE MAGISTER,



CHAPITRE II :

Méthode de dépôt et technique de caractérisation

II.1 Introduction:

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau semi-conducteur qui a un grand gap direct de 3.28 eV et qui présente des propriétés physiques très intéressantes.[1] telles que les cellules solaires, les écrans plats, etc. [2] dans ce chapitre nous portons un intérêt particulier à la technique de dépôt des couches minces par spray ultrasonique "pulvérisation ultrasonique". La technique de spray pyrolyse ou procédé pyrosol est une pulvérisation chimique réactive en phase liquide de précurseurs dissous dans l'eau qui a les avantages de sa simplicité et de la faible température de dépôt et de la faible consommation de matière première. [3] Contrairement aux autres techniques de dépôt, on peut produire, par ce processus, des couches minces de grandes surfaces sans avoir recours au vide et, de plus, le processus d'élaboration peut être contrôlé pas par pas [4]. Le but de notre travail est l'étude des propriétés optiques et électriques de couches minces de ZnO, déposées sur différents substrats par spray pyrolyse en variant les conditions expérimentales. et aussi est l'optimisation des paramètres de dépôt de notre système. Des mesures de transmittance dans le domaine UV-vis-nir, d'ellipsométrie et électriques ont été effectuées. Les propriétés électroniques déduites de ces mesures sont révélées et leurs corrélations avec les propriétés optiques et électriques des couches minces.[5]

II.2 Elaboration des couches minces de ZnO :

II.2.1. Définition d'une couche mince :

Par principe une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, est faible de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidirectionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques.[6]

La différence essentielle entre le matériau à l'état substrat et à l'état de couches minces est liée au fait que dans l'état substrat on néglige généralement avec raison le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnelle sera importante, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif[7.8]

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.[9]

II.2.2 Principe général de la technique de dépôt :

« **Spray pyrolyse** » est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de spray et pyrolyse.[10]

Spray : est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur. [10]

Pyrolyse : vient de pyrolytique est indiqué le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés. [11.12]comme elle peut être réalisée dans une chambre de réaction sous un vide d'ordre de 50 Torr [13].

Cette méthode présente de nombreux avantages, notamment :

- Elle permet de bien contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité.[12]
- Vitesse de dépôt importante.
- Très faible consommation d'énergie.
- Équipement très simple, peu coûteux et rentable. [13]

II .2.3 Spray pyrolyse ultrasonique :

Le principe de base de ce mode d'atomisation contient utiliser 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. La température de chauffage est de 350 °C de sorte que le substrat a une température de 300 °C ± 10 °C, 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 illustrent les propriétés suivantes :

- 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 ;[13]

L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat, et un régulateur de température. La figure II-1, présente le schéma de principe de cette technique.

Les atomiseurs suivants sont habituellement utilisés dans la technique de spray pyrolyse.

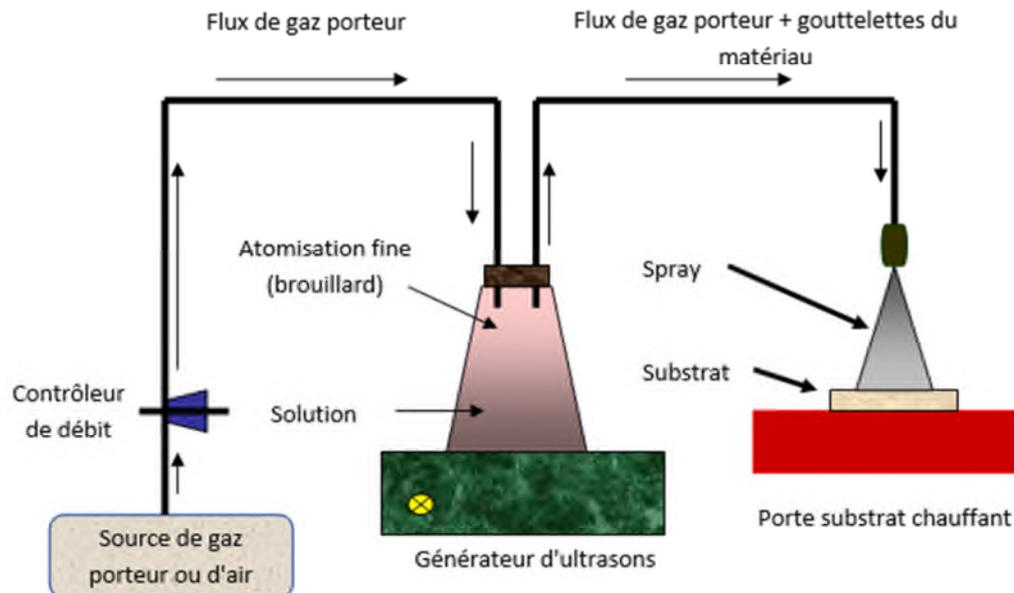


Figure II.1 : Schéma simplifié du banc de dépôt de couches minces par la technique de Spray Ultrasonique.[14]

II.2.4) Préparation des substrats :

II-2-4-a) Choix du substrat de dépôt :

Le choix des substrats s'est fait en fonction du type des caractérisations à effectuer. Ils sont au nombre deux.

II -2-4-b) substrats en silicium monocristallin:

Le silicium monocristallin (100) est le substrat de référence utilisé pour la majorité des croissances. Il est conducteur et permet de réaliser toutes les techniques spectrométriques mettant en jeu des particules chargées (XPS - MEB) sans problème grave d'accumulation de charge au niveau du substrat [15.16].

II-2-4-c) Substrat en verre (solide glass) :

Les propriétés des films dépendent beaucoup de l'état de la nature du substrat et de la préparation de sa surface. En effet A été choisi du verre comme substrat de dépôt en raison du bon accorde de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ $\alpha_{\text{ZnO}} = 7.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à L'interface couche substrat et pour des raisons économiques, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible[16.17].

II-2-4-d) Nettoyage des substrats :

Les substrats que nous avons utilisés pour déposer sont des lames de verre de surface de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ et de 1mm d'épaisseur. Nous découpons ces lames à l'aide d'un stylo à pointe et nous nettoyons tous les substrats avec les différents bains suivant :

- Nettoyage du substrat avec l'eau distillée pendant 5 min.
- Nettoyage du substrat avec l'acétone pendant 5min.
- Nettoyage du substrat avec l'eau distillée pendant 5 min.
- Nettoyage du substrat avec l'éthanol pendant 5min.
- Nettoyage du substrat avec l'eau distillée pendant 5 min.
- Séchage des substrats sur papier Joseph.[10]



Figure II.2: Photographie représentant la méthode de nettoyage des substrats et le stylo à pointe utilisée pour les découper.

II.2.5. Préparation de la solution :

Pour non doper les couches minces, la solution de pulvérisation ont été préparées par l'acétate dissous de zinc di hydratent ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) avec une concentration molaire de (0.3M) pour la série de la température 50°C , et avec une molarité variée entre 0.05 et 0.5 pour la série de la molarité dans un méthanol, Employer l'acétate de zinc comme précurseur permet pour obtenir des couches sans contamination [18].

Informations sur les propriétés physiques et chimiques l'acétate zinc di hydratent :

-État physique : solide cristalline,

-Couleur : blanc à odeur.

-D'acide acétique.

-La formule moléculaire : $\text{Zn} (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

CHAPITRE II : Méthode de dépôt et technique de caractérisation

- Formule Wt : 219 ,50.
- Masse moléculaire : 209 ,38(g/mole).
- Densité : 1,735 g /mole à 20 C°.
- Point de fusion : 237C°.
- L'énergie dissociation $\Delta H=0,1Kj /mol$.
- (valeur de) pH : 6 – 7 (eau : 50 g /l, 20 °C)[8]



Figure.II.3 : l'acétate de zinc

La masse utilisée est calculée par l'expression suivante :

Mode Opérateur

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

ZnO pur : $C=0.3 \text{ mol/L}$

M (acétate de zinc) = 219.5 g/mol

Salvant méthanol $V=0.05 \text{ L}= 50\text{m}$

$$C = m/M / V \quad C. V= m/M \quad m_{Zno}=C.V.m=0.3*0.05*219.5$$

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

Une agitation magnétique est nécessaire pendant 60 minutes à la température ambiante, pour bien dissoudre la masse et obtenir une solution homogène.



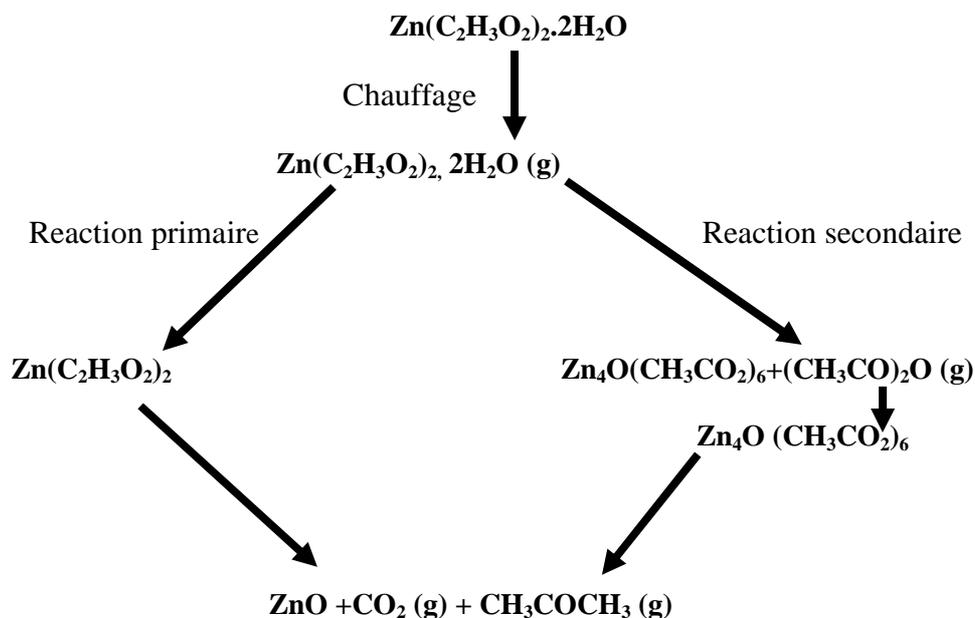
Figure II.4. Agitateur et balance.

II.2-6) Dépôt des couches :

Ensuite, nous faisons le processus de sédimentation de dépôt tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes :

On place la porte substrat au-dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un Régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats,

La port substrats est chauffée progressivement de la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisie. Dans notre cas : 350°C Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la solution et l'atomiseur a une fréquence de 17-40 KHz. Dans notre travail nous avons utilisé des pulsations discontinues de 10 secondes de dépôt et 2 minutes de repos. Le temps de dépôt global est de 60 minutes. Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction en do thermique des deux composés formant la couches mince .En fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au-dessus de la porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser le verre, ensuite on récupère nos échantillons. Les films déposés étaient transparents et bon adhérent aux substrats de verre [16]. Pendant le processus pyrolytique, la réaction suivante a lieu :



Réactions chimiques sur le substrat

II.2.7. Technique de Spray CVD

Cette technique a été choisie car elle présente plusieurs avantages :

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.[19]

Plusieurs processus se produisent simultanément quand une gouttelette frappe la surface du substrat : évaporation du solvant résiduel, diffusion de la gouttelette, et décomposition du sel. Beaucoup de modèles existent pour expliquer la décomposition d'un précurseur. La plupart des auteurs proposent que seulement un procédé du genre CVD donne des films de qualité par spray pyrolyse. Viguier et Spitz ont proposé les processus suivants qui se produisent avec l'augmentation de la température du substrat[20.14]

Processus A : Les gouttes de l'aérosol sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses ($<1 \mu\text{m}$). Evidemment, ce processus nécessite du temps. De plus, quand l'épaisseur du film croît, la couche tend à devenir poreuse et des craquelures peuvent apparaître. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.[21]

Processus B : le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré. Il ne passe pas par la phase gazeuse.[9]

Processus C : 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 (Ce mécanisme est similaire au dépôt hétérogène des procédés de CVD), pour former la couche. Ce processus aboutit à des films denses avec une excellente adhérence.[21]

Processus D : à plus haute température, la réaction chimique n'a plus lieu en phase hétérogène, mais en phase homogène (gazeuse), (similaire à une réaction homogène de CVD). Avec production de fines particules de poudre qui peuvent se déposer sur le substrat. Les meilleures couches sont obtenues avec le processus C qui correspond aux conditions de dépôt chimique en phase vapeur. Une répartition large en taille des gouttelettes conduira à un processus mixte. La distribution homogène en taille des gouttelettes obtenues par la pulvérisation ultrasonore permet, en ajustant convenablement la température du substrat, de se placer uniquement dans le cas C ; les couches obtenues sont alors adhérentes et de très bonne qualité.[22.23]

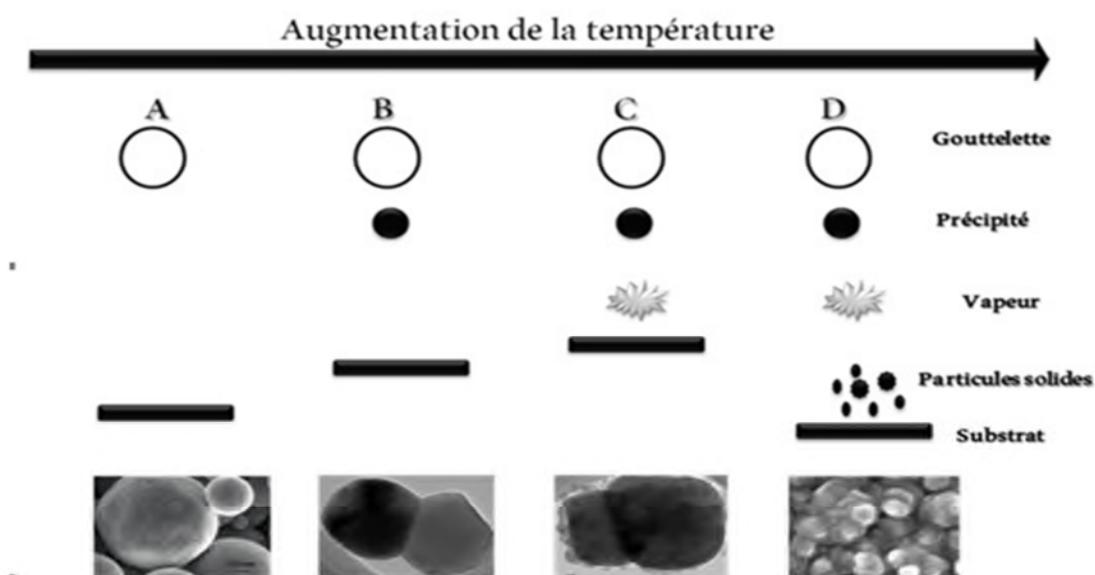


Figure II .5: Schéma des différents processus de décomposition du précurseur[14].

II.3 Techniques de caractérisations des couches minces :

II.3.1. Diffraction des Rayons X (DRX) :

La diffraction de rayons X est une technique primordiale et très puissante pour étudier la qualité structurale de couches minces. [24]. La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale très utilisée dans la science des matériaux. Cette méthode ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou polycristallins). Elle permet notamment de déterminer la structure cristalline des matériaux, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer certains paramètres, tels que le degré de cristallisation, l'orientation préférentielle des grains composant l'échantillon.[13] Où nous voyons lors de la visualisation de films de ZnO non dopés pour différentes épaisseurs Comme montré sur la figure II .6.

Ces spectres DRX montrent que dès 80nm, la couche de ZnO s'oriente de façon préférentielle selon une direction perpendiculaire aux plans cristallographiques (002) avec un pic de diffraction à $2\theta = 34,56^\circ$ et d'autant plus intense que le film est épais. De plus la largeur à mi-hauteur des pics est d'autant plus importante que le film est mince, ce qui suppose que les films les plus minces se composent de plus petits grains orientés selon deux directions de croissance (002) et (101). Puis, en fonction de l'épaisseur des couches de ZnO, seuls les grains orientés selon l'orientation cristallographique de l'axe c perpendiculaire au plan (002), arrivent à croître pour former des grains plus gros (cas d'une épaisseur de 160 nm).

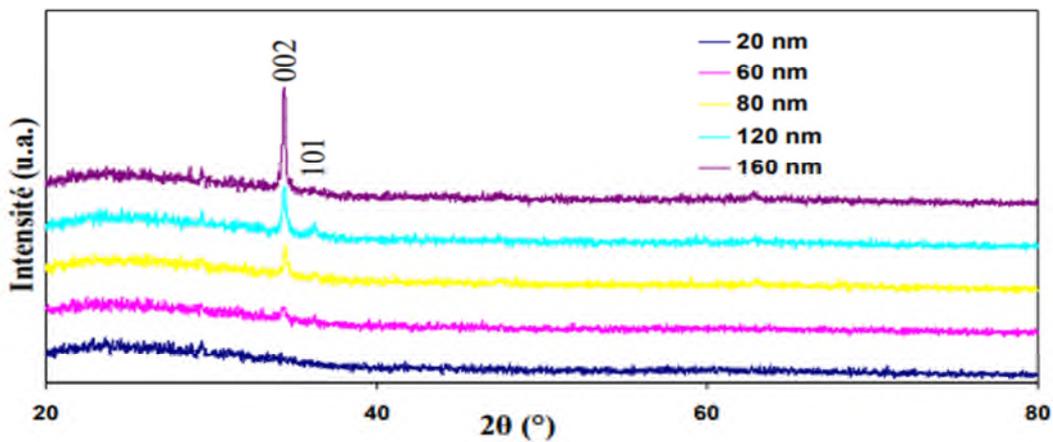


Figure II.6: Spectre de DRX des films de ZnO non dopés déposés sur verre pour différentes épaisseurs.[24]

- Ce phénomène a été découvert par Max von Laue (Prix Nobel en 1914), et longuement étudié par sir William Henry Bragg et son fils sir William Lawrence Bragg (prix Nobel commun en 1915).

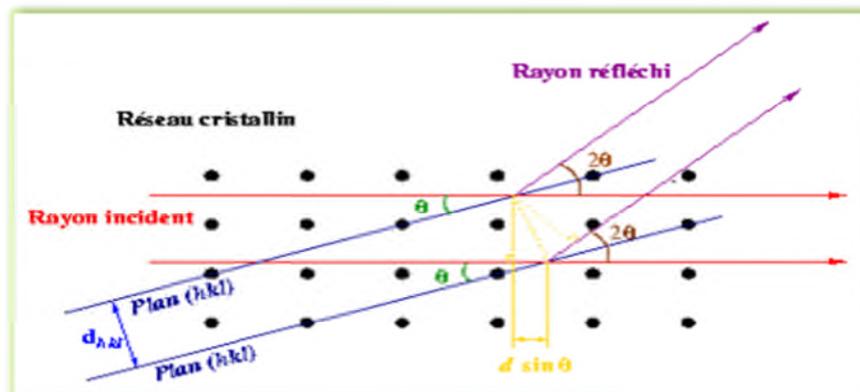


Figure II-7 : Principe de la loi de Bragg

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :[25]

$$\underline{2d \sin(\theta) = n \lambda}$$

Avec

- θ est l'angle de diffraction
- λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident
- d_{hkl} distance inter réticulaire caractérisant la famille de plans repérés par les indices h,k, l
- n est un entier.[26]

n étant aussi appelé ordre de diffraction et d étant fonction de l'angle d'incidence, on constate donc que les rayons diffractés ont des positions différentes. La variation de l'angle d'incidence nous permet donc de déterminer les distances entre les plans et leur orientation (figure □.8.)

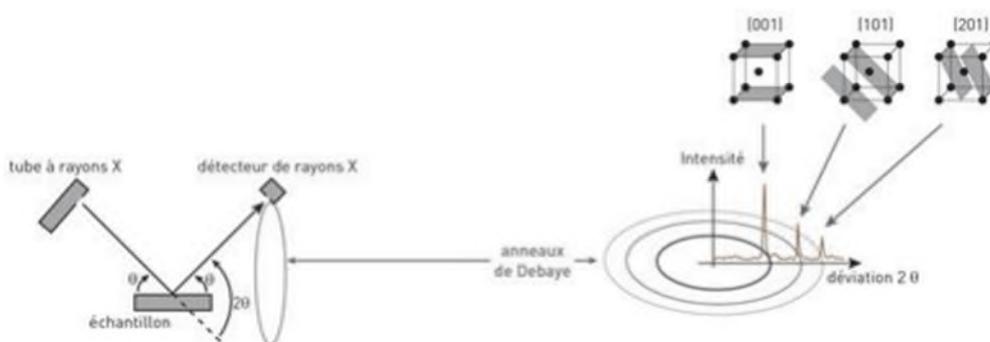


Figure II.8. Schéma de la corrélation entre la XRD et l'indexation des plans (Institut NEEL, 2012).[27]

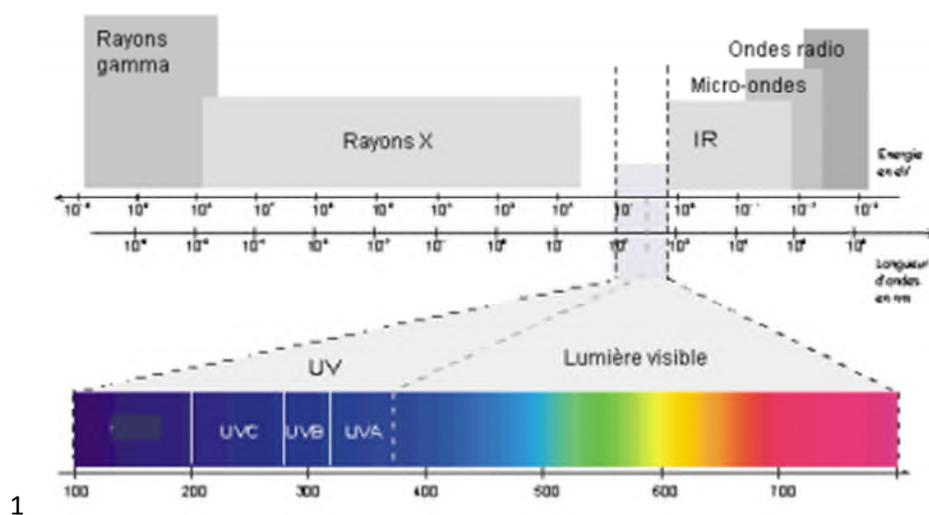
Grâce aux pics caractéristiques des diagrammes de diffraction, les paramètres de maille peuvent être calculés par cette équation :

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

- d_{hkl} distances inter réticulaires des plans (**hkl**) aux paramètres cristallographiques
- La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres **a** et **c** avec les valeurs théoriques ($a= 3,249 \text{ \AA}$ et $c= 5,206 \text{ \AA}$)

II.3.2. Spectroscopie UV-Visible :

Les rayonnements UV forment une partie du spectre électromagnétique et sont invisibles à l'œil nu. Ils sont définis par la zone spectrale 100-380 nm et se terminent dans la partie bleue de la lumière visible (380 -780 nm). La plus importante source de rayonnement UV provient du soleil qui joue un rôle important dans le maintien de la vie sur terre.[28]



Il y a 4 zones de longueur d'onde pour l'UV :

UVA : 380 - 315 nm peu dangereux

UVB : 315 - 280 nm dangereux

UVC : 280 - 200 nm très dangereux

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.8.[6]

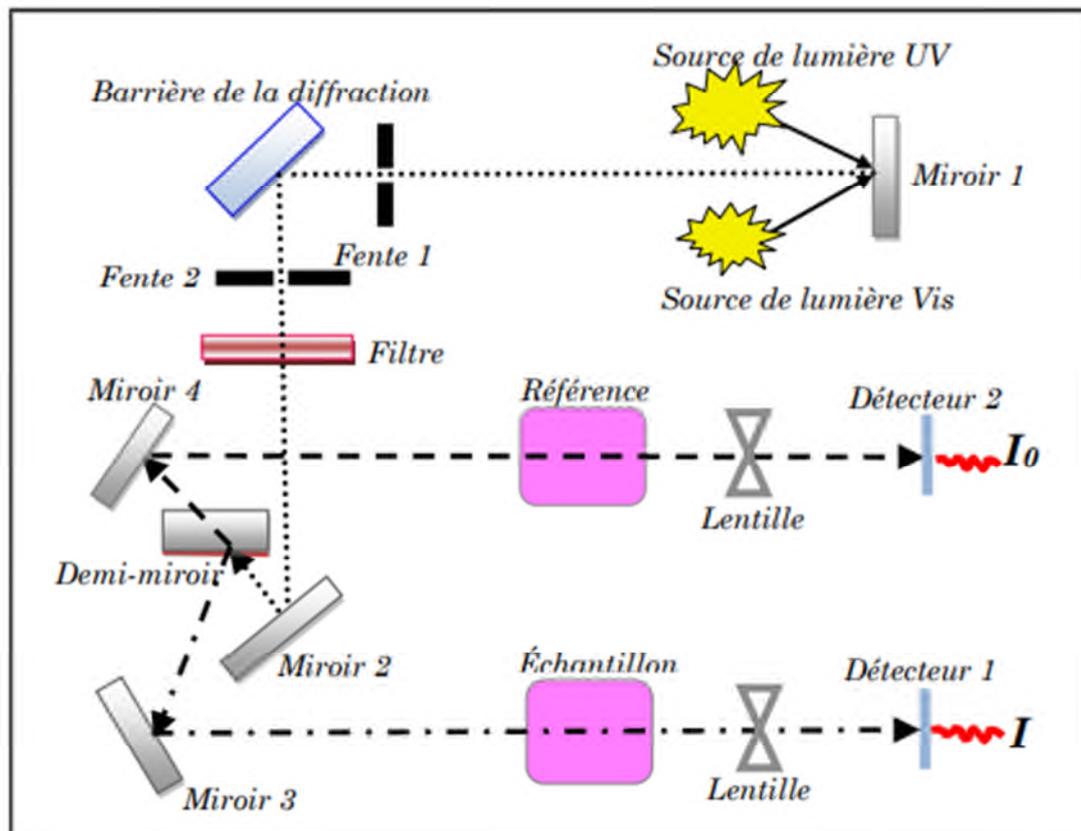


Figure II.9 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [29.6]

Comme les années passent, un effort de recherche important a été développé dans les domaines des applications des semiconducteurs à large bande interdite tel que le ZnO en optoélectroniques. Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets UV [30]

II .3.3. Photoluminescence :

Cette technique consiste en l'excitation d'un échantillon à l'aide d'un faisceau laser dont l'énergie des photons est supérieure à celle de la bande interdite du matériau étudié. Les photons vont donc générer des paires électron-trou qui vont revenir après l'excitation à l'état d'équilibre thermodynamique à l'aide d'une recombinaison par différents processus de transition, soit de façon radiative conduisant à l'émission d'un photon, soit de façon non radiative. Au sein d'un semiconducteur, on identifie 3 types de transitions illustrées dans la figure II.10 parmi lesquelles on différencie celles qui sont radiatives (transition interbande ou via des défauts et impuretés) et celle non-radiatives (transition intra-bande)[31. 32]

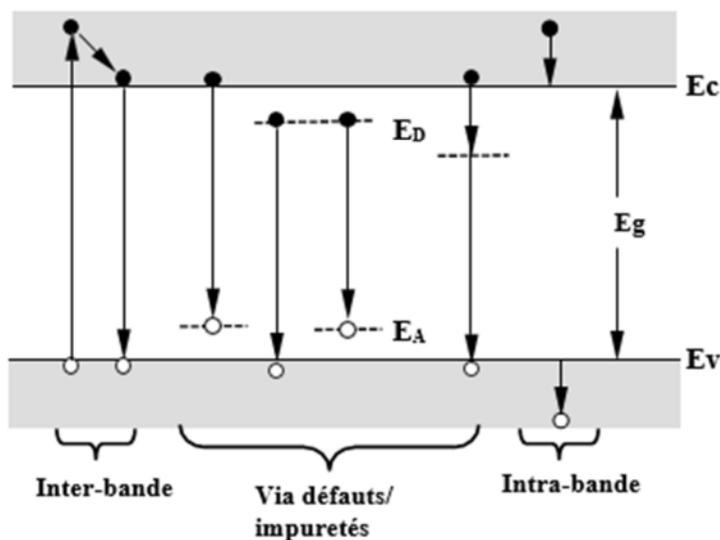


Figure II.10 : Transitions principales au sein d'un semiconducteur.

Les transitions radiatives interbandes ou autrement dites bande à bande sont classifiées en transitions directes et indirectes selon la configuration des bandes du semiconducteur. Dans le premier type, dans le cas des semiconducteurs de gap direct, la recombinaison radiative de la paire électron-trou s'effectue à travers des états proches du minimum de BC et du maximum de BV qui ont la même valeur de k (figure II.11). Dans le cas des semiconducteurs de gaps indirects la recombinaison se fait par un processus intermédiaire, à savoir un phonon, afin de conserver le vecteur d'onde k total de la transition (figure II.11).

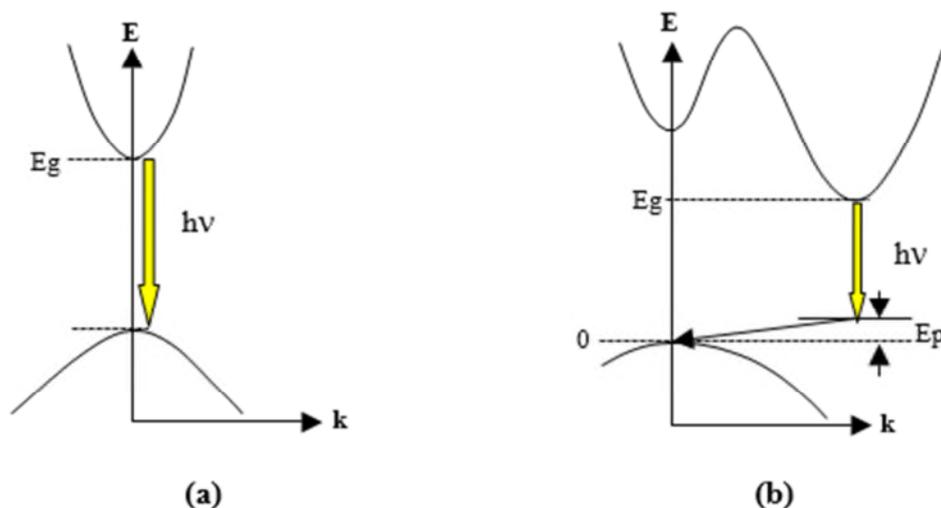


Figure II.11 – Transitions principales au sein d'un semiconducteur.[33]

II .4Conclusion:

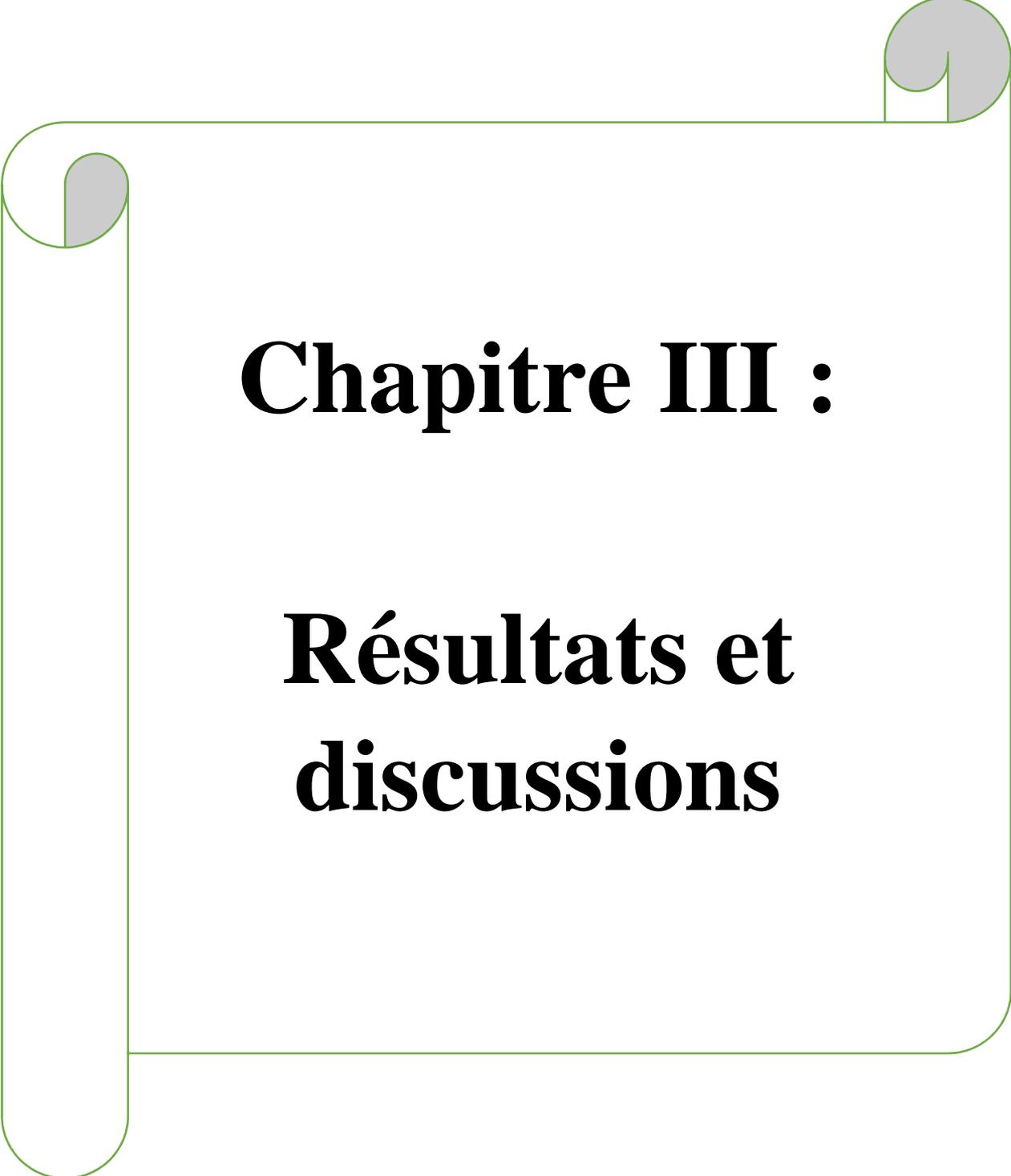
À partir de ce chapitre nous avons essayez de donner une description qualitative sur les couches minces, et les différentes techniques d'élaboration de ces derniers dans l'intérêt de balayer la nature de l'étude qui nous a été confiée, et de plus pour donner une idée sur les vastes domaines d'application de cette technologie pour apparaitre leurs importances surtout en micro et nanotechnologie.[26]

Références bibliographiques

- [1] S.A. Studenikin, Nickolay Golego, and Michael Cocivera, Journal of Applied Physics Vol. 83 (4), pp. 2104- 2111. February 15, 1998.
- [2] A. Elhichou, A. Bougrine, J.L. Bubendorff, J. Ebothe, M. Addou, and M. Troyon Semicond. Sci. Technol. 17 (2002) 607 – 613.
- [3] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, J. Appl.Phys, 1998, 84(4) , 2287 (15 Aug 1998).
- [4] F. Paraguay D and M. Miki-Yoshida, Superficies y Vacío 9, 245-247, December 1999
- [5] I. Herissi1 et al, élaboration par spray pyrolyse et caractérisation de couches minces de ZnO semiconductrices et transparentes, thés de doctorat, (2007)
- [6] A. Boualem et al , Effet de dopage et de Co-dopage sur les propriétés des couches minces à base de ZnO élaborées par spray pyrolyse, Mémoire présenté pour l'obtention Du diplôme de Master Académique, (2018)
- [7] D. Ouarda, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparé par spray ultrasonique, Mémoire de Magister, Université de Constantine, (2007).
- [8] B. Fouad. Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc déposées par spray pyrolyse Ultrasonique. Mémoire de Magister en Physique, Université Mohamed kheider-Biskra, (2010)
- [9] N. BOUHSSIRA, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation, MEMOIRE DE MAGISTER EN PHYSIQUE, (2005)
- [10] I. Wuled Lenggoro, Takeshi Hata, Ferry Iskandar, Mellisa M. Lunden and K. Okuyama.
- [11] Adem. Elaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc : perfectionnement du système de dépôt. Thèse de magistère, Université d'Oum El-Bouaghi, (2007).

- [12] T. Abdelaziz, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray, Mémoire de Magistère
- [13] B. SALAH, Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse, MEMOIRE de magister en électronique, (2015)
- [14] B. Mohamed, Elaboration et étude des propriétés microstructurales et optoélectroniques de l'oxyde de zinc de type p: Etude de premier principe et expérimentale, thèse de doctorat (2016).
- [15] Jérôme Guilot, Couches minces d'oxynitride de nitrate: La réactivité comme moyen original de caractérisation physico-chimique. Thèse de doctorat.
- [16] B. Hamida, Dépôt et Caractérisations des Couches minces de ZnO Avec Différentes Sources de Zinc, Mémoire de Magister en Physique, (2011).
- [17] A. Hafdallah, Etude du Dopage des couches minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique Thèse de magister, Université de Constantine, (2007).
- [18] O. Mohamed, Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique, Mémoire de Magister en Physique, (2010)
- [19] S. YAHIAOUI, L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique, Mémoire de Magister, (2014)
- [20] J. C. Viguie and J. Spitz, J. Electrochem.Soc, 122(4) (1975) p585.
- [21] B. Khireddine, Elaboration et caractérisation des couches minces CuInS₂, MEMOIRE de magister en physique, (2015)
- [22] Mounir GAID, Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants: analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques, Thèse de doctorat, UMR 5628 CNRS-ENSPG, 1999

- [23] s. Rahman, élaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, thèse de doctorat, (2008)
- [24] F. HIJAZI, Etude des propriétés physiques et de transport dans des films d'ITO et de ZnO (dopé ou non) pour dispositifs optoélectroniques organiques, Thèse de Doctorat, (2010)
- [25] K. KAMLI, oration et caractérisations physicochimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain, Mémoire de Magister, (2013)
- [26] B. HAKIM, Etude de l'effet du recuit à haute température sur les propriétés des couches minces de ZnO déposées par spray pyrolyse pour application photovoltaïque, Mémoire de Magister, (2010)
- [27] n. Petuenju eric, élaboration et caractérisation de couches minces de cuins² déposées par la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique à base de transducteur, thèse de doctorat, (2015)
- [28] Word Heath Organisation
- [29] Warda DARANFED, Kamel MIROUH, Noubel GUERMAT, Mehdi KHALFALLAH, "Effect of film thickness on the structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis", IEEE Xplore Publication ISBN #978-1-7281-0112-5, pp. 01-04, 2019.
- [30] A. Sihem, élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc obtenues par spray pyrolyse, mémoire de magister,
- [31] SZE S. M. Physics of Semiconductor Devices, 2^e ed. New York: Wiley-Interscience, 1981, 853 p. ISBN 0-471-05661-8
- [32] SCHMIDT T., LISCHKA K., Excitation power dependence of the near band edge photoluminescence of semiconductors, Phys. Rev. B. 1992, vol. 45, n°16, pp. 8989-8994.
- [33] PANKOVE J. I., Optical Processes in Semiconductors, 1^{er} ed. New York: Drover Publications, 1975, 422 p. ISBN 0-486-60275-3



Chapitre III :

Résultats et discussions

III.1 - INTRODUCTION :

Ce chapitre concerne l'étude des résultats expérimentaux des couches de ZnO, déposées par spray ultrasonique "pulvérisation ultrasonique", sur des substrats de verre, nous allons Discuter, les résultats expérimentaux de l'influence de la température de substrat sur les propriétés optiques et de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons de ZnO, et Électriques des couches élaborées.

- L'étude des propriétés optiques a été faite à partir des spectres de transmittance optique enregistrés dans l'intervalle de longueur d'onde 100-400nm à l'aide d'un spectromètre à double faisceau.

- Pour l'étude de dégradation polluant organique (bleu de méthylène) On a utilisé la lampe de UV et le résultat nous a été donné sur la pareille spectrophotomètre UV-VIS.[1]

III.2 - Résultats De La Diffraction Des Rayons X :

La figure III.1 représente le spectre de diffraction des rayons X (DRX) de l'échantillon de ZnO, déposés à températures de substrat 350°C déposées par la technique Spray Pyrolyse Ultrasonique sur un substrat en verre.

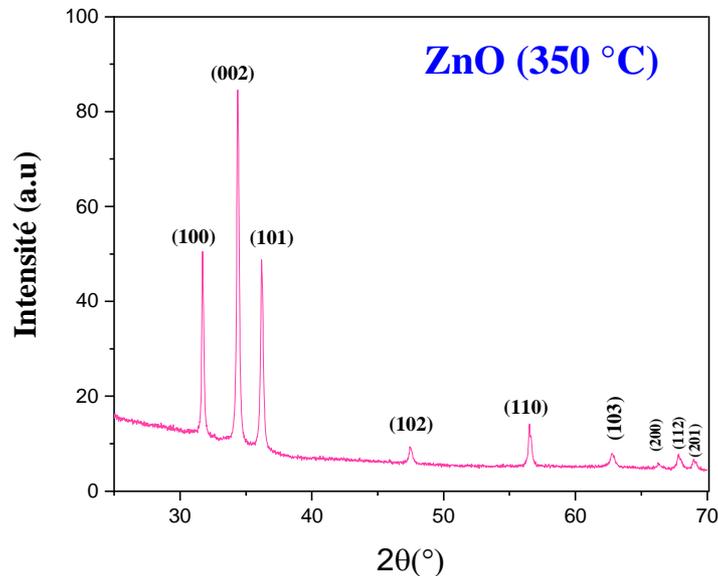


Figure III.1: Spectres de diffraction des rayons X de la couche mince de Zn élaborée.

On observe clairement les caractéristiques ou bien les pics de diffraction de la structure cristalline wurtzite hexagonale (fiche ASTM N° 36-1451). ; situés à $2\theta=31.72^\circ$; $2\theta=34.37^\circ$; $2\theta=36.19^\circ$; $2\theta=47.44^\circ$; $2\theta=56.50^\circ$; $2\theta=69.09^\circ$; $2\theta=66.29^\circ$; $2\theta=67.85^\circ$; $2\theta=62.77^\circ$ correspondant respectivement aux plans : (100), (002), (101), (102), (110) et (103), (112), (200), (201).

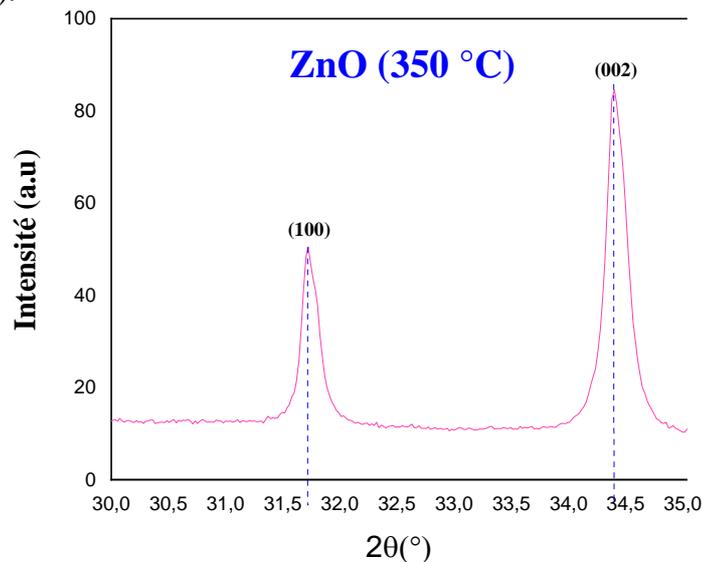


Figure III.2 : Zoom des pics de (100) et (002)

La figure 2 représente un Zoom des pics de (100) et (002) à partir desquels on a calculé les paramètres de maille a et c de la structure ZnO Würtzite par l'utilisation de ces deux relations :

$$a = \frac{\lambda}{\sin_{(100)} \sqrt{3}}$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin_{(002)}}$$

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 Θ 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 : la taille moyenne des cristallites (taille des grains) (en nm)
- λ : la longueur d'onde des rayons X de la raie $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.5418$ nm)
- 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.
- β : FWHM la largeur à mi-hauteur exprimée en radian Figure. 4.
- θ : angle de diffraction en radian.

Avec : degré en radian il faudrait multiplier par : 1.745329×10^{-2}

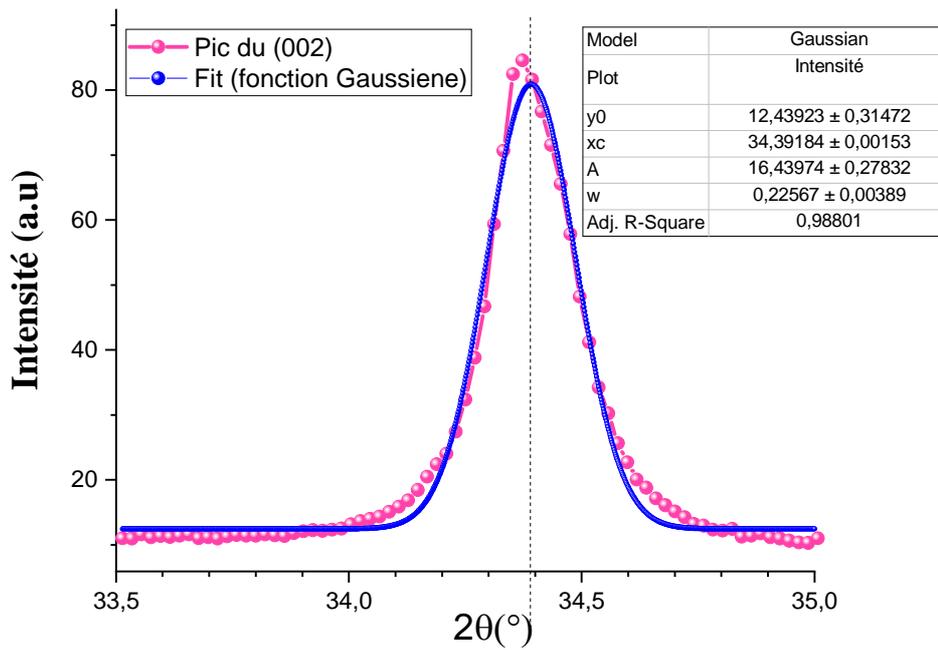


Figure III.3 : Convolution du pic (002)

Le tableau suivant récapitule les différents paramètres calculés :

Echantillon	Position du pic (100)	Position du pic (002)	a (Å)	c (Å)	La largeur a mis hauteur (°)	Taille des grains (nm)
ZnO	2θ=31.72°	2θ=34.37°	3.33	5.21	0,2256	33,64

Tableau III.1 : les différentes paramètres calculés a partir du spectre du DRX

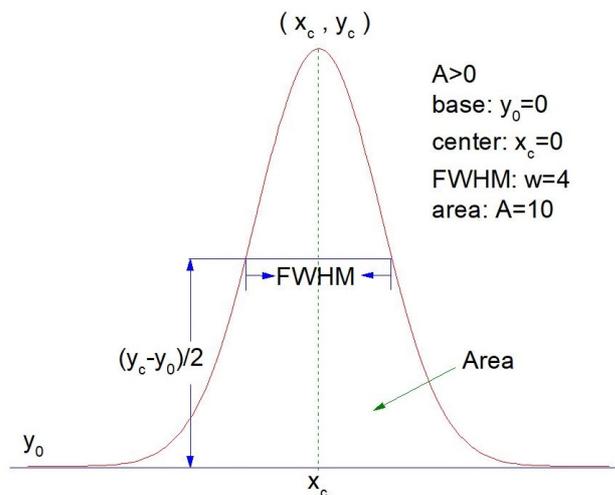


Figure III.4 : exemple de convolution d'un pic par la fonction Gaussienne

Les paramètres de maille et la taille des cristallites calculées sont en bon accord avec les valeurs trouvés par d'autres chercheurs [2-3].

III.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 [6-8]. D'autres auteurs ont supposé que l'émission verte soit provoquée par différents défauts intrinsèques dans les films du ZnO tels que les lacunes d'Oxygène ou le zinc interstitiel [9,10].

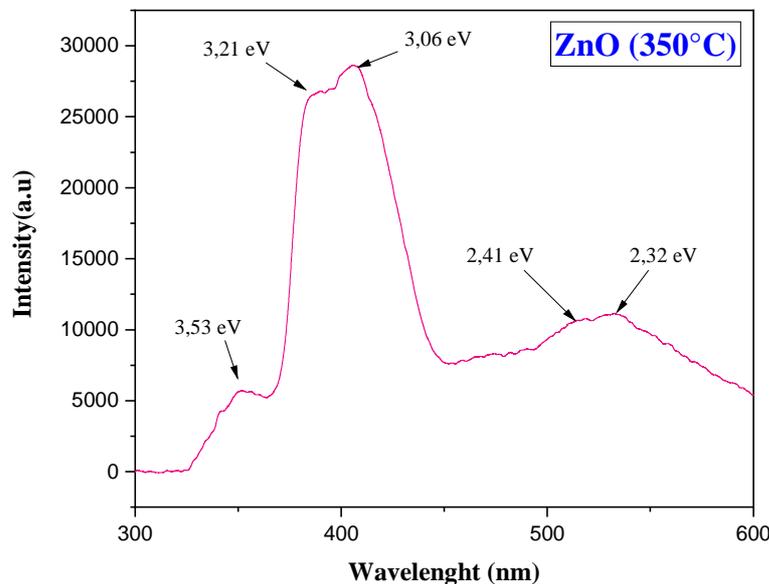


Figure III.5 : Spectre de Photoluminescence à basse température du ZnO

La figure III.5 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 [11]. Dans de nombreuses études (tableau III.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) [12]. 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 [13]. Fons et al. [14] 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. [15]	Wang et al. [16]	Lin et al. [17]	Mishra et al. [18]
NBE	3.21	3.14	3.32	3.18	3.13
Zn _i ⁺	3.06	3.06	3.06	3.06	2.98
O _{Zn}	2.41	2.47	2.45		2.57
V _O	2.32	-	-	2.38	2.36

Tableau III.2 : récapitulation des différents pics de PL trouvés

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 photo catalytique [19].

III.4 - Résultats de la spectrophotométrie Uv-Vis-NIR :

Le spectre de transmission optique de la couche de ZnO pur élaborée est fortement transparent. Dans le domaine visible et proche infrarouge, l'échantillon présente une transmission une valeur maximale de 96% (Figure III.6).

Cette valeur de transmission indique la bonne qualité de la couche et cela est due à une faible épaisseur de la couche (de l'ordre de 350 nm) 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 interbande, 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.

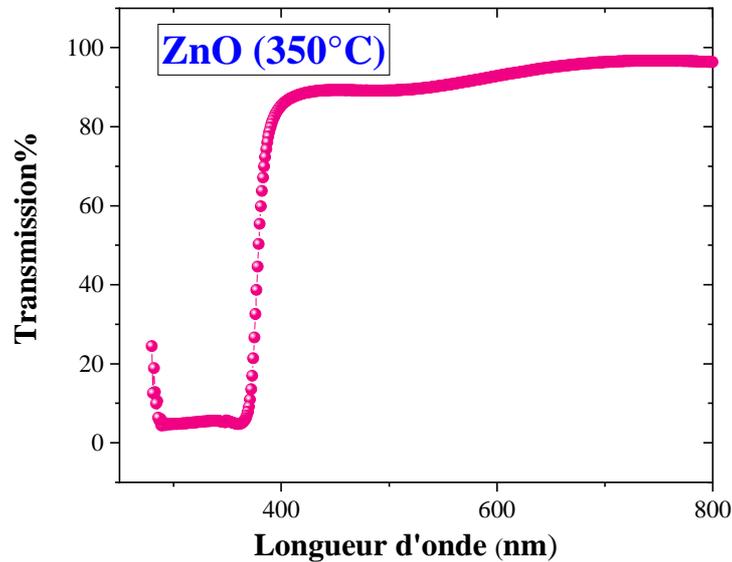


Figure III.6 : Spectres de transmission optique

- Pour traiter ce spectre, nous nous baserons sur les expressions de la transmission obtenues par Swanepoel [20]. 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 :

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

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

Avec : α : 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, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante : [21],[22]

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

A : constant.

E_g [eV] : gap optique.

hv : l'énergie d'un photon.

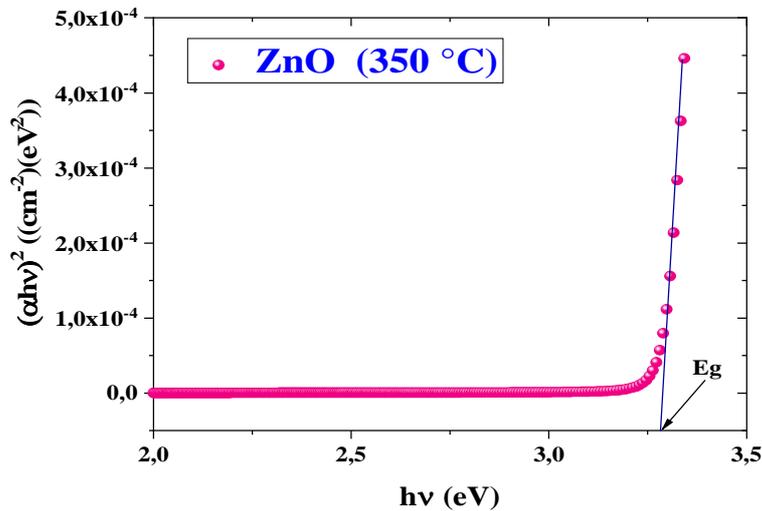


Figure III.7 : extrapolation de la partie linéaire pour obtenir la valeur du gap optique

À partir des spectres de transmission ; nous avons déduit le gap optique E_g de nos films suivants. La figure 1 montre le tracé de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie pour des couches minces ZnO. Nous admettons que la largeur de la bande interdite d'un matériau à gap direct peut être déterminée par extrapolation de la courbe $(\alpha hv)^2$.

En traçant le produit $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie de photons hv , et en faisant une extrapolation dans la zone linéaire de la courbe vers

$$\begin{aligned} (\alpha hv)^2 &= 0 \\ A &\neq 0 \\ hv - E_g &= 0 \quad (hv = E_g) \end{aligned}$$

❖ Le point d'intersection avec l'axe horizontal $h\nu$ indique la valeur du gap :

✓ $E_g = 3.28 \text{ eV}$

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

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

	Notre Travail	Y. Bakha et al [23]	M. Bousmaha et al [24]	A. Benaboud et al [25]
Eg (eV)	3.28	3.25	3.29	3.26

Tableau III.3 : valeurs du gap optique obtenu pour d'autres études

La valeur du gap trouvé est en proche avec les valeurs trouvées par d'autres chercheurs notamment les suivants :

- , Bakha et al [23] ont trouvé une valeur de $E_g = 3.25 \text{ eV}$ pour les couche minces de ZnO élaborés par la technique micro pipetage à une température $T = 300^\circ\text{C}$.
- M. Bousmaha et al [24] ont trouvé une valeur de $E_g = 3.29 \text{ eV}$ pour les couche minces de ZnO élaborés par la technique spray ultrasonique à une température $T = 350^\circ\text{C}$.
- Benaboud et al [25] ont trouvé une valeur de $E_g = 3.26 \text{ eV}$ pour les couche minces de ZnO élaborés par la technique DIP-COATING à une température $T = 400^\circ\text{C}$.

III.5 - Application photo catalytique :

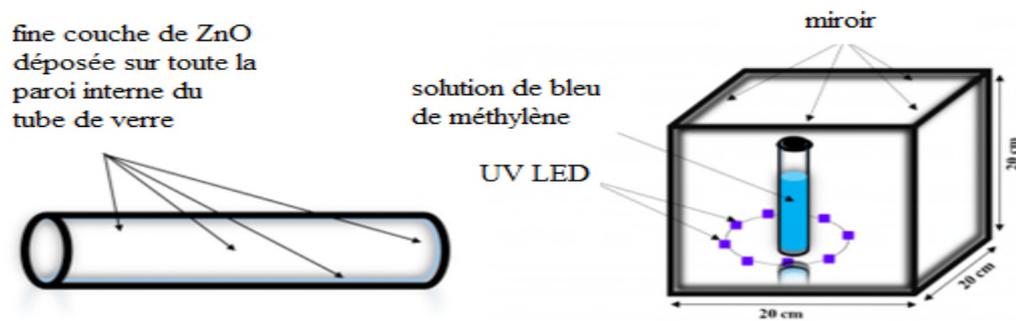


Figure III.8 : Illustration schématique de l'utilisateur du système pour la dégradation photo catalytique [26]

Cette étude fournit un nouveau prototype pour la dégradation des composés organiques toxiques. Une couche mince d'oxyde de zinc préparé à partir de la solution d'acétate 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 (42 Watt) ont été utilisées pour l'application photo catalytique, en a pris plusieurs échantillons de MB ou en les a mis dans décrit dans la figure III si-dessus. Pour des temps de dégradations 1h 2h 3h jusqu'à obtention la dégradation totale.

Après nous affichons les tubes sur la machine avec un tube témoin qui nous donne les résultats indiqués dans la figure.

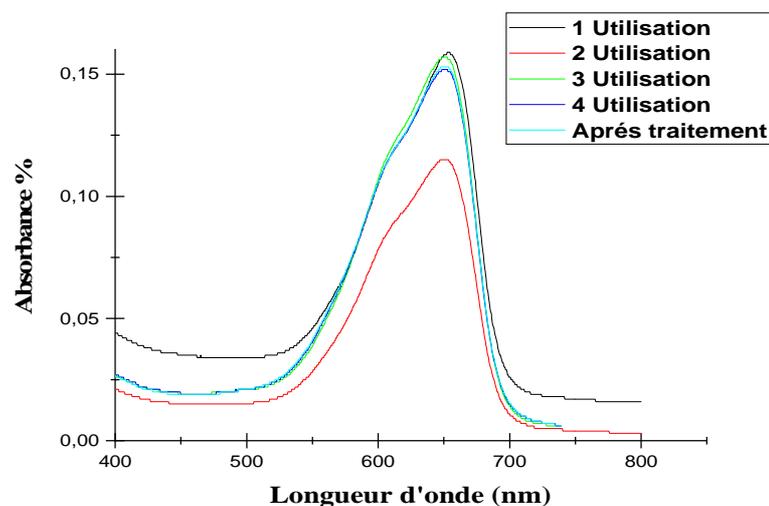


Figure III.9 . Les spectres d'absorption dans le domaine UV-visible du bleu méthylène.

Nous remarquons que le pic d'absorption de l'échantillon du 2 Utilisation a une valeur inférieure par rapport aux autres échantillons.

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 A₀ sont la valeur du pic d'absorption réel et initial à 663 nm, respectivement.

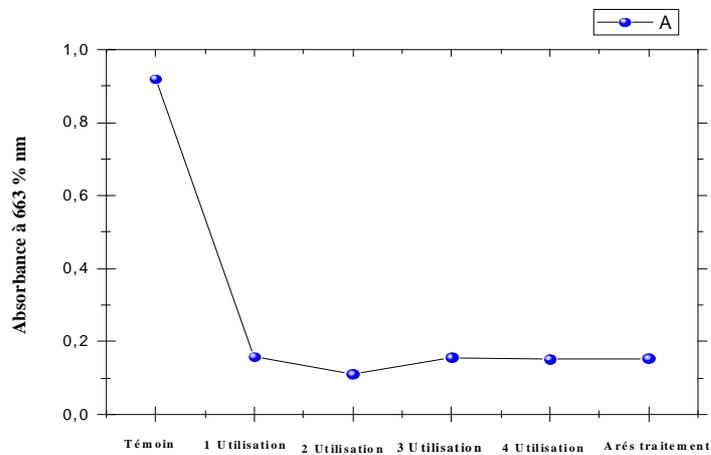


Figure III.10 : la valeur d'absorbance situé à 663 nm.

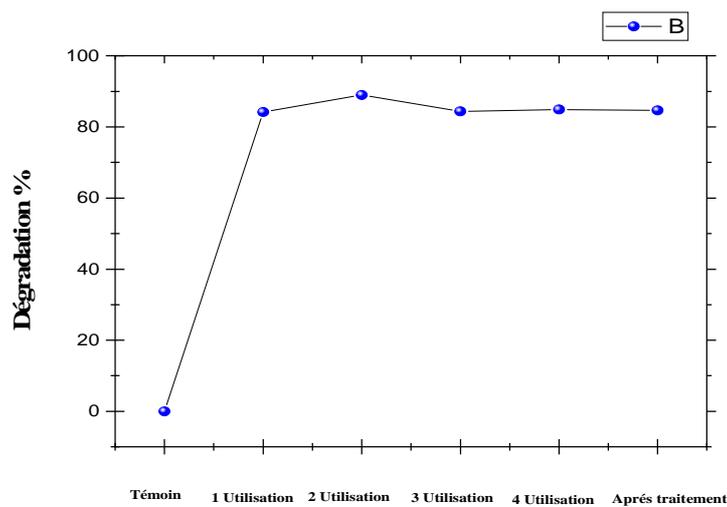


Figure III.11 : Rendement de la dégradation par photo catalyse [ZnO]

La dégradation a une valeur maximale pour une deuxième utilisation de la couche mince de ZnO et après elle commence à diminuer lentement. Cette diminution est due probablement aux résidus de surface de l'utilisation précédente. Malgré le traitement thermique de 500°C pendant 1 heure, la valeur de la dégradation reste presque la même en se comparant avec la 2 utilisation. Les résidus de surface ne sont pas fanés pour un temps de 1 heure et empêchent les rayons ultraviolets de pénétrer dans le catalyseur.

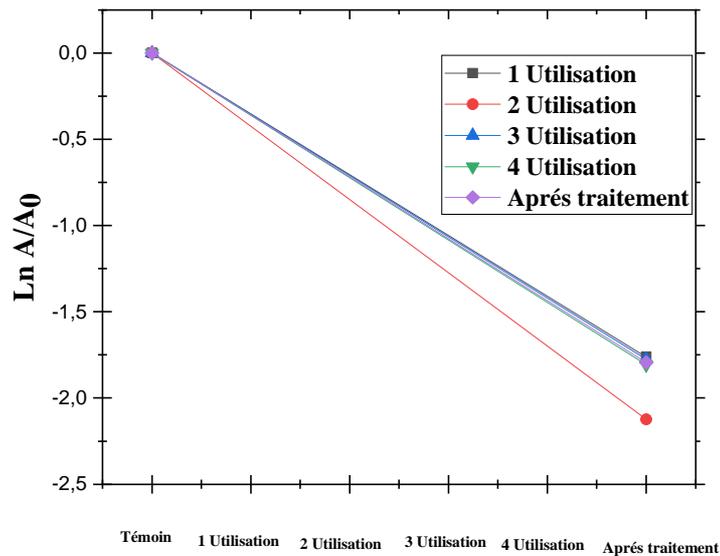


Figure III.12 : le spectre de vitesse de dégradation par photo catalyseur [ZnO]

Lorsque les nano cristaux 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

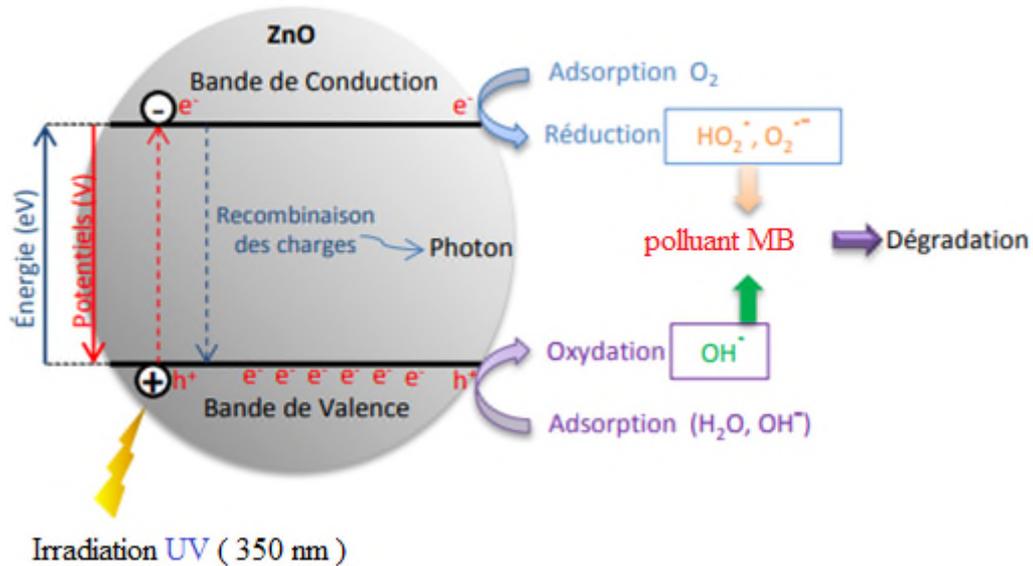


Figure III.13 : Représentation de l'activité photo catalytique du bleu de méthylène.

Le déplacement des électrons (e^-_{CB}) laissant simultanément le même nombre de trous (h^+_{VB}) dans la bande de valence (équation (1)) [27] 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) [28].

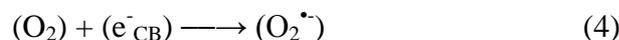


La réaction des trous de bande de valence avec les groupes (OH^-) de surface de ZnO ou (H_2O) adsorbés est la principale voie de formation de (OH^\bullet), comme indiqué dans l'Equation (2) et (3).

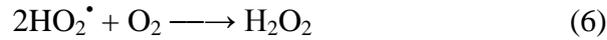


Il faut noter que les radicaux (OH^\bullet) ne sont formés seulement par les trous de la bande de valence (VB), mais également par (H_2O_2) avec la création du groupe (O_2^\bullet).

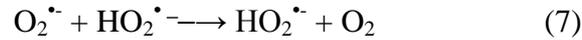
L'oxygène peut agir en tant qu'accepteur d'électrons en les piégeant (e^-_{CB}) pour former un super oxyde (O_2^\bullet), Equation (4) :



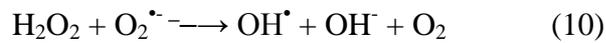
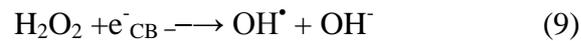
L'ion du super oxydes ($O_2^{\bullet -}$) formera le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par l'équation (5, 6) :



L'ion du super oxyde ($O_2^{\bullet -}$) formera aussi le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par l'Equation (7, 8) :



Es 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) :



III.6 -Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de la température sur les propriétés des films d'oxyde de zinc, et la lampe de UV aux dégradations de polluant organique (bleu de méthylène), Nous avons conclu dans la température de 350 °C Une couche d'oxyde de zinc y a été déposée, et La dégradation totale se produit dans les 3 heures Enfin, le résultat a été discuté.

Références du chapitre III

- [1] N. BOUHSSIRA, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation, Mémoire de Magister, (2005)
- [2] Ming-Lung Tu, Yan-Kuin Su, Chun-Yang Ma, Nitrogen-doped p-type ZnO films prepared from nitrogen gas radio-frequency magnetron sputtering, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 053705-4.
- [3] *Natl. Bur. Stand. (U.S) Monogr*, 25, 21, 134 (1984).
- [4] Richa Bhardwaj, Amardeep Bharti, Jitendra P. Singh, Keun Hwa Chae, Navdeep Goyal, Sanjeev Gautam, *Heliyon*, Volume 4, Issue 4, 2018,
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00594>
- [5] L. Cao, M.K. Li, M. Lu, W. Zhang, Q. Wei, Z.B. Liu, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Volume 11, Issue 1, 2008, Pages 25-29,
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2008.07.004>
- [6] T. Diehl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert D. Ferrand, *Science*, 287 (2000) 1019.
- [7] Z. L. Wang, *J. Phys. Condens. Matter* 16, (2004) 829.
- [8] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, *Applied Physics Letters*, 72 (1998) 2466.
- [9] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *Compte - Rendu Chimie*, 9 (2006) 717.
- [10] WANG, Z. L. *Advanced Functional Materials* 18.22, (2008) 3553–3567.
- [11] Q. Qi, T. Zhang, L. Liu, X. Zheng, Q. Yu, Y. Zeng, H. Yang, *Sensors Actuators, B Chem.* 134 (2008) 166–170.
- [12] 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.
- [13] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Opt. Mat.* 13 (1999) 239- 247.
- [14] R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Mailly, P. Gall-Borrut, A. Foucaran, *Thin Solid Films* 473 (2005) 49-53.
- [15] 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>

[16] 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>.

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

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

[18] 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>.

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

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

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

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

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

[23] BAKHA .Y, Propriétésoptoélectroniques de l'oxyde de zinc préparé chimiquement, phénomènes d'adsorption et application à la détection des gaz,Thèse de doctorat , (2013)

[24] B. Mohamed,Elaboration et étude des propriétés microstructurales et optoélectroniques de l'oxyde de zinc de type p: Etude de premier principe et expérimentale, thèse de doctorat (2016).

[25] BENABOUD. A, Etude des propriétés optiques, morphologiques, et photocatalytiques des couches minces de l'oxyde zinc « ZnO » dopé au Fer, Thèse de Doctorat, (2018)

[26] 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

[27] F. Xu, Y. Shen, L. Sun, H. Zeng, Y. Lu, Nanoscale. 3 (2011) 5020–5025.

<https://doi:10.1039/c1nr11033k>.

[28] 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).

A decorative graphic of a scroll with a green outline and grey rollers at the top and bottom corners. The text is centered within the scroll.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION

Le présent travail consiste à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO non dopée afin d'étudier l'utilisation de ces couches dans la photo catalyse.

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), La spectroscopie de photoluminescence, la spectrophotométrie UV-Visible.

La diffraction des rayons X a montré, que toutes les couches caractérisées ont une structure hexagonale de type wurtzite. Une forte orientation préférentielle selon le plan (002) a été obtenue pour la majorité des films caractérisés avec l'apparition des autres orientations (100), et (110) correspondant à la structure hexagonale Wurtzite de ZnO. Les paramètres de maille et la taille des cristallites calculées sont en bon accord avec les valeurs trouvés par d'autres chercheurs.

Le spectre de transmission optique de la couche de ZnO pur élaborée est fortement transparent. Dans le domaine visible et proche infrarouge, l'échantillon présente une transmission d'une valeur maximale de 96%. La valeur du gap trouvé $E_g = 3.28$ eV est en proche avec les valeurs trouvées par d'autres chercheurs.

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 électron-trou; ces défauts ont augmenté l'activité photo catalytique.

Pour l'application photo catalytique, nous avons déposé une couche mince sur la paroi interne d'un tube de verre et on a utilisé un colorant de bleu méthylène sous irradiation ultraviolet. Une dégradation supérieure à 83% a été obtenue pendant une période de 2 heures d'irradiation pour plusieurs utilisations du même tube. Malgré le traitement thermique de 500°C pendant 1 heure, la valeur de la dégradation reste presque la même en se comparant avec la 2 utilisation. Les résidus de surface ne sont pas fanés pour un temps de 1 heure et empêchent les rayons ultraviolets de pénétrer dans le catalyseur.

ملخص :

تقدم هذه الدراسة نموذجًا جديدًا لتحلل المركبات العضوية السامة. بواسطة الأشعة فوق البنفسجية، تم استخدام مصابيح LED UV للتطبيق التحفيزي الضوئي، حيث تم ترسيب طبقة رقيقة من أكسيد الزنك على الجدار الداخلي لأنبوب زجاجي لمدة ساعة واحدة على طبقة زجاجية تم تسخينها إلى 350 درجة مئوية عن طريق الرش بالموجات. ثم باستخدام التقنيات التالية: DRX, PL أظهرت الدراسة التي تم إجراؤها أن أغشية أكسيد الزنك المنتجة على هذا النحو لها بنية سداسية من نوع، وسمح لنا الطيف PL لتأكيد أ، الالكترونات المحاصرة عبر العيوب في فيلم زادت من نشاط التحفيز الضوئي. يكشف مقياس الطيف بالأشعة المرئية وفوق البنفسجية عن كفاءة تحلل الصبغة بنسبة 100% مما يؤكد التخلص التام من أزرق الميثيلين (MB) بعد 3 ساعات.

الكلمات المفتاحية : أكسيد الزنك، الحافز الضوئي، أشباه الموصلات، الأغشية الرقيقة، الرش بالموجات فوق الصوتية.

Résumé

Cette étude fournit un nouveau paradigme pour la dégradation des composés organiques toxiques. Par les lampes à LED UV a été utilisées pour l'application photo catalytique, Où Une couche mince d'oxyde de zinc a été déposée sur la paroi intérieure d'un tube de verre au pendant 1 heure sur un substrat de verre chauffé à 350°C au moyen par pulvérisation ultrason ensuite par les techniques : DRX, PL L'étude réalisée montre que tous les films d'oxyde de zinc ainsi fabriqués possèdent une structure hexagonale de type Würtzite. Et Le spectre PL nous a permis. De confirmer que les électrons emprisonnés via des défauts dans le film ZnO augmentaient l'activité photo catalytiques. La spectrométrie UV-Vis révèle une efficacité de dégradation du colorant de 100 % qui confirme une élimination complète du bleu de méthylène (MB) après 3 heure.

Mots-clés : ZnO, photo catalytique, Semi-conducteurs, films minces, spray ultrasonique.

Abstract

This study provides a new paradigm for the degradation of toxic organic compounds. by UV LED lamps have been used for photo catalytic application, Where A thin layer of zinc oxide has been deposited on the inner wall of a glass tube for 1 hour on a glass substrate heated to 350°C by means of ultrasonic spraying then by techniques: DRX, PL the study shows that all zinc oxide films so manufactured have a hexagonal structure of type wurtzite. and The PL spectrum allowed us to confirm that electrons trapped via defects in the ZnO film increased photo catalytic activity. UV-Vis spectrometry reveals a 100% dye degradation efficiency that confirms complete removal of methylene blue (MB) after 3 hours.

Keywords: ZnO, photo catalytic, Semiconductors, thin films, ultrasonic spray.