



Département de Physique

N° :

Faculté des Sciences, Université M'hamed Bougara de Boumerdès

Mémoire

Pour obtenir le diplôme de :

Master en Physique

Spécialité : **Physique des matériaux**

Présenté par :

ARAR WAFAA

Intitulé :

Effet du Dopage et Co-dopage sur les Propriétés Physiques et Photo catalytique des couches minces ZnO

Déposé le 5/11/2020

le jury composé de :

ABAIDIA.S.E.H

Pr

UMBB

Président

CHAIBI .S

MAA

UMBB

Examineur

TOUBANE.M

MCB

UMBB

Encadreur

Département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Boumerdès 1, Avenue de l'indépendance 35000 Boumerdès
Tel : +213 (0) 24 81 62 49 / Fax : +213 (0) 24 81 62

Dédicace

Aucun mot ne pourrait exprimer des sentiments comme la gratitude, l'amour, le respect ou la reconnaissance. Je dédie ce mémoire à ...

L'âme de mon père et Chère ma mère

Nul mot ne saurait exprimer à sa juste valeur le dévouement et le profond respect que je porte envers vous.

Rien au monde ne pourrait compenser tout ce que vous avez fait pour moi.

Que ce travail soit le témoignage de ma gratitude et de mon grand amour.

Ma mère que DIEU vous accorde, santé, bonheur et prospérité.

Papa j'espère que tu es fière de moi là où tu es, que ton âme

repose en paix

A ma sœur « Imane » et mon frère « Ismail »

Les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte

Pour vous.

A mon homme « Amine »

Merci pour l'aide et le soutien que vous m'avez accordé.

A mes grands parents

A ma plus belle cousine « maroua »

*A toutes membre de ma famille **Arar et Talaharis***

*A ma chère copine **ibtissem** et son fils **ilyan***

*A toutes mes copines **feriel, nadjla, Amina, Nihad, khouloud, hind***

*A tous les étudiants de la 2ème année **Master PHYSIQUE des matériaux***

Wafaà Arar

Remerciements

*Je remercie tout d'abord **Dieu** le grand puissant qui m'a éclairé le chemin pour réaliser ce modeste travail.*

*Le présent travail a été effectué au sein de l'équipe de recherche « **Matériaux Avancés, Verre et Matériaux Sol-Gel** » à Unité de Recherche Matériaux, Procédés & Environnement (UR-MPE) de l'Université M'Hamad Bougara de Boumerdes.*

*Je suis reconnaissante à **M^{me} Toubane Mahdia** maitre de conférences B à la faculté de sciences de l'université M'Hamad Bougara de Boumerdes d'avoir accepté de diriger ce mémoire. Je lui adresse tous mes sincère respect pour son professionnalisme, sa patience, sa disponibilité, sa grande gentillesse, pour son aide et ces conseils ont été précieux pour finaliser ce travail. Je lui exprime mes sincère remerciement pour les motivations qu'elle a su m'insufflé tout au long de la réalisation de ce travail, ces quelques lignes sont insuffisantes à exprimer ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoigne.*

*Je remercie Mr **Abaidia.S.E.H** professeur d'enseignement supérieur à la faculté des sciences de l'université M'Hamad Bougara de Boumerdes m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.*

*Je remercie M^{elle} **Chaibi.S** maître assistant A à la faculté des sciences de l'université M'Hamad Bougara de Boumerdes d'avoir accepté examiner ce mémoire.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à mes deux enseignements Monsieur **A.Mazouz** maître de conférence A et **M^{me} D.Brinis** maitre de conférences B, à la faculté des sciences de l'université M'Hamad Bougara de Boumerdes pour leurs qualités d'enseignement, ces encouragements, ces efforts et surtout ces conseils durant toutes mes années universitaires.*



*Je voudrais également remercier M^{me} **Katia Ayouz** maître de conférence B Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'énergétique, M^{me} **Assia Azzi** maître de conférence A université de Constantine 1, et **Mr Abd el Yamine** Center for the Développement of Advanced Technologies pour leurs contributions dans l'ensemble de caractérisations de ce travail spécialement dans les moments de pandémie « Covid 19 ».*

Je remercie également tous ceux qui ont contribué de près ou de loin durant la réalisation de ce travail



Résumé

Dans ce travail nous avons préparé des couches minces d'oxyde de zinc ZnO non dopées, dopées et Co-dopées déposées par la technique sol-gel. L'influence de la température de séchage (T_s ; 200° , 300° , 400°) et la concentration des dopants Ag (0.2% , 0.5% , 0.8% , 1% , 2%), Nd (0.2% et 0.5%) les propriétés physique et la performance photo-catalytique fait l'objet de ce travail. Les échantillons élaborés ont subi à différents caractérisation tel que la diffraction des rayons X spectroscopie Raman, spectroscopie UV-visible, microscope électronique à balayage MEB et microscope à force atomique AFM. L'analyse structurale indique que les films séchés à différentes T_s présentent une structure de type Wurtzite avec une orientation [100]. L'analyse par spectroscopie Raman confirme que les couches minces ZnO dopées Ag% se cristallisent selon la structure Wurtzite par la présence de mode $E_2(\text{bas})$ à $\sim 104 \text{ cm}^{-1}$. Les observations morphologique montre une morphologie sphérique, pour les couches minces nos dopées élaborées à différentes température de séchage. Une forte transparence dans le domaine de visible est obtenue pour l'ensemble des couches minces élaborées supérieure à 80% . Les performances photo-catalytiques sont améliorées par les deux paramètres étudiés tel que la température de séchage et concentration du dopant.

Abstract

The effects of the pre-heated temperature (T_{pr} ; 200°, 300°, 400°) and doping concentration Ag (0.2%, 0.5%, 0.8%, 1% and 2%), Nd (0.2% and 0.5%) on the physical properties of ZnO thin films and their photo-catalytic activity is the subject of this work. Various characterization techniques have been used such as X-ray diffraction, Raman spectroscopy, UV-visible spectroscopy, SEM scanning electron microscope and AFM atomic force microscope. All films crystallize within Wurtzite-type structure, with a preferred orientation along [100]. Raman spectroscopic analysis confirms that Ag% doped ZnO thin films crystallize according to the Wurtzite structure by the presence of mode E_2 (low) at $\sim 104 \text{ cm}^{-1}$. Morphological observations show a spherical morphology, for ZnO thin films pre-heated at temperatures. A high transparency in the visible range is obtained for all samples above 80%. The photo-catalytic performances are improved by the both parameters such as pre-heated temperature and the dopant concentration.

TABLE DE MATIÈRE

Dédicace

Remerciement

Résumé

Abstract

Liste des figures

Listes des tables

Introduction Générale

CHAPITRE I : l'oxyde de Zinc, propriétés et application photo-catalytique.

I.1	Introduction.....	1
I.2	Oxyde de zinc ZnO.....	1
I.2.1	Structure cristalline.....	1
I.2.2	Propriétés de luminescence.....	5
I.2.3	Propriétés thermique du ZnO.....	5
I.2.4	Défauts atomiques et électroniques dans un cristal.....	6
I.3	L'oxyde de zinc en couches minces.....	6
I.3.1	Propriétés structurales des couches minces ZnO.....	7
I.3.2	Propriétés optiques des couches minces ZnO.....	8
I.3.3	Traitement thermiques.....	8
I.4	Méthodes de dépôt de ZnO en couches minces par voie sol-gel.....	9
I.5	Application de l'oxyde de Zinc.....	10
I.6	La photo-catalyse.....	12
I.6.1	Mécanisme de la photo-catalyse.....	12
I.7	Paramètres influençant l'activité photo-catalytique.....	14
I.8	Les efforts pour améliorer le rendement photo-catalytique.....	15
I.8.1	Système semi conducteur/dopant.....	15
I.8.2	Le co-dopage.....	16
I.8.3	Système semi-conducteur/semi-conducteur.....	17
I.9	Conclusion.....	17
	Références Bibliographique.....	18

CHAPITRE II : Procédure expérimentale et techniques de caractérisation

II.1	Introduction.....	20
II.2	Préparation de la solution et dépôt.....	20
	II.2.1 Nettoyage du substrat.....	20
	II.2.2 Préparation de la solution.....	21
	II.2.3 Réalisation du dépôt.....	24
	II.2.4 Traitement thermique.....	25
II.3	Techniques de caractérisations.....	29
	II.3.1 Spectroscopie Raman.....	29
	II.3.2 Diffraction des rayons X.....	30
	II.3.3 Spectroscopie UV-visible.....	31
	II.3.4 Microscopie électronique à balayage.....	33
	II.3.5 Microscopie à force atomique.....	34
	II.3.6 Angle de contact.....	35
II.4	Test photo-catalytique.....	36
II.5	Conclusion.....	37

CHAPITRE III : Résultats et discussion

III.1	Introduction.....	38
III.2	Effet de la température de séchages.....	38
	III.2.1 Propriétés structurales.....	38
	III.2.2 Propriétés optique.....	41
	III.2.3 Caractérisation morphologique.....	44
	III.2.4 Test photocataytique.....	46
III.3	Effet du dopage.....	50
	III.3.1 Propriétés vibratoire.....	50
	III.3.2 Propriétés optique.....	51
	III.3.3 Angle de contact.....	58
	III.3.4 Test photo-catalytique.....	59
III.4	Conclusion.....	61
	Référence bibliographique.....	62
	Conclusion générale.....	63

TABLES DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1	Représentation schématique de la structure cristalline du ZnO.....	2
Figure I.2	Structure cristalline du ZnO (Wurtzite).....	2
Figure I.3	Projection de la maille le long de la direction [001].....	4
Figure I.4	spectre PL ZnO à différentes températures de recuit.....	5
Figure I.5	Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.....	7
Figure I.6	Dispositif expérimental de dépôt par spin coating, dip coating.....	8
Figure I.7	La structure de base d'une cellule solaire.....	9
Figure I.8	Principe d'un capteur de gaz.....	10
Figure I.9	Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO.....	10
Figure I.10	Représentation schématique du mécanisme de dégradation photocatalytique.....	13
Figure I.11	L'ensemble des paramètres influencent l'activité photocatalytique.....	13
Figure I.12	Mécanisme de dégradation par système dopants-ZnO.....	14
Figure I.13	Mécanisme de dégradation par système Co-dopants-ZnO.....	15
Figure I.14	Mécanisme de dégradation semi-conducteur, semi-conducteur.....	16

CHPITRE II

Figure II.1	un bain ultra-son	21
Figure II.2	Produits chimiques.....	21
Figure II.3	Solutions à différentes concentrations d'Ag (0.2%,0.5%,0.8%,1%,2%).....	22
Figure II.4	les produits chimiques,source du dopant.....	23
Figure II.5	Solutions dopées Nd (0.2% et 0.5%), co-dopées (Nd+Ag).....	23
Figure II.6	Etapes du dépôt par la technique trempage-tirage.....	25
Figure II.7	Les substrats après le traitement thermique (séchage, recuit).....	26
Figure II.8	Différentes étapes de réalisation des couches mince ZnO.....	27
Figure II.9	schéma de principe de la diffusion Raman.....	28
Figure II.10	Les éléments de base du micro-Raman.....	29
Figure II.11	Principe de la diffraction des rayons X.....	30
Figure II.12	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.....	31
Figure II.13	la spectroscopie UV-visible (OPTIZEN).....	31
Figure II.14	Représentation de l'interaction électrons matière.....	32
Figure II.15	Schéma de principe d'un microscope à force atomique.....	33
Figure II.16	Schéma représentant les différents angles de contact.....	34
Figure II.17	L'appareil utilisé pour mesurer l'angle de contact.....	35
Figure II.18	Solution de bleu de méthylène MB.....	35
Figure II.29	Dispositif expérimental du réacteur photochimique.....	36

CHAPITE III

Figure III.1	Spectres DRX des films minces ZnO à différents températures de	39
--------------	--	----

	séchage.....	
Figure III.2	Spectre de transmission et réflexion en fonction de la longueur d'onde des films minces élaborés à base du ZnO pour différente température de séchage.....	41
Figure III.3	La première dérivée de la transmission pour nos couches ZnO.....	42
Figure III.4	Gap optique, la micro-contrainte en fonction de la température de séchage.....	43
Figure III.5	Les images MEB des couches mince ZnO déposées à partir de différents Température se séchage.....	45
Figure III.6	Les images AFM à 2D et 3D des couches minces de ZnO déposées avec différents température de séchage.....	46
Figure III.7	Spectre d'absorption optique du MB en fonction du temps d'irradiation	47
Figure III.8	Taux de dégradation de MB.....	48
Figure III.9	$\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation en fonction de la température de séchage.....	49
Figure III.10	Variation de la constante de vitesse Kapp en fonction de la température de séchage.....	49
Figure III.11	Spectre Raman des couches minces ZnO dopée Ag pour différent concentration.....	51
Figure III.12	Evolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films minces ZnO dopés Ag pour différentes concentration.....	52
Figure III.13	La première dérivée de la transmission des couches minces ZnO dopées Ag.....	53
Figure III.14	Coefficient d'absorption des couches minces ZnO dopé Ag%.....	54
Figure III.15	Le gap optique de couches minces ZnO dopées Ag.....	55
Figure III.16	Angle de contact des couches minces ZnO dopé Ag pour différent concentration.....	57
Figure III.17	Taux de la dégradation du MB en fonction du temps d'irradiation des films minces ZnO dopé Ag.....	58
Figure III.18	$\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation en fonction d'Ag%.....	59
Figure III.19	Variation de la constante de vitesse Kapp en fonction de la de concentration Ag%.....	60

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1

Tableau I.1	Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO.....	3
Tableau I.2	Propriétés optiques et électriques de la structure monocristalline.....	4

CHAPITRE 2

Tableau II.1	Caractéristique de Neodymuim et Argent.....	24
--------------	---	-----------

CHAPITRE 3

Tableau III.1	Paramètres de la microstructure des couches minces de ZnO à différentes températures de séchage.....	40
Tableau III.2	Gap optique et la micro-contrainte pour différentes température de séchage.....	43
Tableau III.3	Indice de réfraction des couches minces ZnO.....	44
Tableau III.4	Les valeurs de la rugosité.....	45
Tableau III.5	L'énergie de Gap.....	53
Tableau III.6	L'épaisseur de couches mince ZnO.....	54
Tableau III.7	Indice de réfraction des couches minces ZnO.....	56
Tableau III.8	La dégradation photocatalytique.....	60

Introduction générale

Le ZnO peut dégrader les polluants organiques grâce au mécanisme photo catalytique. Le matériau lui-même est abondant, peu coûteux et non toxique. En raison de son large bande interdite (3,3 eV), le ZnO peut être activé par irradiation UV. Le ZnO présente une grande énergie de liaison d'excitation de 60 meV à température ambiante avec une bonne électro-optique propriété et stabilité électrochimique élevée.

Plusieurs efforts ont été faits pour améliorer l'activité photo-catalytique du ZnO. Parmi les quels le dopage et le Co-dopage aux ions métalliques dans la structure ZnO. En augmentant la concentration de dopage métallique, le niveau d'énergie changera les propriétés électriques et optiques. Le métal Ag est un matériau approprié pour améliorer l'activité photocatalytique du ZnO. Métal de terres rares (RE), un autre dopant efficace pour la photo dégradation des polluants organiques, récemment le dopage ou le Co-dopage aux terres rares à attirer beaucoup d'attention pour améliorer l'activité photocatalytique.

Les films de ZnO peuvent être élaborés par plusieurs techniques telles que : pulvérisation dépôt chimique en phase vapeur, sol gel et spray pyrolyse

Dans notre travail, des couches minces de ZnO ont été déposées par la technique sol-gel qui est une méthode moins coûteuse, facile à mettre en œuvre, opérante à la température ambiante et ne nécessite pas de gros matériels.

L'objectif visé dans ce travail consiste à étudier l'effet de la température de séchage, la concentration de dopage par Ag et Nd sur les propriétés structurales, optiques et morphologique des films de ZnO, ainsi que la performance photo-catalytique.

Le manuscrit de ce mémoire est organisé en trois chapitres :

Le premier chapitre regroupe l'étude bibliographique mettant en évidence les principales propriétés de l'oxyde de zinc et les techniques classiques utilisées pour le synthétiser en couches minces ainsi que l'application photocatalytique.

Le deuxième chapitre est consacré à la méthode d'élaboration des couches minces ZnO , la description succinte des techniques de caractérisation utilisées tel que :la diffraction des rayons X (DRX) , Raman , la microscopie électronique à balayage (MEB) , le microscope à force Atomique (AFM) et spectrométrie U-visible.

Dans le troisième chapitre, nous discutons les résultats expérimentaux obtenus concernant l'influence des traitements thermiques et l'addition de dopants sur les propriétés physiques et l'activité photo catalytique des couches minces de ZnO.

Nous terminerons le manuscrit par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus dans ce travail.

**Chapitre I : L'oxyde de Zinc, propriétés
et application photo-catalytique**

I.1.Introduction

Ce chapitre est consacré à une description générale de l'oxyde de Zinc ZnO. Dans une première partie, nous nous présentant un état de l'art de leur propriétés, les domaines d'application, ainsi que les techniques de dépôt ces des couches minces.

I.2.Oxyde de Zinc ZnO

L'oxyde de zinc est un poudre blanche appelée Zinc blanc, non soluble dans l'eau à m'état naturel est présenter sous forme Zincite, L'oxyde de Zinc ZnO est un composé semi-conducteur du groupe II-VI faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) avec une conductivité naturelle de type n. Le ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite 3.3eV et une grande énergie de liaison d'excitation 60meV à température ambiante, Les propriétés du ZnO, électrique, optique et magnétique peuvent être modifiées ou améliorées par l'utilisation de ZnO à l'échelle nanométrique

Le ZnO est un matériau respectueux de l'environnement tel que compatible avec les organismes vivants, qui se prêtent bien à une large gamme d'application quotidiennes qui ne laisseront aucun risque pour la santé humaine et les impacts environnementaux, le ZnO a reçu beaucoup d'attention dans la dégradation et la minéralisation complète de polluants dans l'environnement.

I.2.1. Structures cristalline

L'oxyde de Zinc peut cristalliser selon trois formes [1] Figure (I.1) :

- La Structure wurtzite hexagonale, la plus stable thermodynamiquement à température ambiante
- La structure Zinc blende, $F\bar{4}3m$ est obtenue que par croissance sur substrat cubique, est originaire des composés du type ZnS.
- La structure Rocksalt cubique(NaCl), de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ n'est obtenue que sous des pressions hydrostatiques élevées. La transition de phase rocksalt-wurtzite fut observée expérimentalement à 22,9 GPa for AlN, 52,2 GPa pour GaN et 12,1 GPa pour InN.

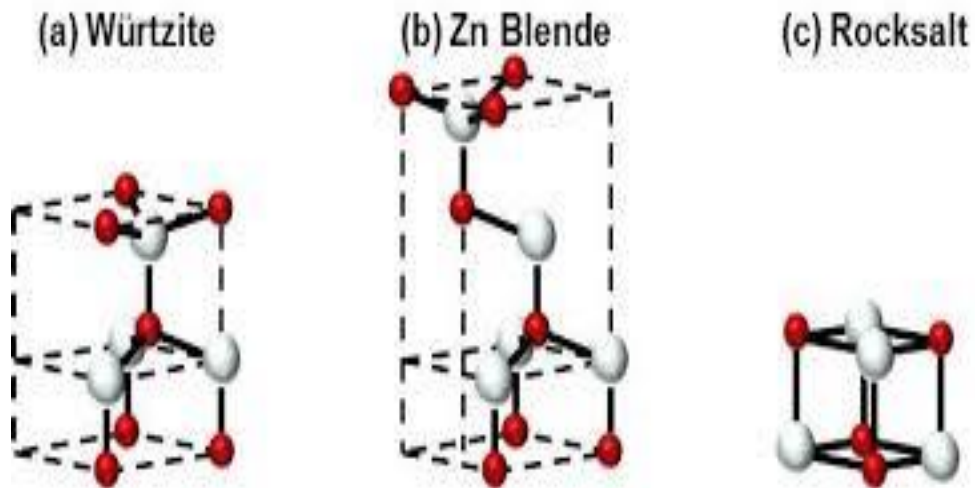


Figure I-1 : Représentation schématique de la structure cristalline du ZnO[1].

La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont $O(0, 0,0)$ $(2/3,1/3,1/2)$ et $Zn : (0, 0,3/8) ; (2/3,1/3,7/8)$. Chaque atome de Zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène et vice versa ce qui donne une coordinance de 4 : 4 La figure I-2 montre la répartition des atomes de Zn et de O pour former la structure cristallographique wurtzite de ZnO.

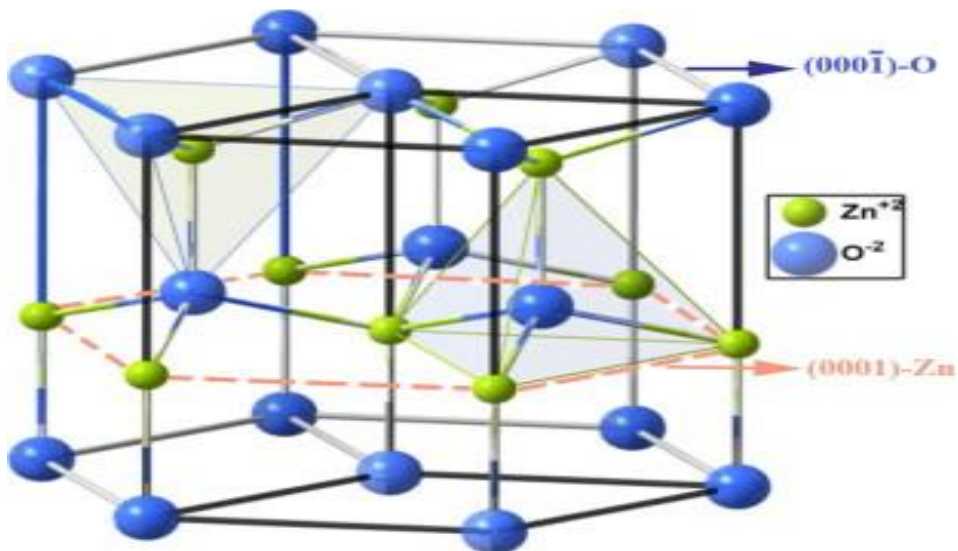


Figure I-2 : Structure cristalline du ZnO (Wurtzite).

On remarque que les ions d'oxygènes O^{2-} sont disposés suivant un réseau hexagonal compact, et les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygènes (Figure. I-2). Cette maille compte donc 12 atomes « 2 sur les sommets, 7 à l'intérieur, 1 sur les bases et 2 sur les arrêts ».

Réseau	Hexagonale Wurtzite	
Paramètres de maille	$a=3.2499\text{Å}$	$c=5.2060\text{Å}$ $c/a=1.6019$
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+}	Suivant l'axe c	$d=1.96\text{Å}$
	Pour les autres Voisins	$d=1.98\text{Å}$
Rayon atomique	$Zn^{2+}= 0.60\text{Å}$	$O^{2-}= 1.38\text{Å}$

Tableau I-1 : Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO.

En réalité, l'atome de Zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0.11Å dans la direction parallèle à l'axe c. D'après les principales caractéristiques structurales d'oxyde de zinc (tableau I.1), on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et de l'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [2], laissant des espaces vides de rayon 0.95Å .

Dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide. Nous avons représenté sur la figure I-3 la projection de la maille de ZnO suivant la direction $[0001]$:

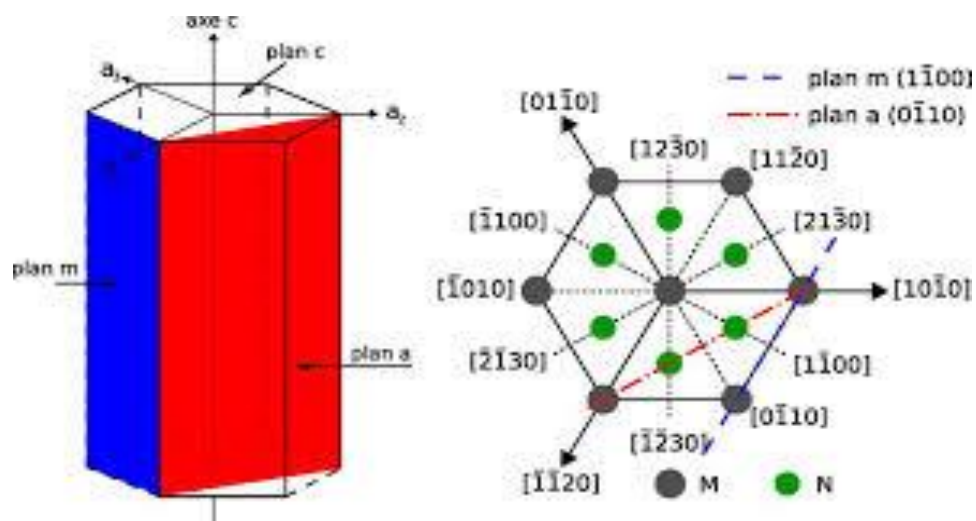


Figure I-3 : Projection de la maille le long de la direction [001]

Le tableau I.2, résume les propriétés optiques et électriques de la structure monocristalline.

Propriétés	Valeurs
Energie de Gap	3.2 - 3.7 eV (Directe)
Masse effective d'électron m^*	0.24-0.30 m_e
Masse effective de trou m_h^*	0.45-0.60 m_e
Mobilité électron Hall à 300K pour n-type (m_e)	200 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$
Mobilité électron Hall à 300K pour p-type (m_e)	5-50 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$
Indice de réfraction	2.008-2.09
Concentration intrinsèque des porteurs n	$< 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Dopage	n-type: $10^{20} \text{ électron cm}^{-3}$ p-type: $10^{19} \text{ holes cm}^{-3}$
Optical transmission, T	85-95 %

Tableau I-2 : propriétés optiques et électriques de la structure monocristalline[2]

I.2.2. Propriétés de luminescence

Les propriétés de luminescence du ZnO peuvent être caractérisées en utilisant la photoluminescence PL. Les spectres PL typiques présentés par ZnO nanostructure se compose de deux régions, qui sont l'émission UV. L'émission UV est attribuée à la recombinaison des excitons (recombinaison de paires d'électron trous ou de bande à bande). L'origine de la bande verte dans la région visible est attribué à divers impuretés et défauts. L'émission visible pourrait être liée à la recombinaison d'électrons avec des lacunes d'oxygène.

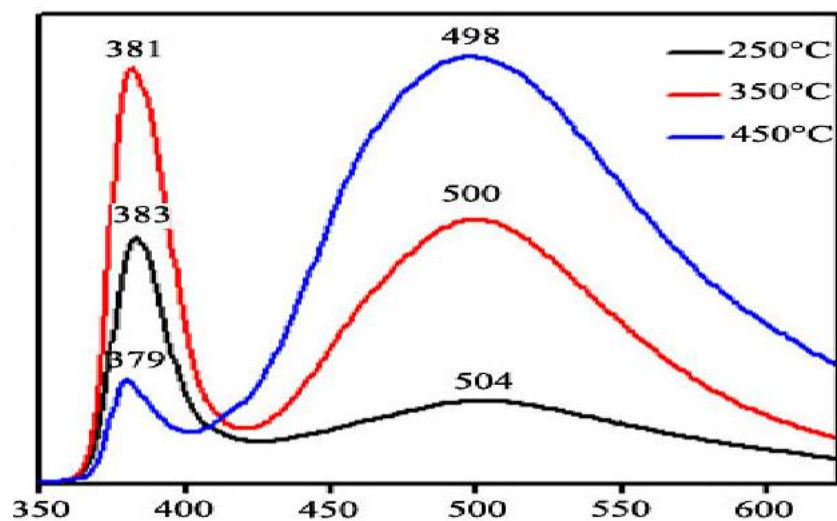


Figure I-4 : spectre PL ZnO à différentes températures de recuit[3]

I.2.3. Propriétés thermiques du ZnO

Les propriétés thermiques du ZnO comprennent le coefficient de dilatation thermique, la conductivité thermique et la chaleur spécifique. Le coefficient de dilatation thermique d'un matériau est la déformation du réseau en fonction de la température, un coefficient de dilatation thermique selon l'axe a de ZnO $\alpha=4.31 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et selon l'axe c $\alpha=2.49 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à 300k[4].

La conductivité thermique est définie comme la capacité d'un matériau à conduire la chaleur. La chaleur spécifique de ZnO à pression constante est mesurée comme $C_p= 40.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [5].

I.2.4. Défauts atomiques et électroniques dans un cristal ZnO

Un cristal idéal où tous les sites normaux sont occupés par les atomes ou les ions appropriés, toutes les positions interstitielles sont vides et tous les électrons de valence remplissent totalement.

Un cristal réel présente toujours des imperfections qui peuvent se former soit au moment de sa croissance soit lors de traitement thermique ou mécanique. Les imperfections que l'on rencontre généralement sont : les défauts atomiques, les défauts électroniques.

Les défauts atomiques que l'on rencontre généralement dans un cristal d'oxydes sont des lacunes d'oxygènes ou d'atomes métalliques, les atomes ou les ions en positions interstitielles. La présence de tels défauts dans un cristal d'oxydes induit des défauts électroniques comme dans le cas de l'apparition des niveaux d'énergies dans la bande interdite du cristal.

I.3.L'oxyde de zinc en couche minces

Une couche mince d'un matériau donné est par définition un empilement d'atomes dont l'épaisseur est fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres ceci entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques.

I.3.1. Propriétés structurales des couches minces de ZnO

La structure des couches minces de ZnO préparées par voie sol gel et colloïdale a révélé qu'elles cristallisent dans le système hexagonal (wurzite) avec une orientation préférentielle suivant l'axe c [6]. Les pics rapportés par la majorité des études appartiennent aux plans : (002), (100), (101), (102), (110), (103), (112).

Lors du dépôt de la couche mince, l'intensité des pics peut être également modulée par le changement de la concentration de la solution [7].

Les propriétés structurales de la couche déposée sont fortement liées à la nature du substrat. 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 que le verre.

I.3.2. Propriétés optiques des couches minces de ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau transparent ayant un indice de réfraction égal à 2 [8]. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4\text{eV}$) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées. Elles vont du proche UV ($\lambda=350\text{nm}$), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de $\lambda=550\text{ nm}$).

I.3.3. Traitement Thermique

L'étape de dépôt et de formation des gels suivie par deux autres opérations Figure I.5

➤ **séchage**

Le séchage est un traitement thermique à basse température pour faire évaporer les solvants piégés dans la structure du gel humide et poursuivre les condensations entre groupes M-OH présents dans le gel. Une fois gélifié, le matériau subit le séchage. A pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant.

➤ **. Recuit**

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage, cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau [9]. Destiner à transformer le gel en un film céramique dense.

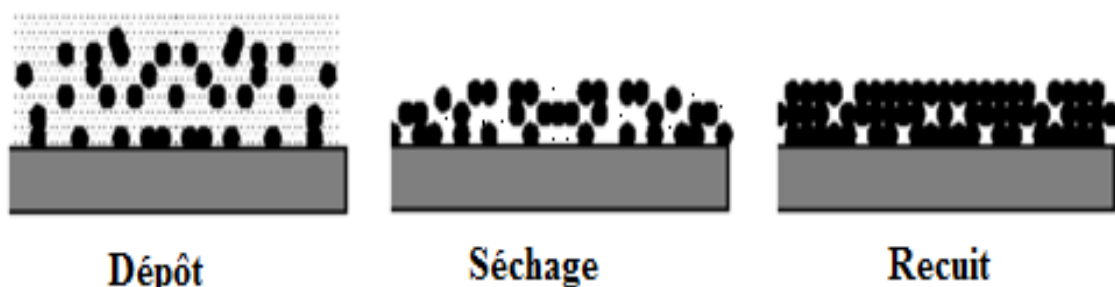


Figure I-5: Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.

I.4. Méthodes de dépôt de ZnO en couches minces par voie sol-gel

A la fin des années 70, les procédés sol gel ont été développés et largement utilisés pour produire des matériaux présentant des propriétés particulières dans le domaine optique, électronique, chimique ou mécanique. Ils peuvent être utilisés dans différents domaines tels que l'élaboration de matériaux hyper poreux, la synthèse du verre, de céramique et de composés hybrides organométalliques.

Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide.

Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants ou par simple évaporation sous pression atmosphérique Le dépôt proprement dit peut-être réalisé de deux manières différentes :

- Le " spin-coating " ou centrifugation (figure I.6) : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [10].
- Le " dip-coating " ou trempé : procédé moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt [11].

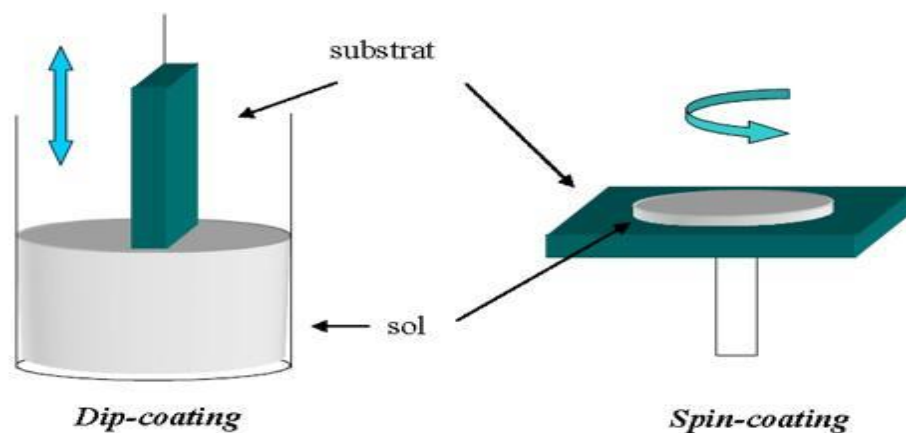


Figure I-6 : Dispositif expérimental de dépôt par dip-coating et par spin-coating

I.5.Applications de l'oxyde de zinc

Les matériaux à base de ZnO sont largement utilisés pour variété d'applications, y compris les fenêtres de cellules solaires, capteur de gaz, électrodes transparentes. Récemment a attiré beaucoup d'attention en tant que semi-conducteur photocatalyseur, sous forme de poudre, nanoparticule, et couches mince ...

I.5.1. Cellules Photovoltaïques

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Dans cette application. L'oxyde de zinc peut servir d'électrode transparente sur la couche supérieure "contact" pour permettre le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière. Ainsi qu'intégration de ZnO comme semi-conducteur de type n dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière.

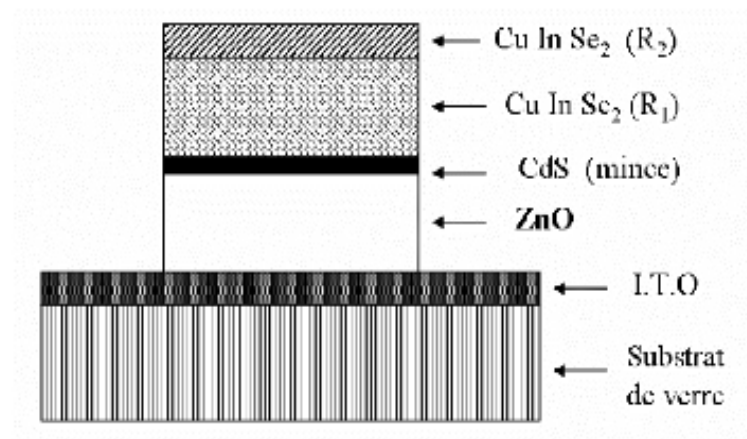


Figure I-7 : La structure de base d'une cellule solaire

I.5.2. Capteur de gaz

Le détecteur de gaz est un dispositif qui transforme le changement de l'une de ses propriétés physico-chimiques en un signal utile et exploitable lorsqu'il est placé dans un environnement gazeux. Il existe plusieurs types de capteurs de gaz qui sont classés selon leur principe de détection.

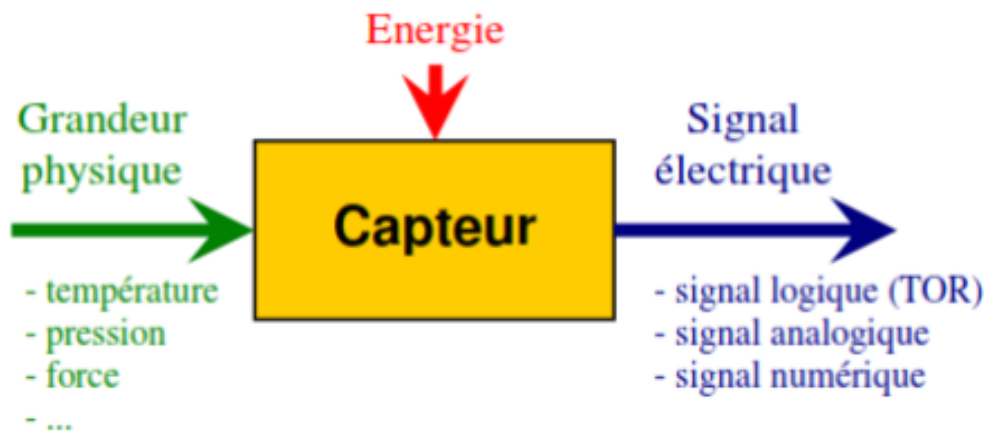


Figure I-8 : Principe d'un capteur de gaz.

I. 5.3. Diodes électroluminescentes

Les diodes électroluminescentes sont composées de jonctions p-n. Ce dispositif est obtenu après mise en contact d'un semi-conducteur de type-n avec un semi-conducteur de type-p, l'oxyde de zinc trouve également sa place dans la réalisation de diode électroluminescente émettant en particulier dans le bleu. L'oxyde de Zinc a quelques avantages par rapport au GaN. On peut citer par exemple sa grande énergie de liaison de l'exciton (60meV contre 21meV pour le GaN), lui conférant potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante (figure I.11)

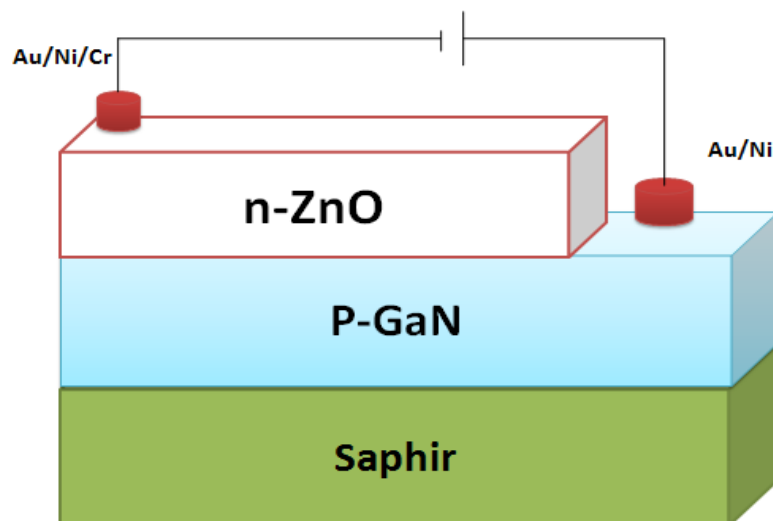


Figure I-9 : Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO

I.6. La photo-catalyse

La photo-catalyse est définie comme la réaction chimique induit par l'absorption de photon par un matériau solide

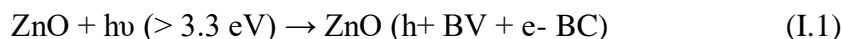
La photo-catalyse s'impose désormais comme une technique innovante pour le traitement de la pollution gazeuse des ambiances intérieures, et notamment l'élimination des odeurs. La photo-catalyse est une technologie d'oxydation avancée émergente.

I.6.1. mécanisme de la photo-catalyse

La photo-catalyse consiste à irradier un semi-conducteur, à l'aide d'un rayonnement ultraviolet (UV) produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe UV.

Electro-chimiquement parlant, la méthode repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur. On peut, de manière succincte, schématiser le processus en quatre étapes successives

- a) **Production de paires électron / trou** : Le processus photocatalytique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par des photons de toutes longueurs d'onde de la région des UV ($\lambda < 380$ nm). Ainsi s'il est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron du semi-conducteur peut passer de la bande de valence (BV) à une orbitale vacante de la bande de conduction (BC). Il y a alors création d'un site d'oxydation (trou h^+) au niveau de la bande de valence, et d'un site de réduction (un électron e^-) dans la bande de conduction.

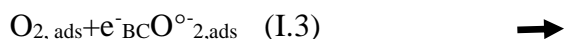


- b) **Séparation des électrons et des trous** : la durée de vie des paires (e^-/h^+) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur (I.2), une réaction de recombinaison trou/électron très rapide a lieu. Pour que l'oxydation photo-catalytique soit efficace

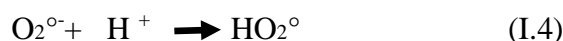


c) **Réactions d'oxydation et de réduction** : les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution.

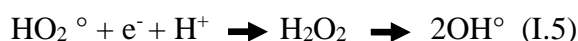
D'un côté, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé pour former des radicaux superoxydes [12]



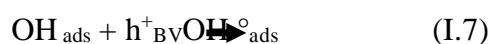
En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut mener à la formation d'un radical hydroperoxyde puis de peroxyde d'hydrogène décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations



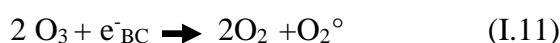
Et



D'autre part, les trous h^+ réagissent avec certaines espèces susceptibles de donner des électrons, Ainsi, ils forment des radicaux hydroxyles et R° en oxydant ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur :



d) **Dégradation des molécules organiques** : à leur tour, les radicaux générés (OH° , O_2° , R°) sont très oxydants et peuvent décomposer (polluants réfractaires, pesticides, herbicides, colorants, etc.) adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser. Les produits finaux de ce mécanisme sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone



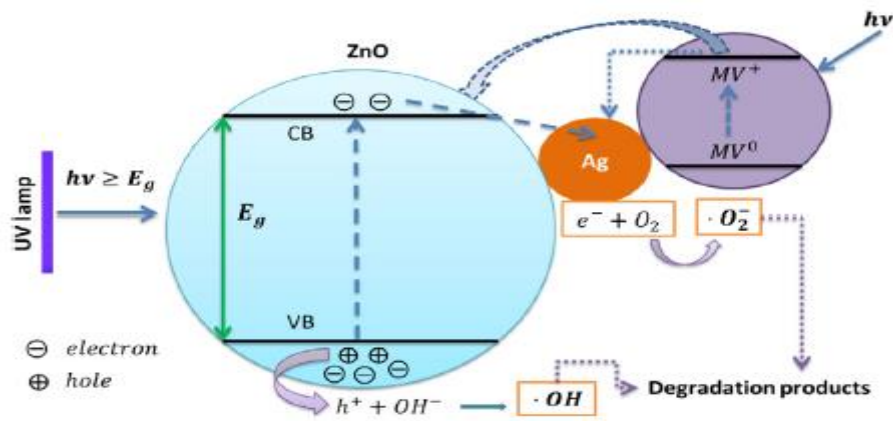


Figure I-10 : Représentation schématique du mécanisme de dégradation photo-catalytique[13]

I.7. Paramètres influençant l'activité catalytique

Plusieurs facteurs influencent la cinétique de la photo-catalyse sont cités dans l'organigramme ci-dessous

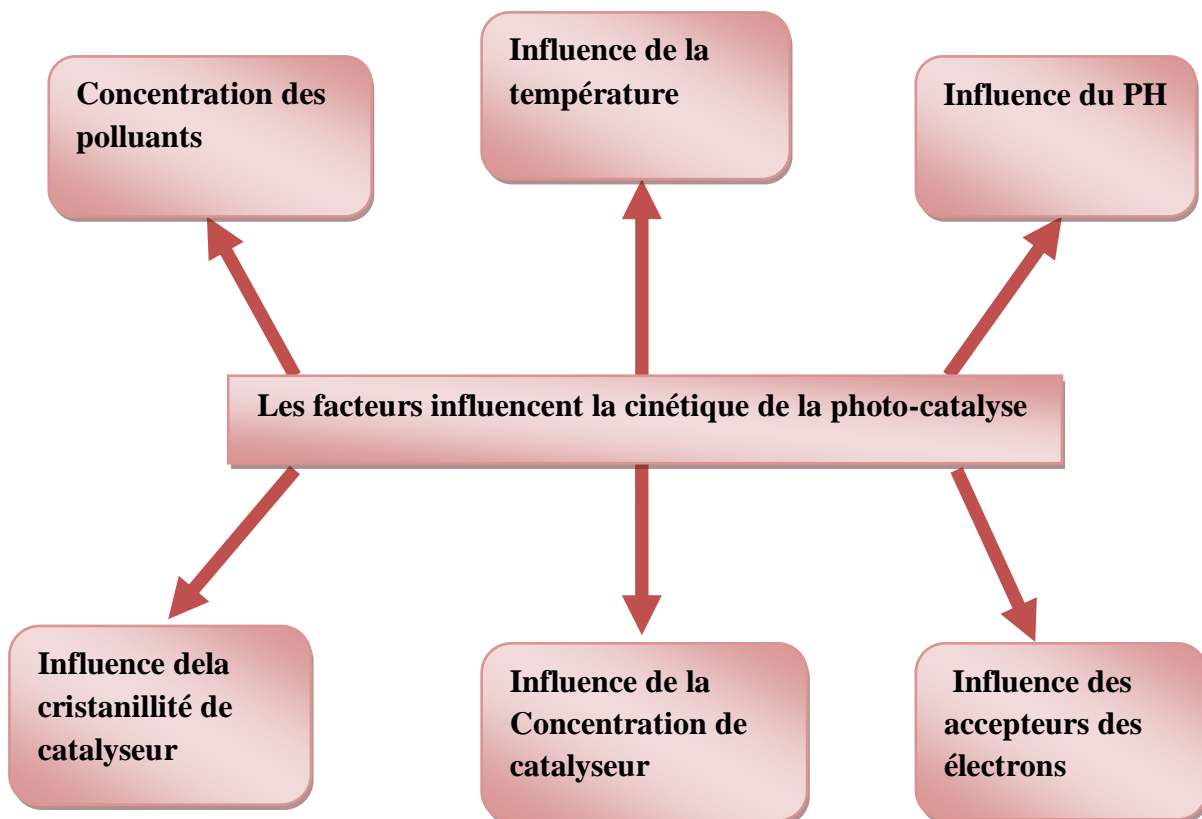


Figure I-11 : L'ensemble des paramètres influencent l'activité photo-catalytique

I.8. Les efforts pour améliorer le rendement photo- catalytique

A fin d'étude l'utilisation du ZnO les chercheurs ont des efforts pour améliorer son efficacité catalytique l'un des principaux problèmes affectant la désactivation du ZnO est la forte tendance des paires électrons trous à se recombiner, il s'agit donc un défi à assurer la séparation effective des paires électrons trous. Les chercheurs ont trouvé que le dopage avec certains métaux est une bonne stratégie pour surmonter ce problème

I.8.1. Système semi-conducteur /dopant

La séparation des charges entre les électrons et les trous peut être également réalisée par le dopage qui conduit généralement à une bonne efficacité pour améliorer le rendement catalytique

- Les dopants piègent et transfèrent les électrons photo-excités, réduisant ainsi la recombinaison électrons-trous[14]
- Les porteurs de charge photo-générés peuvent être séparés efficacement et améliorer l'activité photo-catalytique
- La formation de radicaux actifs peut améliorer la recombinaison, car les porteurs de charges seraient générés très près de la surface des particules. Ainsi, la recombinaison devient plus rapide[15].
- La charge attribuée à l'alignement des niveaux de Fermi du dopant et du semi-conducteur, qui fait que les électrons vont vers le dopant ce qui permet de séparer les paires électrons-trous [16]

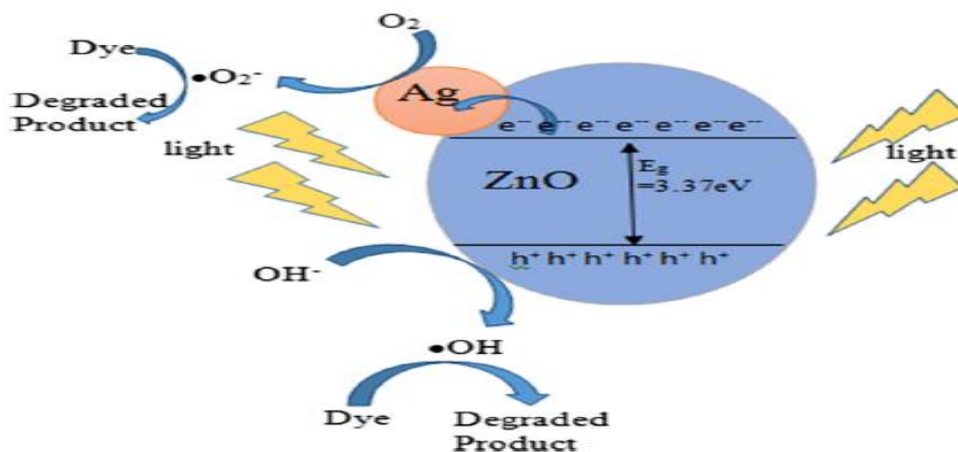


Figure I-12 : Mécanisme de dégradation par système dopants-ZnO[17]

I.8.2. Le Co-dopage

Le Co-dopage présente le système le plus efficace par rapport le système ZnO dopant pour améliorer le rendement photo-catalytique le mécanisme illustré dans la Figure I.15

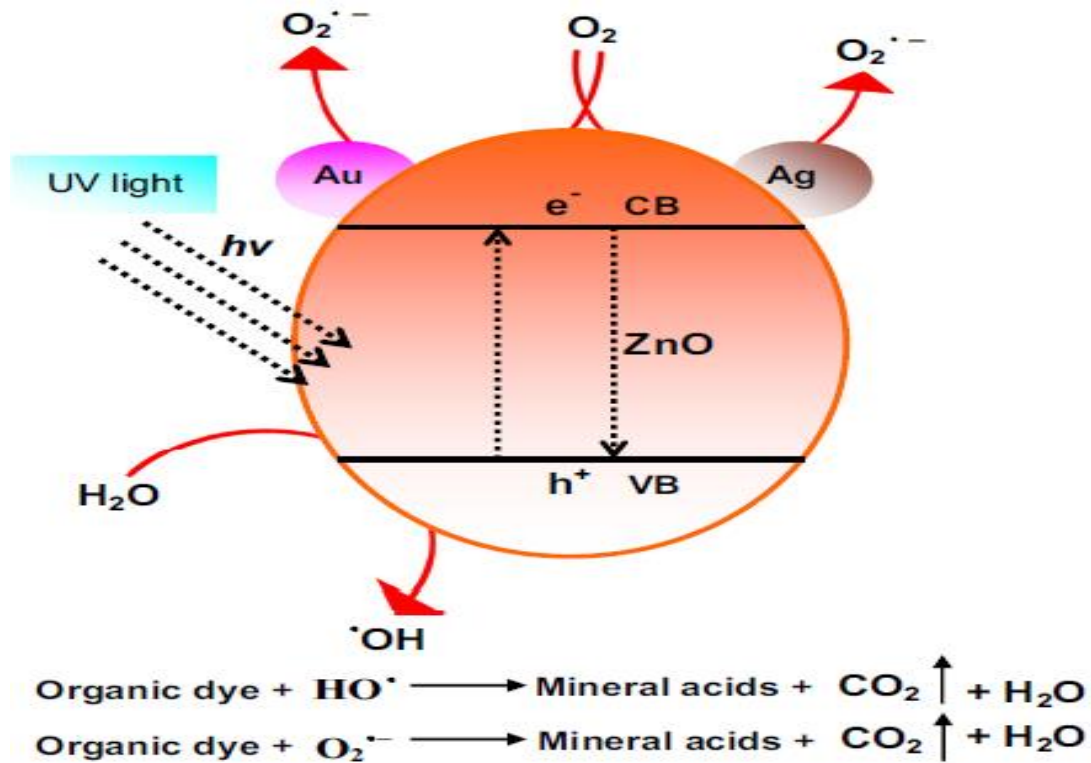


Figure I-13 : Mécanisme de dégradation par système Co-dopants-ZnO.[18]

- La coexistence de Co-dopants capture les électrons et des trous photo-induit de la bande de conduction et la bande de valence de ZnO simultanément ce qui restreint considérablement la recombinaison des taux de charges et amélioration l'activité photo-catalytique [19]
- Les électrons piégés par les co-dopants pour produire un grand nombre des radicaux su- peroxydes O_2^- en même temps les trous de ZnO réagissent avec l'eau pour produire un radical hydroxyde hautement réactif

I.8.3. Système semi-conducteur /semi-conducteur

Les électrons photo générés de la bande de conduction de ZnO sera transférés à la bande de conduction de semi-conducteur, tandis que les électrons photo générés de semi-conducteur resteront dans sa bande de conduction, par contre les trous photo-générés sera transférés dans la bande de conduction De ZnO ce qui fait la séparation des charges est plus efficace ainsi l'amélioration la performance photo-catalytique[19]



Figure I-14 : Mécanisme de dégradation semi-conducteur, semi-conducteur[20]

I.9. Conclusion

L'étude bibliographique menée sur l'oxyde de zinc (ZnO) a permis de donner une présentation de ses propriétés structurales, et optiques et traitement thermique. Ces propriétés font de lui un sérieux candidat pour plusieurs applications soit dans sa forme poudre ou en couches minces. Nous avons cité quelques méthodes de dépôt pour les couches minces du ZnO, une recherche sur l'intérêt technologique de ZnO, en fin de ce chapitre nous avons présentés la photo-catalyse ainsi son mécanisme

Bibliographie

- [1] B. Eydox, Etude théorique de la réactivité de la reconstruction (2X2) de l'AIN (0001), in, 2017.
- [2] K.M. Lee, C.W. Lai, K.S. Ngai, J.C. Juan, Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review, *Water research*, 88 (2016) 428-448.
- [3] R. Sakthivel, A.S. Ganesh, A. Geetha, B. Anandh, R. Kannusamy, K. Tamilselvan, Effect of post annealing on antibacterial activity of ZnO thin films prepared by modified silar technique, *Oriental Journal of Chemistry*, 33 (2017) 355-362.
- [4] L. Koudelka, P. Mosner, Borophosphate glasses of the ZnO–B₂O₃–P₂O₅ system, *Materials Letters*, 42 (2000) 194-199.
- [5] T. Olorunyolemi, A. Birnboim, Y. Carmel, O.C. Wilson Jr, I.K. Lloyd, S. Smith, R. Campbell, Thermal conductivity of zinc oxide: from green to sintered state, *Journal of the American Ceramic Society*, 85 (2002) 1249-1253.
- [6] B. Hannane, Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi conducteurs, in, thèse magister, Constantine, 2007.
- [7] C. Amutha, A. Dhanalakshmi, B. Lawrence, K. Kulathuraan, V. Ramadas, B. Natarajan, Influence of concentration on structural and optical characteristics of nanocrystalline ZnO thin films synthesized by sol-gel dip coating method, *Progress in Nanotechnology and Nanomaterials*, 3 (2014) 13-18.
- [8] A.B. Djurišić, Y.H. Leung, Optical properties of ZnO nanostructures, *small*, 2 (2006) 944-961.
- [9] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic press, 2013.
- [10] A. Tabet, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray, in, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [11] S. Benramache, B. Benhaoua, F. Chabane, A. Guettaf, A comparative study on the nanocrystalline ZnO thin films prepared by ultrasonic spray and sol-gel method, *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 124 (2013) 3221-3224.
- [12] A. Riaz, A. Ashraf, H. Taimoor, S. Javed, M.A. Akram, M. Islam, M. Mujahid, I. Ahmad, K. Saeed, Photocatalytic and photostability behavior of Ag-and/or Al-Doped ZnO films in methylene blue and rhodamine B under UV-C irradiation, *Coatings*, 9 (2019) 202.

- [13] S. Hosseini, I.A. Sarsari, P. Kameli, H. Salamati, Effect of Ag doping on structural, optical, and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 640 (2015) 408-415.
- [14] X. Zhang, Y. Wang, F. Hou, H. Li, Y. Yang, X. Zhang, Y. Yang, Y. Wang, Effects of Ag loading on structural and photocatalytic properties of flower-like ZnO microspheres, *Applied Surface Science*, 391 (2017) 476-483.
- [15] Ö.A. Yıldırım, H.E. Unalan, C. Durucan, Highly efficient room temperature synthesis of silver-doped zinc oxide (ZnO: Ag) nanoparticles: structural, optical, and photocatalytic properties, *Journal of the American Ceramic Society*, 96 (2013) 766-773.
- [16] H. Wang, S. Baek, J. Lee, S. Lim, High photocatalytic activity of silver-loaded ZnO-SnO₂ coupled catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 146 (2009) 355-361.
- [17] S. Kumar, V. Singh, A. Tanwar, Structural, morphological, optical and photocatalytic properties of Ag-doped ZnO nanoparticles, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27 (2016) 2166-2173.
- [18] A. Senthilraja, B. Subash, B. Krishnakumar, D. Rajamanickam, M. Swaminathan, M. Shanthi, Synthesis, characterization and catalytic activity of co-doped Ag–Au–ZnO for MB dye degradation under UV-A light, *Materials science in semiconductor processing*, 22 (2014) 83-91.
- [19] S. Chen, W. Zhao, W. Liu, S. Zhang, Preparation, characterization and activity evaluation of p–n junction photocatalyst p-ZnO/n-TiO₂, *Applied Surface Science*, 255 (2008) 2478-2484.
- [20] H. Derikvandi, A. Nezamzadeh-Ejhi, A comprehensive study on electrochemical and photocatalytic activity of SnO₂-ZnO/clinoptilolite nanoparticles, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 426 (2017) 158-169.

**Chapitre II : Procédure expérimentale
et techniques de caractérisation**

.II.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des méthodes d'élaboration des couches mince d'oxyde de Zinc ZnO dopées, non dopées et Co-dopées par la voie chimique sol gel associé à la technique trempage tirage (dip - coating). Ainsi que les techniques de caractérisation pour étudier les différentes propriétés des couches minces obtenues et leur application photo-catalytique.

II.2 Préparation de la solution et dépôt

Le dépôt des couches minces d'oxydes de Zinc par voie sol gel avec la méthode trempage tirage comporte plusieurs étapes :

1. Nettoyage des substrats (verre)
2. Préparation chimique de la solution pour obtenir le liquide (Sol)
3. Dépôt des couches minces (déposition de solution sur le substrat)
4. Traitement thermique (séchage et recuit) des films minces

II.2.1. Nettoyage du substrat

Le nettoyage des substrats de verre avant le dépôt est nécessaire pour enlever les différents contaminants recouvrant la surface du substrat, afin d'obtenir des bons résultats d'adhérence, une uniformité de la couche déposée sur le substrat.

1. Premièrement les substrats ont été lavés avec un détergent, ensuite rincés à l'eau distillé.
2. La deuxième étape consiste à les nettoyer dans un bain à ultra-son d'acétone pendant 15 min et rincer au méthanol.
3. Finalement ils sont séchés sous air comprimé sec.



Figure II-1 : Un bain ultra-son

II.2.2. Préparation de la solution

Pour la préparation de la solution l'acétate de Zinc ($Zn [OOCCH_3]_2 \cdot 2H_2O$) l'éthanol (C_2H_5OH) et diéthanolamine ($HN(CH_2CH_2OH)_2$) comme un matériaux de départ solvant et stabilisateur respectivement, Figure II.2



Figure II-2 : Produits chimiques

- l'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a été dissous dans l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) à température ambiante pendant 30min.
- par la suite DEA ($\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$) a été ajoutée goutte à goutte dans la solution sous agitation pendant 1 h à 60°C .
- enfin, une solution transparente et homogène est obtenue.

Les solutions du ZnO dopées par l'argent Ag et Neodymium Nd, Co-dopées (Nd +Ag) sont préparées par le même mode opératoire que celui de la solution non dopées, **Figures II.3**.

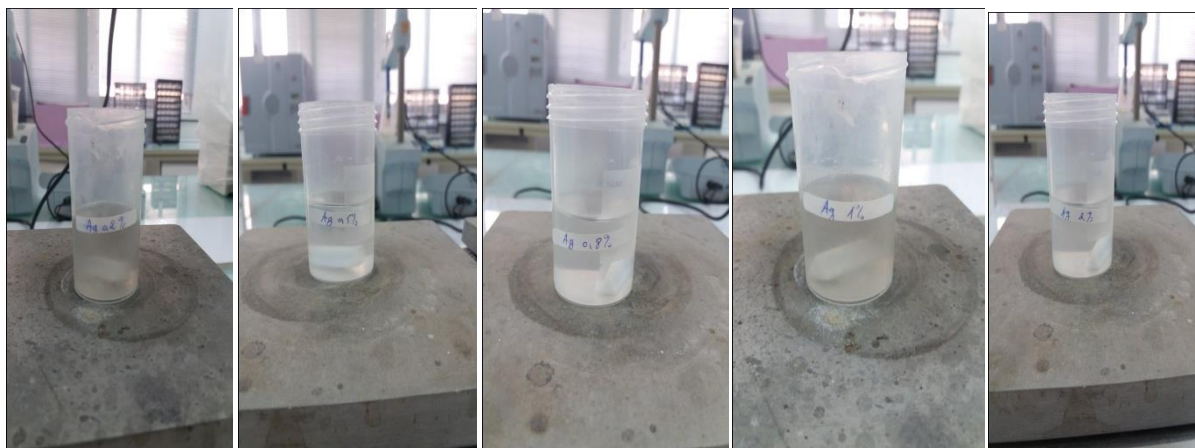


Figure II-3 : Solutions à différentes concentrations d'Ag (0.2%, 0.5%, 0.8%, 1% et 2%)

L'introduction des nanoparticules de Nd et Ag **Figure (II.4)** se fait par Neodymium III nitrate hexahydraté ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et nitrate d'argent (AgNO_3).



Figure II-4 : Les produits chimiques , source du dopant.

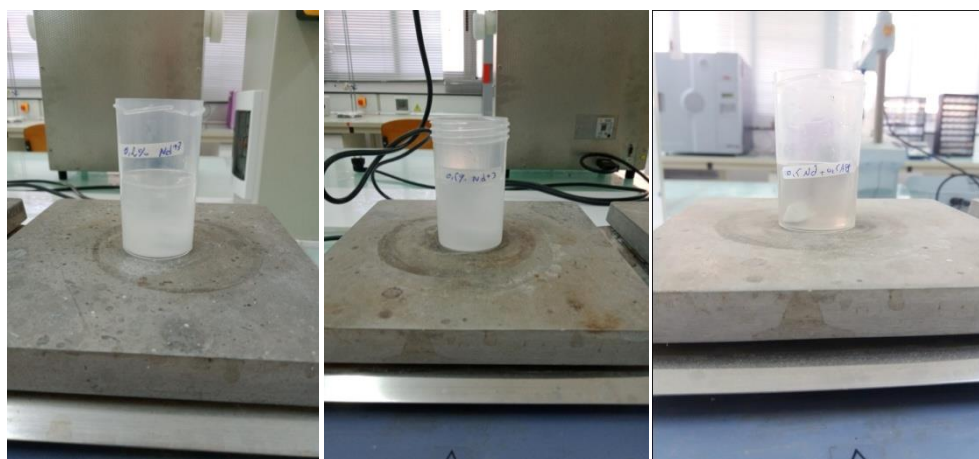


Figure II-5 : Solutions dopées Nd (0.2% et 0.5%), Co-dopées (Nd+Ag)

Le dépôt des couches minces se fait après 24 heures de vieillissement de la solution. Le tableau II.1 résume quelques propriétés de Néodymium et l'argent.

Nom	Néodymium	Argent
Symbole	Nd	Ag
Numéro atomique	60	47
Groupe	Terres rares	11
Famille d'éléments	Lanthanide	Métal de transition
Configuration électronique	[Xe] 6s ² 4f ⁴	[Kr] 5s ¹ 4d ¹⁰
Electron par niveau d'énergie	2, 8, 18, 22, 8, 2	2, 8,18,18,1
Masse atomique	144,242 ±0.003 u ¹	107,8682±0.0002u ¹
Rayon atomique	185 pm (206 pm)	160pm (165pm)
Rayon de covalence	201± 6pm ²	145±5 pm ²
Etat(s) d'oxydation	3	±1

Tableau II-1 : Caractéristique de Neodymuim et Argent.

II.2.3. Réalisation du dépôt

Après nettoyage, les substrats sont soigneusement disposés dans la solution qui est contenue dans un récipient (bêcher) et les retirés à vitesse constante, le liquide va s'écouler sur les substrats. Finalement le substrat est recouvert d'une couche uniforme. Avec la répétitions de l'opération trempage-tirage plusieurs fois on obtient une couche relativement épaisse. Les paramètres du dépôt optimisé sont :

- La vitesse de trempage/tirage est 2 mms⁻¹
- Nombre trempage-tirage 5 fois (5 couches).
- Le temps d'immersion de substrat dans la solution est 30s.

La figure ci-dessous résume les différentes étapes du dip-coating ainsi que l'appareil utilisé.

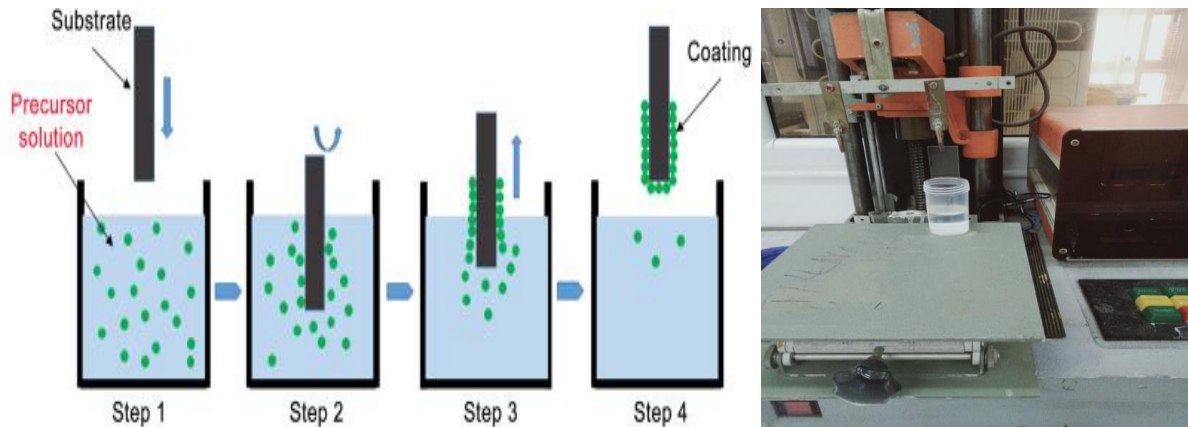


Figure II-6 : Etapes du dépôt par la technique trempage-tirage

II.2.4. Traitement thermiques

Le dépôt d'une couche mince par la méthode dip-coating nécessite un traitement thermique

- Séchage après chaque dépôt
- Le recuit après la déposition de 5 couches

Pour notre travail nous avons étudié l'influence de la température de séchage sur des couches minces ZnO. La température de séchage varie de 200°C, 300°C et 400°C pendant 10 min. La température de recuit égale à 450 °C pendant 1h.

La figure II.4 représente nos échantillons après le traitement thermique (séchage et recuit)

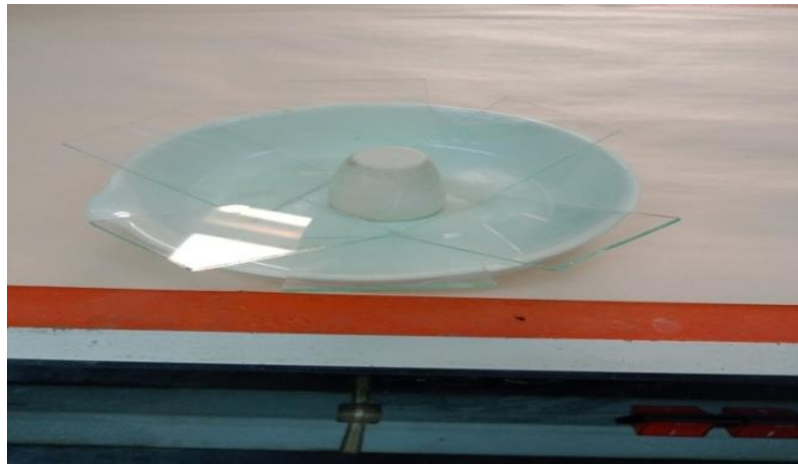


Figure II-7 : Les substrats après le traitement thermique (séchage, recuit)

Le dépôt des couches ZnO a été réalisé au sein de l'unité de recherche matériaux, procédés et environnement (URMPE) M'hamed Bougara boumerdes.

L'organigramme ci-dessous résume les différentes étapes de réalisation de couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) Figure II .8

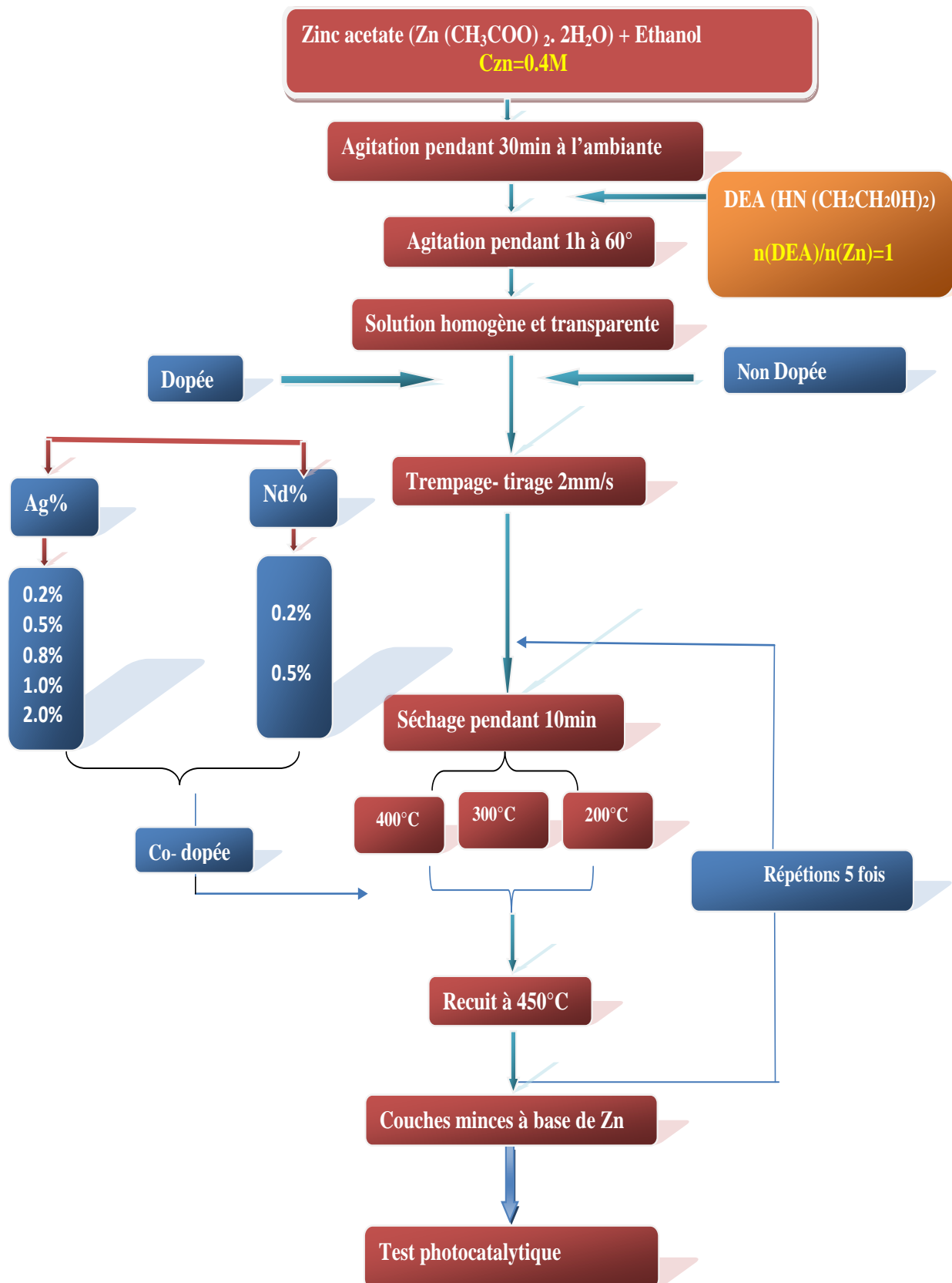


Figure II-8: Différentes étapes de réalisation des couches minces d'oxyde de Zinc.

II.3 Techniques de caractérisations

Les couches déposées sont caractérisés par des méthodes variées comme : spectroscopie Raman, diffraction des rayons X pour l'étude structurale ,spectroscopie UV -Visible pour l'étude des propriétés optiques, microscope électrique à balayage (MEB) pour l'observation de la microstructures ,et microscope a force atomique (AFM) pour étudier la morphologie de nos couches, et mesure de l'angle de contact.

II.3.1 Spectrométrie Raman

La spectroscopie Raman a été découverte en 1928 par les deux physiciens Raman et Krishna. C'est une technique d'analyse largement employée pour étudier les modes de vibration du réseau cristallin.

La spectroscopie Raman est basée sur le phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 , une partie de la lumière est absorbée alors que l'autre partie est diffusée. Si la diffusion a lieu avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique (ou Rayleigh) ; par contre si elle s'effectue avec une fréquence différente c'est la diffusion Raman. Lorsque $\nu_{\text{diff}} < \nu_0$, la diffusion est dite Raman Stokes et dans le cas où $\nu_{\text{diff}} > \nu_0$ on a la diffusion Raman anti Stokes d'intensité beaucoup plus faible figure II.9

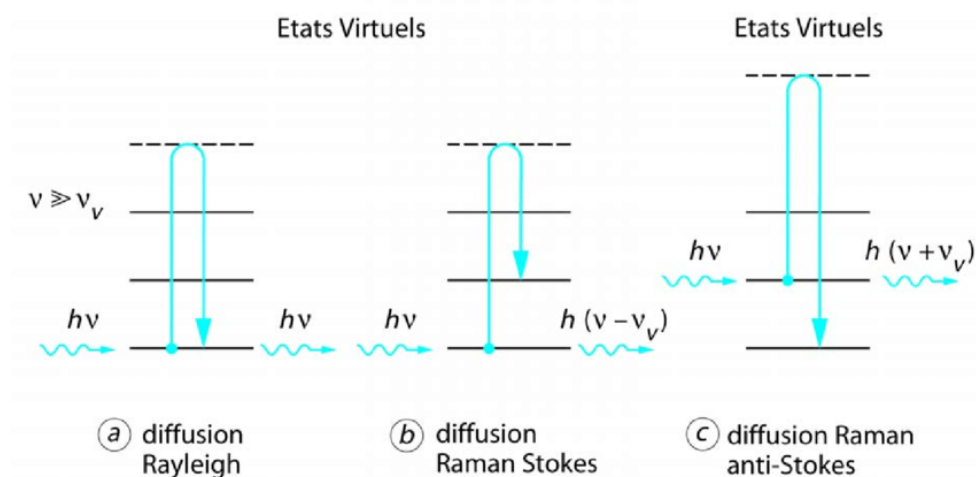


Figure II-9 : schéma de principe de la diffusion Raman.

Les spectres Raman de nos couches de ZnO ont été réalisés au centre de développement des technologies avancées CDTA. Le Raman Co focal a été réalisé en utilisant le système LabRAM HR Evolution (HoribaJobin-Yvon) avec une résolution spectrale de 2 cm, qui a été utilisé pour la collecte de spectres ponctuels. Les paramètres du système étaient les mêmes, l'exception des temps d'acquisition

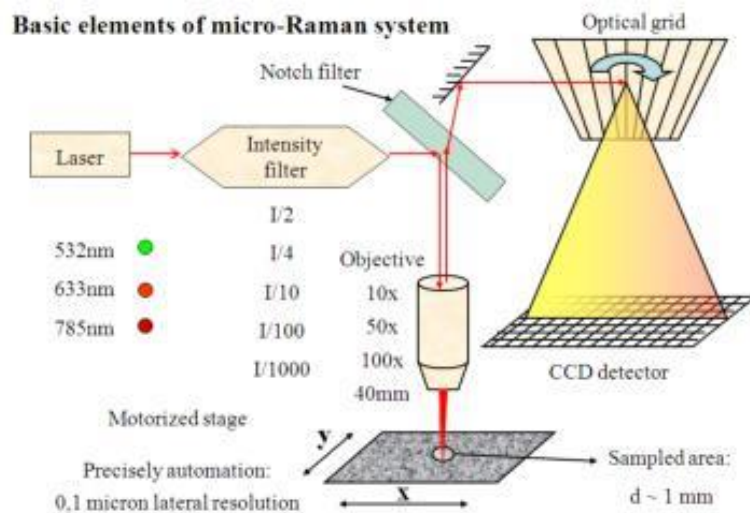


Figure II-10 : Les éléments de base du micro-Raman

II.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallines présentes dans les matériaux analysés, de mesurer les paramètres de mailles et la taille des cristallites, elle permet aussi d'examiner l'état des contraintes des couches.

Son principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié comme le montre dans la figure II.11. La diffraction se fait suivant la loi de Bragg lorsqu'il existe une organisation des atomes dans le solide suivant des plans cristallins :

$$2d_{hkl}\sin\Theta = n\lambda \text{ (eq.1)}$$

d : Distance interarticulaire

Θ : Angle d'incidence des rayons X

n ; Ordre de la réflexion

λ : Longueur d'onde incidente.

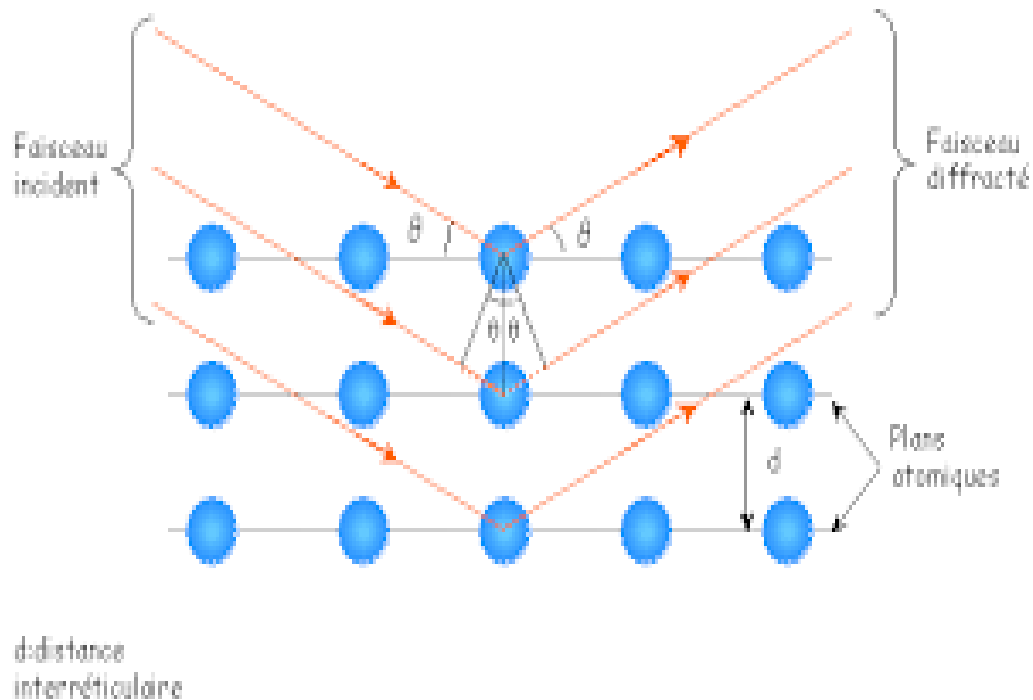


Figure II-11 : Principe de la diffraction des rayons X

Les spectres DRX de nos couches ZnO ont été réalisés à l'université de Constantine 1.

II.3.3. Spectroscopie UV-Visible

Les techniques spectroscopiques reposent sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, domaine qualifié d'UV-Visible dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.12.

Le dispositif utilisé est un spectromètre à double faisceau pouvant travailler selon deux types de configuration, en mode transmission ou réflexion diffuse. La transmission T (ou transmittance) représente la fraction du rayonnement incident qui est transmise par un échantillon d'épaisseur e suivant la loi de Lambert-Beer :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{eq.2})$$

I_0 : l'intensité lumineuse incidente

I : l'intensité lumineuse transmise

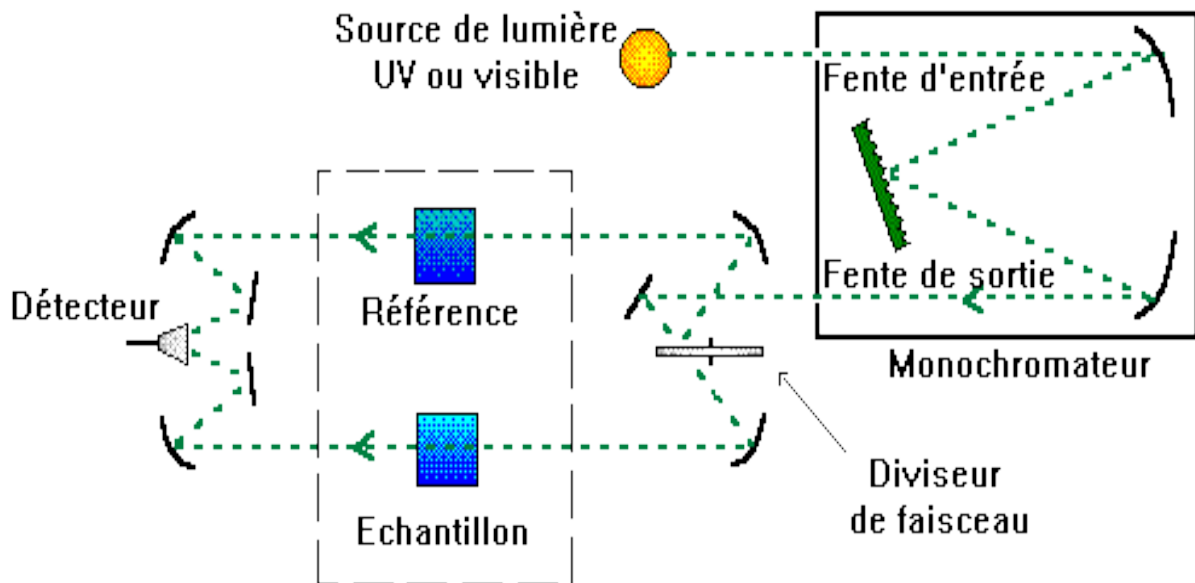


Figure II-12 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

Dans ce travail nous avons utilisée deux spectrométries Shimadzu UV-3600 pour la détermination de la transmission, la réflexion au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE), et UV-visible (OPTIZEN) université M'hamed bougara boumerdes.

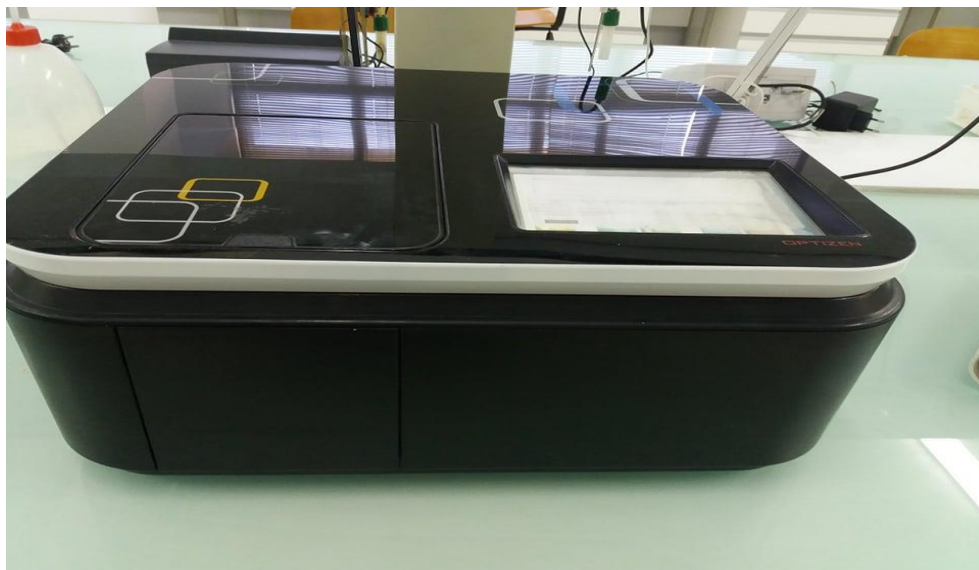


Figure II-13 : la spectroscopie UV-visible (OPTIZEN)

II.3.4 Microscopie électrique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique à haute résolution, non destructive pour permettre la visualisation l'image d'une surface de l'échantillon à analyser à l'échelle micrométrique ou nanométrique.

Le microscope électronique à balayage utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. La synchronisation du balayage du faisceau avec le signal reçu par le détecteur permet d'obtenir une image sur un écran.

La figure ci-contre illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

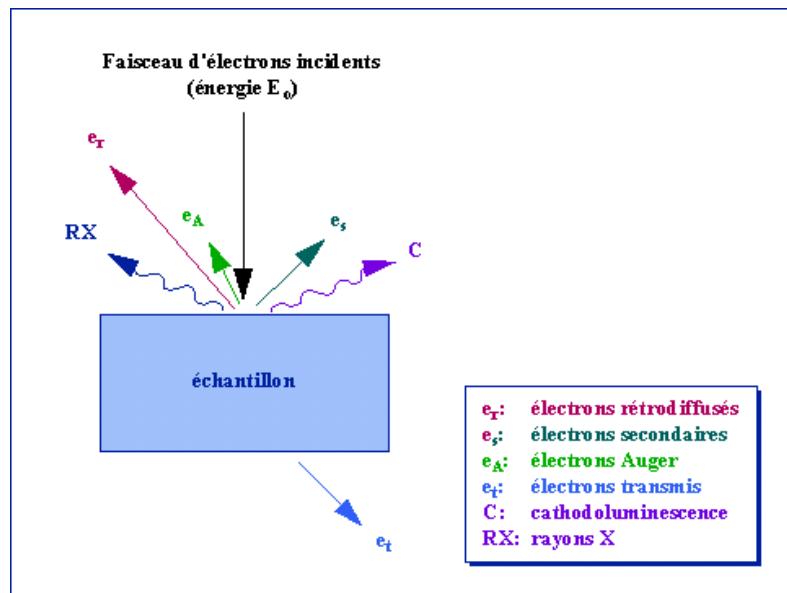


Figure II-14 : Représentation de l'interaction électrons matière.

- Les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires émis par l'échantillon sont récupérés par des détecteurs spécifiques et permettent l'obtention d'une image de la surface de l'échantillon
- Les électrons secondaires donnent principalement des informations sur la morphologie
- Les électrons rétrodiffusés permettent d'obtenir un contraste chimique de l'échantillon.
- La collecte des photons X permet de compléter la partie imagerie par des analyses chimiques

Dans notre travail nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type Jeol JSM-7100F équipé a spectromètre de dispersion d'énergie de rayons X (EDX : Energy Dispersive X) à l'unité de recherche sciences des matériaux et application de l'université Mentouri , Constantine 1.

II. 3.5 Microscope à force atomique (AFM)

La topographie et la rugosité de la surface sont caractérisées par le microscope à force atomique. Dont le principe repose sur les mesures de l'interaction existante entre les atomes présente à l'extrémité d'un point très fine et ceux de la surface de l'échantillon. Le signal recul par les photodiodes permet de retranscrire une image topologique de la zone analysé figure II.15

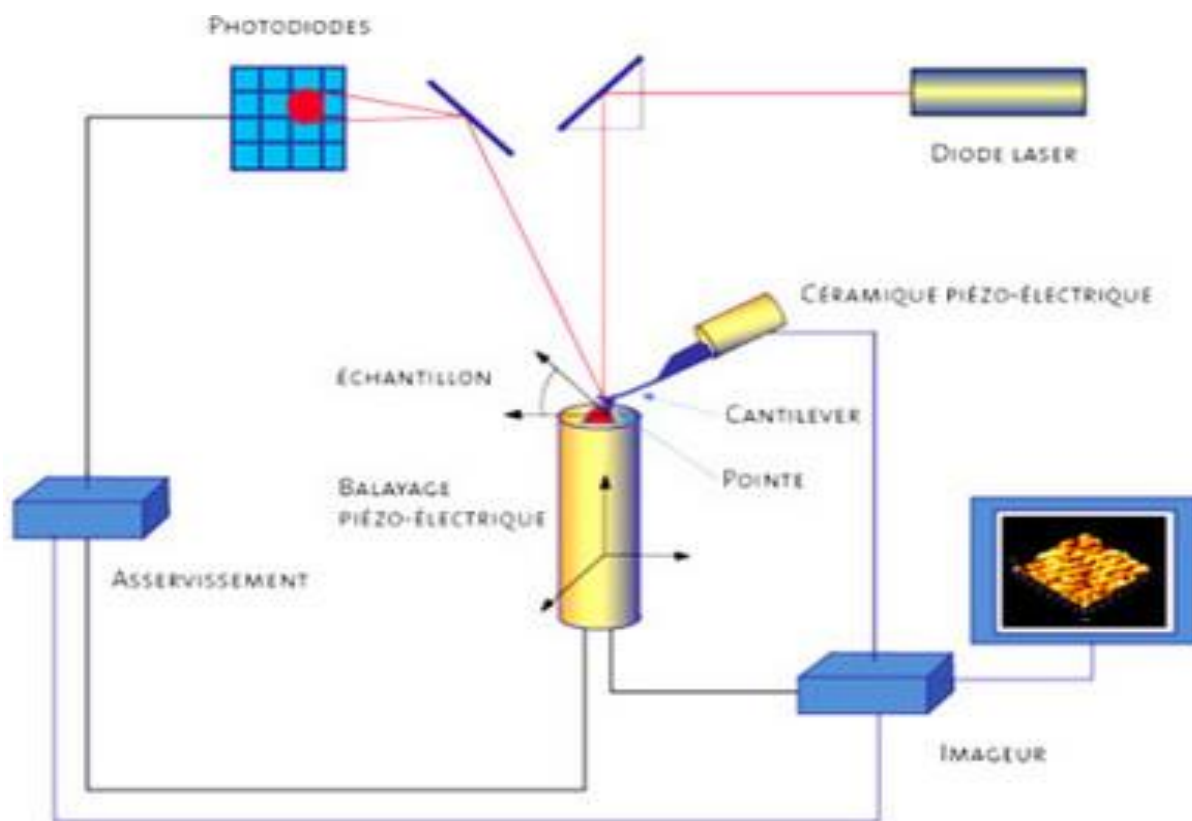


Figure II-15 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique.

Nos échantillons ont été caractérisés en mode contact par microscope de type MEP-3D université Constantine 1.

II.3.6. Angle de contact

L'angle que forme une goutte de liquide à s'étaler sur une surface solide, cette méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat. La mesure de l'angle de contact informe sur l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité.

- ✓ Pour $\theta=0^\circ$ on dit que le liquide **mouille parfaitement** le solide.
- ✓ pour une lentille avec $\theta < 90^\circ$, le liquide mouille **partiellement** le solide
- ✓ Pour une lentille avec $\theta > 90^\circ$, le liquide **ne mouille pas** le solide

La mesure de l'angle de contact permet de déduire le caractère **hydrophile** ou **hydrophobe** de l'échantillon **Figure II.16**

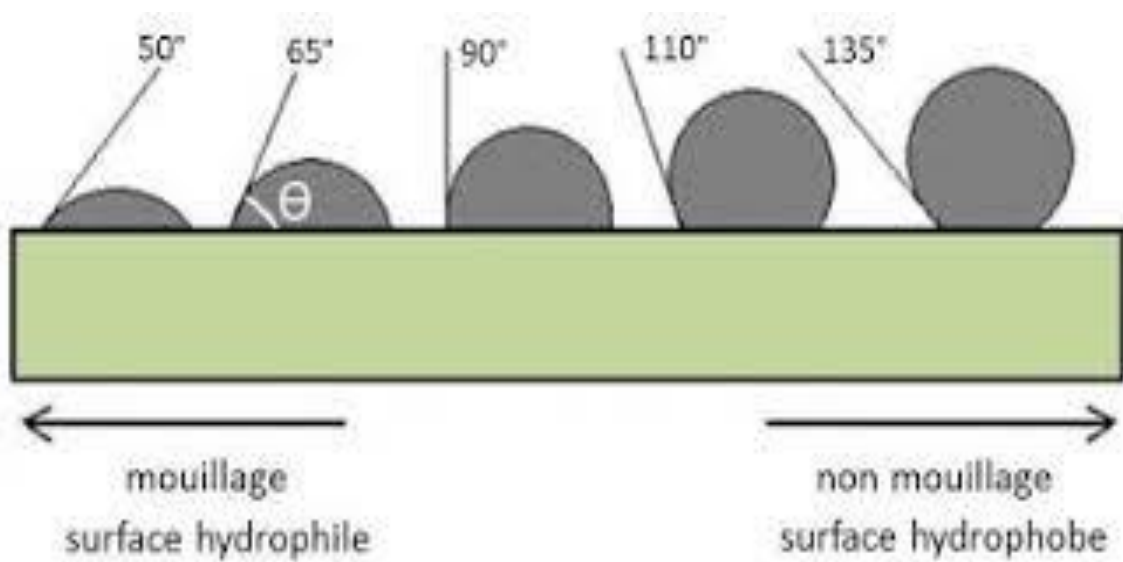


Figure II-16 : Schéma représentant les différents angles de contact

D'un point de vue pratique, nous avons déposé une goutte d'eau désionisée de 1 μL sur à l'aide d'une seringue la surface de l'échantillon à analyser, Ce dernier est éclairé sur le côté par un faisceau de lumière blanche afin que la caméra puisse enregistrer l'ombre de la goutte



Figure II-17 : L'appareil utilisé pour mesurer l'angle de contact.

La mesure de l'angle se fait à partir d'images capturées par un PC via une caméra. Le logiciel Visio drop permet de numériser le contour de la goutte par traitement des images. Il détermine ensuite l'angle de contact grâce à des méthodes d'interpolation. La mesure de l'angle de contact se fait sur un appareil Digi Drop équipé d'une caméra USB.

La mesure de l'angle de contact de nos échantillons est réalisée au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE)

II.4. Activités photo-catalytique

L'activité photo-catalytique a été étudiée en mesurant la photo-dégradation en solution bleu de méthylène MB avec une concentration initiale de $[MB] 2.5 \cdot 10^{-5}$ mol, sous lumière UV sous forme de rayonnement source (lampe germicide Philips G15T8).

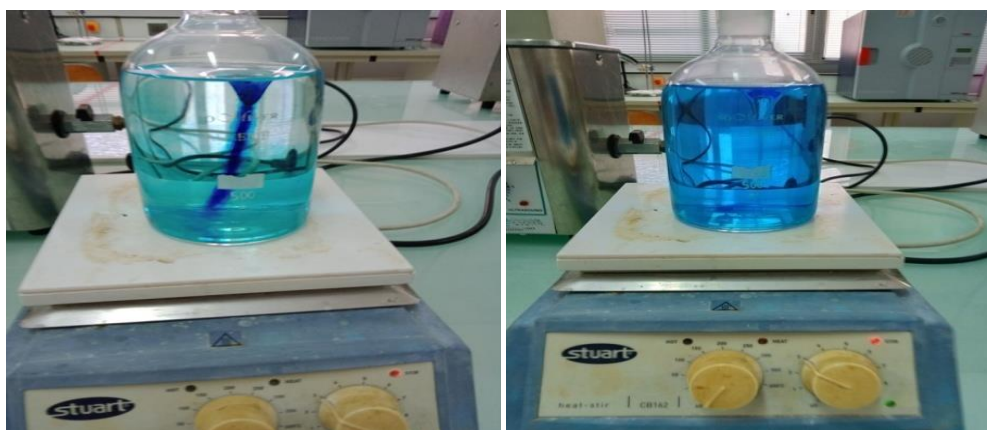


Figure II-18 : Solution de bleu de méthylène MB

Le réacteur photochimique contient d'une boîte en bois ouverte et pour éviter la précipitation on utilise un agitateur à barreaux magnétique, un bécher pour mettre 35ml de la solution colorée figure II.19

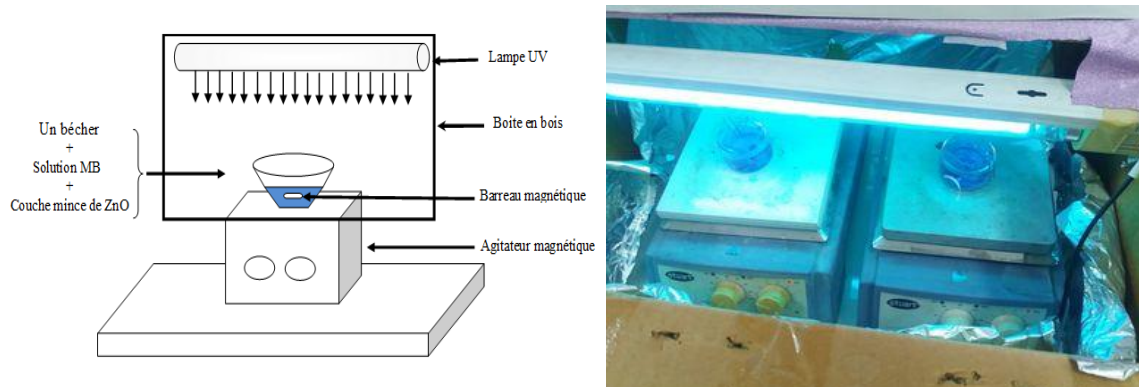


Figure II-19 : Dispositif expérimental du réacteur photochimique

II.5. Conclusion

Procédure expérimentale menées et les techniques de caractérisation utilisées nous a permis de mettre en évidence une étude détaillée sur les propriétés physico-chimiques, morphologiques, optiques, structurales et l'activité photo-catalytique de nos échantillons ZnO.

Chapitre III : Résultats et discussion

III.I. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) Co-dopées, dopées, et non dopées élaborées par la technique sol-gel et déposées sur des substrats en verre.

Les propriétés des couches minces du ZnO sont fortement liées aux plusieurs paramètres, à savoir les traitements thermiques, la concentration de la solution C_{Zn} (Zn^{2+}), ainsi que l'addition de dopants (nature et concentration)...

L'objectif de ce chapitre est étudié l'influence de la température de séchage (200° , 300° , 400°) ainsi que la concentration du dopant Ag% sur les différentes propriétés des films ZnO et leurs performance photocatalytique. Nous terminons notre travail par une étude comparative entre la performance photo catalytique de nos couches ZnO dopées Ag avec ZnO dopées Nd% et en fin Co-dopées (Ag% +Nd%).

Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques afin d'étudié l'influence des paramètres cité en haut sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc ainsi que leur activité photo-catalytique

Pour l'ensemble des échantillons élaborés, le nombre de couches est 5 couches, et la température de recuit égale à 450° .

III.2.Effet de la température de séchage

III.2. 1.Propriétés structurales

La caractérisation par DRX a pour but de préciser la structure des couches, de mesurer les paramètres de maille a et c, la taille des cristallites D et aussi permettre d'examiner l'état de contrainte $\epsilon\%$ des dépôts.

La figure III.1 présente les diagrammes de diffraction des rayons X en mode rasante de couches minces d'oxyde de Zinc ZnO déposées sur un substrat en verre subit à différents température de séchage.

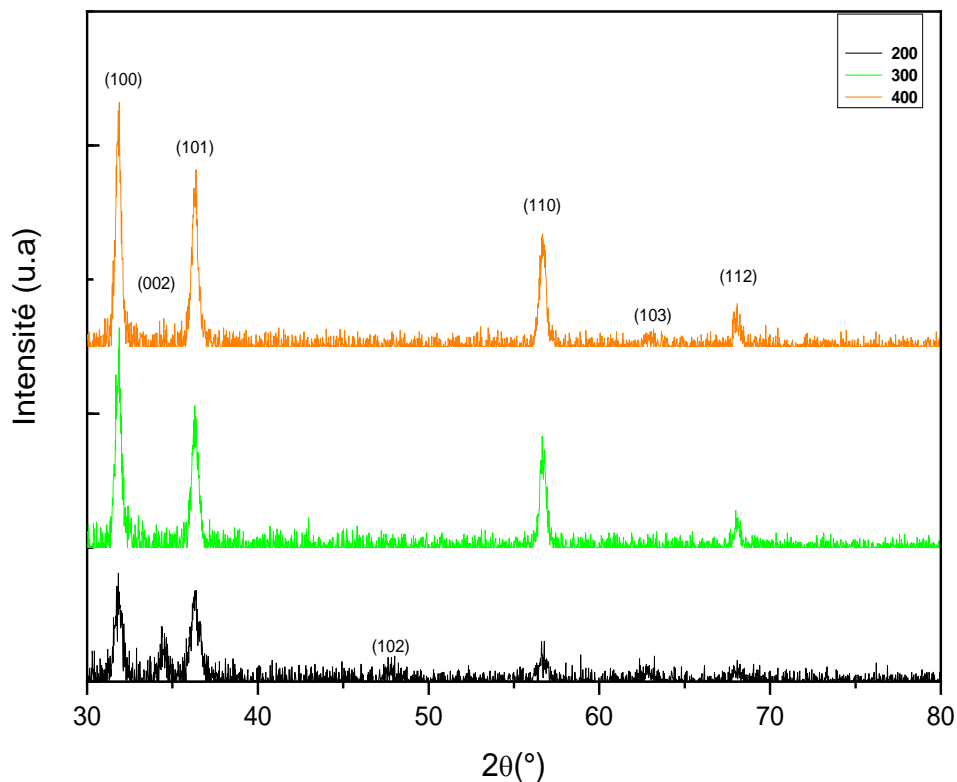


Figure III-1 : Spectres DRX des films minces ZnO à différents températures de séchage.

Il est clair, d'après les spectres les propriétés structurales de nos couches minces ZnO sont influencées par la température de séchage 200°, 300°, 400°.

L'échantillon séché à 200° présente principalement sept pics (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112), cependant les échantillons séchés à 300°C et 400°C, nous observons l'absence des deux pics (102), (103) pour l'échantillon séché à 200°C, et (102) pour l'échantillon séché à 400°C.

L'observation des pics indiqués précédemment correspond à la structure hexagonale de type Wurtzite ZnO en accord avec la carte JCPDS n° :75-0576. Il ressort clairement de la figure III.1, que l'intensité des pics augmente avec l'augmentation de la température de séchage indiquée avec l'affinement des pics ces résultats traduisent une amélioration de la cristallinité des films élaborés.

L'ensemble des films se développent suivant une direction cristallographique préférentielle [100].

La taille moyenne des cristallites D (nm) et les micro-contraintes ϵ (des forces internes de la matière) sont estimées par la formule de Debye – Scherrer en utilisant l'orientation du pic le plus élevé [1]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{eq.1})$$

Où

D : est la taille des grains.

λ : la longueur d'onde des rayons X.

θ : l'angle de diffraction de Bragg.

β : est la largeur à mi-hauteur FWHM en radian.

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (\text{eq.2})$$

Les valeurs obtenues sont illustrées dans le tableau III.1.

T (°)	hkl	2θ(°)	FWHM	ϵ(%)	D (nm)
200	(100)	31.78	0.650	0.57	21.6
300	(100)	36.29	0.493	0.43	28.7
400	(100)	36.28	0.444	0.60	18.82

Tableau III-1 : Paramètres de la microstructure des couches minces de ZnO à différentes Température de séchage

Nous remarquons des valeurs positives de la micro-contrainte pour l'ensemble des échantillons indiquent une micro-contrainte de traction.

III.2.2. Les propriétés optique

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le premier chapitre, l'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes pour plusieurs applications. Dans cette partie, nous allons caractériser les principales grandeurs optiques la transmission, réflexion, le gap optique et l'indice de réfraction.

La figure III.2 présente les spectres de transmission et de réflexion des couches mince ZnO élaborées sur des substrats en verre pour différente température de séchage mesurés par spectrométrie UV.

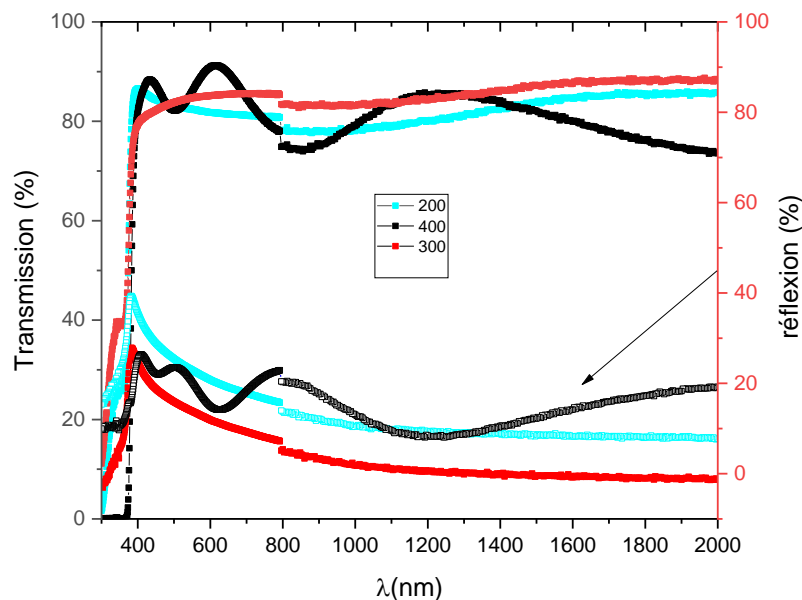


Figure III-2 : Spectre de transmission et réflexion en fonction de la longueur d'onde des films minces élaborés à base du ZnO pour différente température de séchage.

Nous remarquons que l'ensemble de nos échantillons sont transparent avec une transmission supérieure à 90% dans la gamme du visible (pour $\lambda > 300$ nm).

Pour une température de séchage inférieure à 400°C (cas des échantillons sécher à 200°C et 300°C) un effet négligeable de la température sur la transparence des films. Cependant, pour 400° nous observons l'apparition des franges d'interférence dans les spectres de la transmission indique l'augmentation de l'épaisseur des films autour de 200nm.

Nous avons calculer le gap optique (E_g) utilisant la méthode de la première dérivée de la courbe de la tranmittance ($dT/d\lambda$) comme il est illustré dans la figure III.3 qui sont calculer a partir de la relation suivante[2] :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_{max}} = \frac{1240}{\lambda_{max}} \quad (\text{eq.3})$$

h : la constante de planck

c : la vitesse de la lumière dans le vide

λ_{max} : la longueur d'onde à laquelle la première dérivée de la transmission est maximum.

La figure III.4 présente la première dérivée de la courbe de la transmission ($dT/d\lambda$) pour les couches minces de ZnO non dopées.

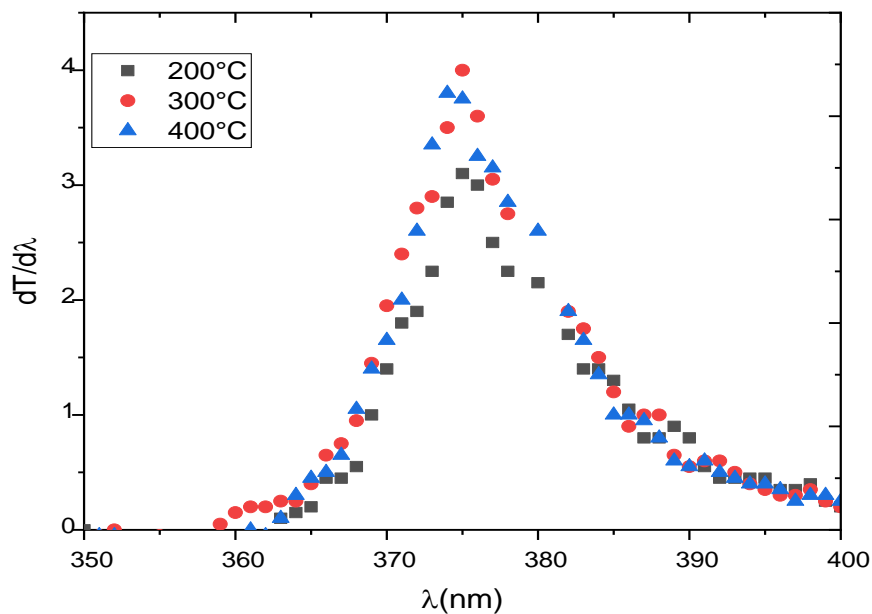


Figure III-3 : La première dérivée de la transmission pour nos couches ZnO.

T(°)	200	300	400
Eg (eV)	3.30	3.31	3.28
ϵ (%)	0.57	0.371	0.60

Tableau III-2 : Gap optique et la micro-contrainte pour différentes température de séchage

Nous remarquons que la température de séchage a un effet négligeable sur la variation de l'énergie de gap avec une légère variation a été observé Eg ; 3.30 eV à 3.31 eV et 3.28 eV pour 200°C, 300°C et 400°C couches, respectivement. La diminution de l'énergie de gap peut être associée à l'augmentation de la microdéformation (voir le tableau III. 2).

Des chercheurs ont constaté que l'énergie de gap augmente avec l'augmentation de la contrainte de compression et diminue avec l'augmentation de la contrainte de traction[3].

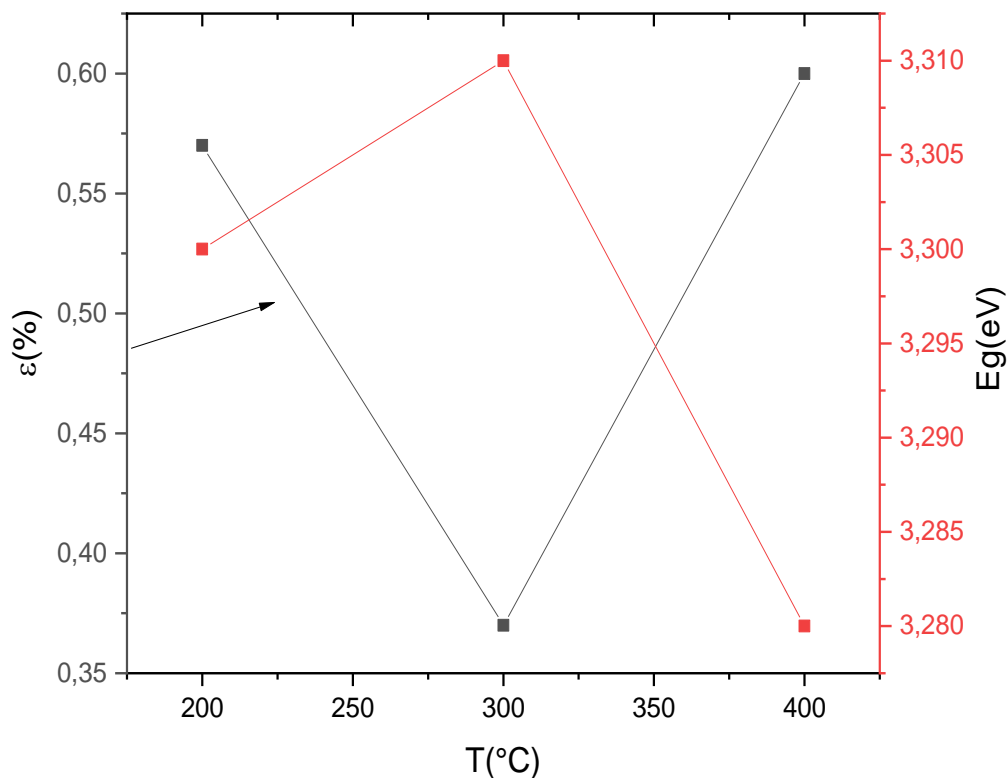


Figure III-4 : Gap optique, la micro-contrainte en fonction de la température de séchage.

L'indice de réfraction est déterminé par l'exploitation du spectre de réflexion et à l'aide d'un modèle de calcul de Heavens :

$$n = \sqrt{n_s * \frac{1 + \sqrt{R_{max}}}{1 - \sqrt{R_{max}}}} \quad (\text{eq.4})$$

R_{max} est la réflexion maximale, n_s est l'indice de réfraction du substrat.

Les résultats sont illustrés dans le tableau (III.3)

T (°)	200°	300°	400°
n	2.46	2.39	2.16

Tableau III-3 : Indice de réfraction des couches minces ZnO.

III.2.3. Caractérisation morphologique

L'état de surface d'échantillon est une donnée importante dans la compréhension de quelques propriétés telle que : la morphologie, la topographie ainsi que la rugosité de surface, et la taille des grains. C'est dans ce contexte que nous avons utilisés La microscopie électronique à balayage et la Microscopie à force atomique.

III.2.3.1. Microscopie électronique à Balayage

La morphologie de nos échantillons a été étudiée par la technique de la microscopie électronique à balayage (MEB).

La figure III.5 montre les images de MEB pour les couches de ZnO déposées à partir de différent température de séchage (200°, 300°, 400°), ces images indiquent que les couches sont de structure granulaire dont les grains sont de forme sphérique, homogène et dense pour les couches séchées à 200°C et 400°C.

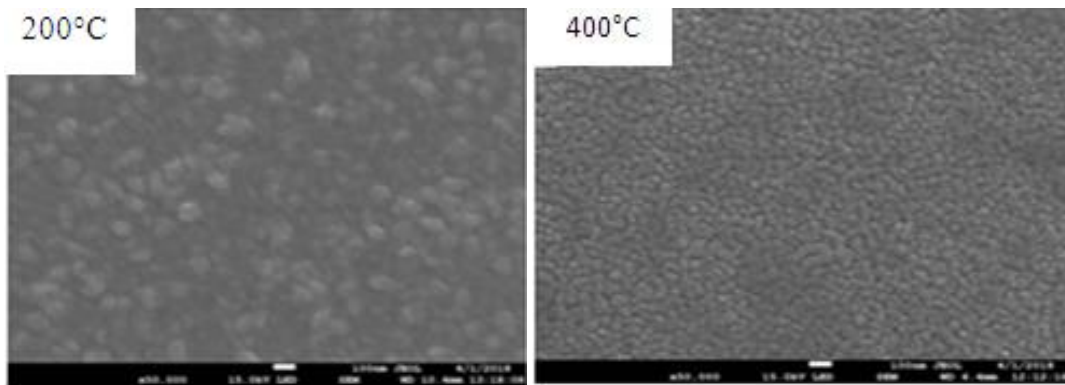


Figure III-5 : Les images MEB des couches mince ZnO déposées à partir de différents Température se séchage

III.2.3.2. Microscopie à force atomique

Nos films d'oxyde de zinc sont soumis à des analyses par AFM, cette technique de caractérisation permet de visualiser la topographie de surface des couches de ZnO de manière quantitative c'est que l'on peut obtenir la valeur moyenne R_{ms} de la rugosité de la surface de ces couches, les images AFM sont obtenus par la microscopie à force atomique à partir d'un mode tapping.

Figure III.6. Montre les images AFM des couches minces du ZnO déposées à différentes températures de séchage. La topographie de surface du film préparé à 200 ° C montre que la surface est rugueuse de 1.89 nm. De plus, le film séché à 300 °C a une surface très rugueuse et non homogène avec une rugosité de l'ordre de 2,035 nm. La rugosité est diminuée avec l'augmentation de la température séchage tableau III.2.

Température de Séchage (°)	200	300	400
R_{ms} (nm)	1.89	2.035	1.042

Tableau III-4 : Les valeurs de la rugosité

Nous constatons également que l'échantillon à 300°C possède une rugosité plus élevée comparant avec d'autres échantillons à 200°C et 400°C.

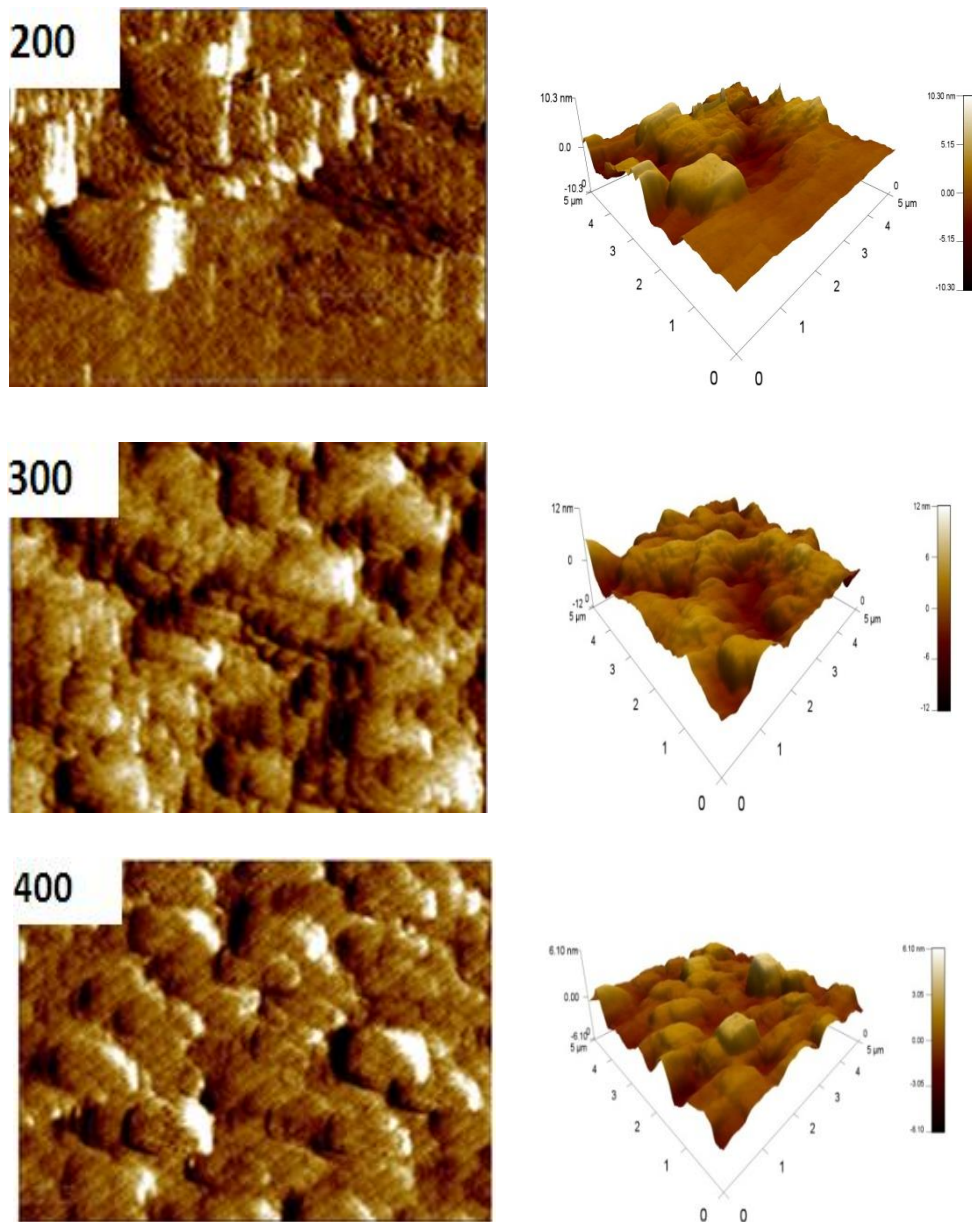


Figure III-6: Les images AFM à 2D et 3D des couches minces de ZnO déposées avec différents température de séchage

III.2.4. Test photo-catalytique

Parmi les différentes applications intéressantes de l'oxyde de zinc « la photo-catalyse », dans cette partie nous avons étudiés la performance catalytique de nos couches élaborées.

Pour cela nous utilisons la solution aqueuse de bleu de méthylène en présence du film de ZnO déposé avec différents température de séchage, sous irradiation par la lumière UV.

La figure 7, montre la variation de l'absorbance de MB en fonction de temps d'irradiation pour tous les films ZnO déposés par différents température de séchage et enregistré dans l'intervalle de 500-700 nm.

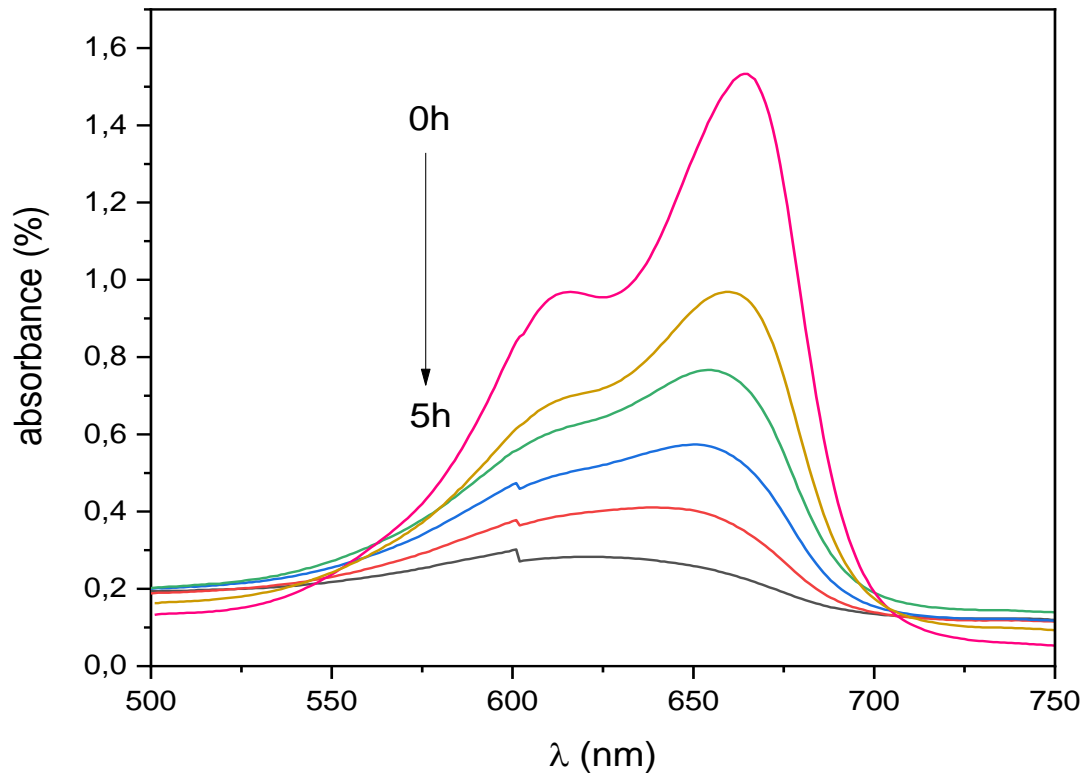


Figure III.7 : Spectre d'absorption optique du MB en fonction du temps d'irradiation.

La diminution de l'absorbance maximale à 663 nm, est utilisée pour quantifier le pourcentage de la dégradation de MB qui suit la loi de Beer Lambert [4]:

$$D(\%) = [(C_0 - C_t) / C_0] * 100 \quad (\text{eq.5})$$

Avec :

C_0 est la concentration initiale de MB à 663 nm avant irradiation, C_t la concentration après l'irradiation

Figure III.8 montre la dégradation photo catalytique du MB sous irradiation UV en fonction de temps d'irradiation.

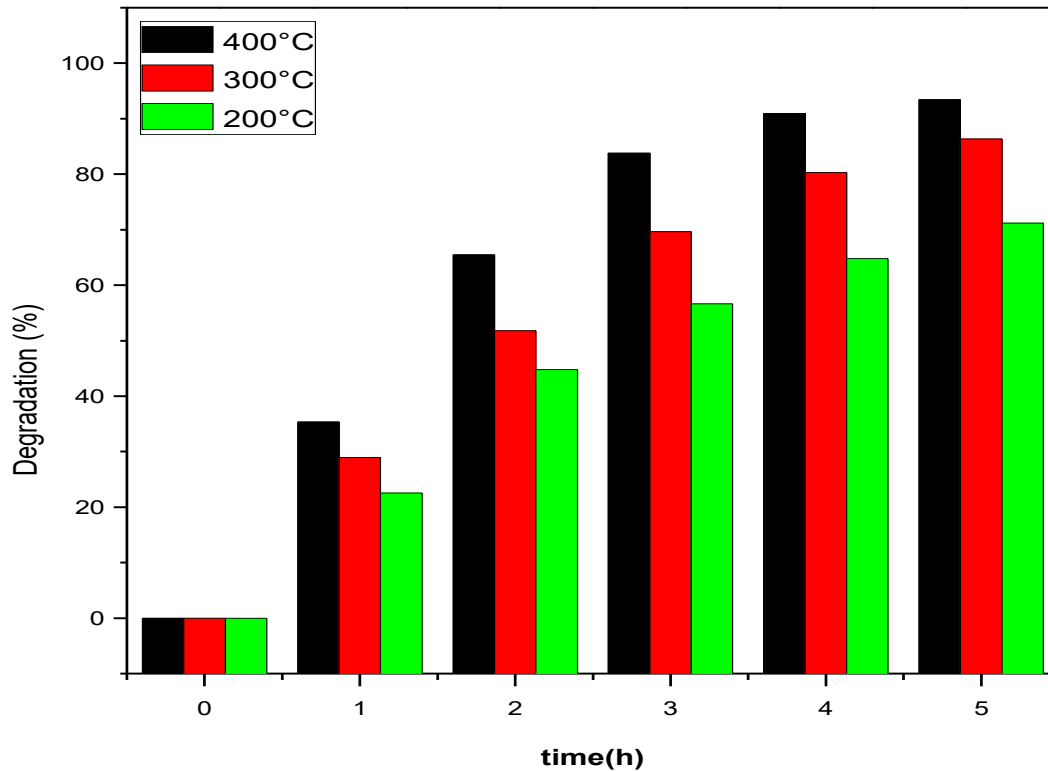


Figure III-8 : Taux de dégradation de MB

L'ensemble des films séchés à différentes température possèdent une dégradation élève supérieure à 70%. Nous remarquons un effet positif de la température de séchage sur la performance photocatalytique de nos couches déposées. La photo dégradation maximale est obtenue à 400°C environ 90%.

La cinétique de la dégradation photocatalytique a souvent été modélisée à l'aide du mécanisme de Langmuir Hinshelwood. La vitesse de réaction photocatalytique Kapp est la pente de la variation de $\ln(C_0 / C_t)$ en fonction du temps d'irradiation[5, 6]figure III.9.

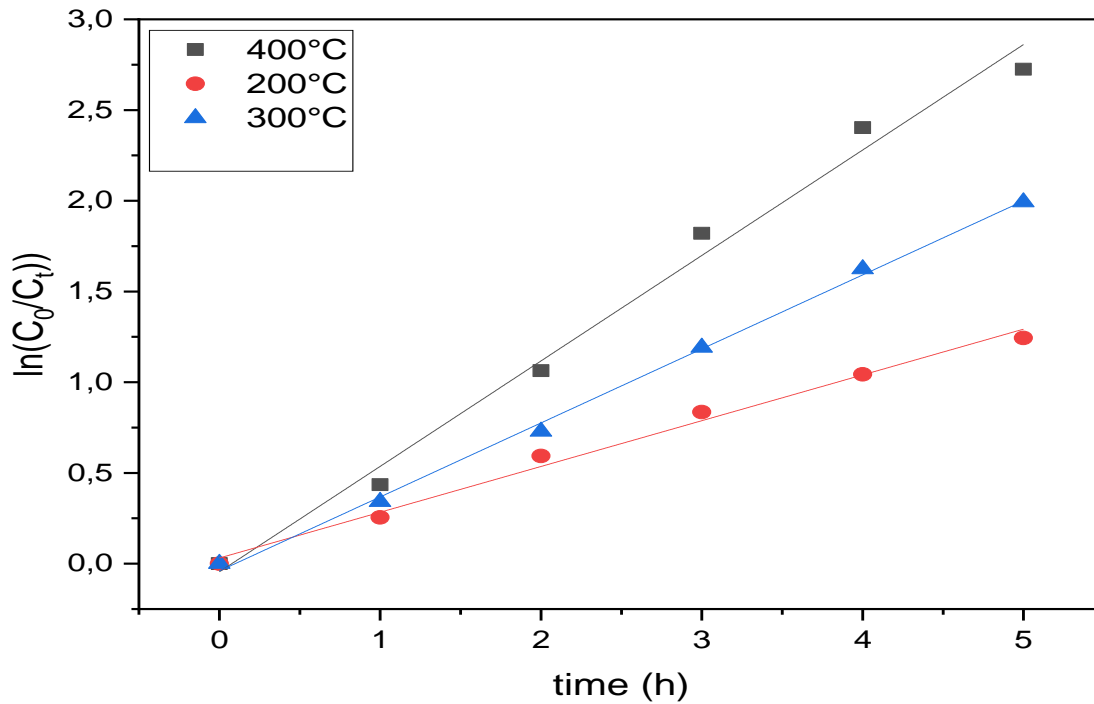


Figure III-9 : $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d’irradiation en fonction de la température de Séchage

Avec l’augmentation de la température de séchage de la vitesse de réaction augmente figure III.10

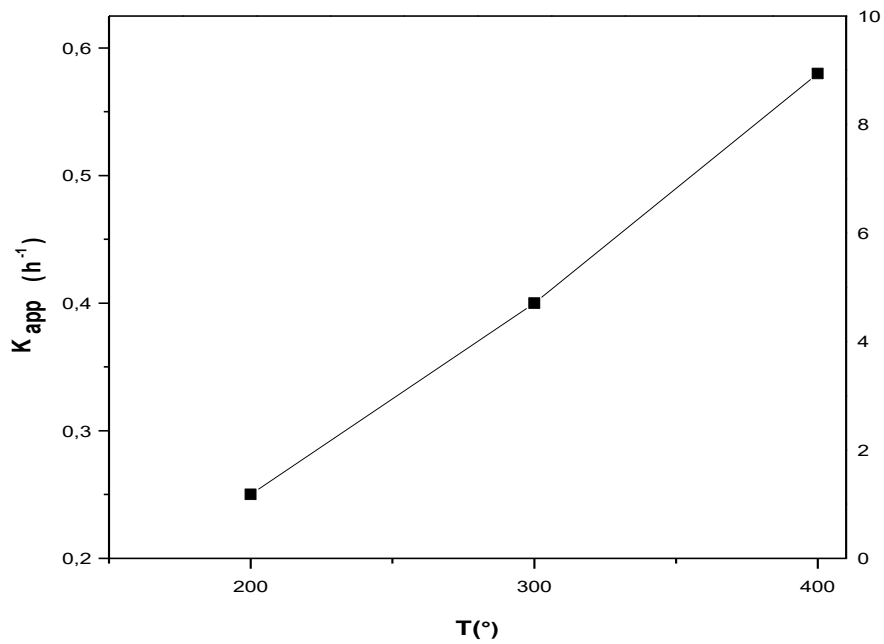


Figure III-10 : Variation de la constante de vitesse K_{app} en fonction de la température de séchage

III.3. Effet du dopage

III.3. 1 Propriétés vibratoires

La spectroscopie Raman est considérée comme un outil pour sonder la structure microscopique et les propriétés vibrationnelles de nos couches minces ZnO dopées Ag.

Le ZnO monocristallin appartient au groupe de symétrie C_{6v} , qui comprend huit ensembles de phonons optiques modes au point de la zone Brillouin, classés $A_1 + E_1 + 2E_2$ modes (Raman actif), modes $2B_1$ (Raman silencieux) et $A_1 + E_1$ modes (infrarouge actif). De plus, les modes A_1 et E_1 se séparent en phonons transverse-optique (TO) et longitudinal-optique (LO)[7]

Afin d'étudier l'influence de l'Ag sur la vibration propriétés des nanoparticules de ZnO, température ambiante (RT) Raman les spectres de diffusion de ZnO et de ZnO dopé d'Ag présente dans la Figure III.11. Tous les échantillons élaborés présentent quatre modes Raman prédominant centrées $\sim 104 \text{ cm}^{-1}$, 575 cm^{-1} , 1145 cm^{-1} , 1675 cm^{-1} respectivement.

Le mode E_2 (bas) obtenu à 104 cm^{-1} est principalement lié aux vibrations du sous réseau de zinc dans ZnO. Le pic Raman observé à 575 cm^{-1} appartient à E_1 mode LO et est significativement rouge décalé par rapport au pic de phase Wurtzite située à 580 cm^{-1} , ce décalage de pic suggère clairement la présence de grand nombre de défauts tels que Zn interstitiel et l'oxygène postes vacants. Le pic présente d'autres décalages vers le rouge en fonction de dopage Ag qui montre une augmentation du défauts avec dopage ZnO dans la matrice ZnO [8]. Absence de pics liés à Ag dopant confirme l'incorporation réussie d'Ag dans la matrice ZnO. Les combinaisons acoustiques $A_1(\text{TO})+E_1(\text{TO})+E_2\text{L}$ sont observés autour de 1145 et 1675 respectivement [9].

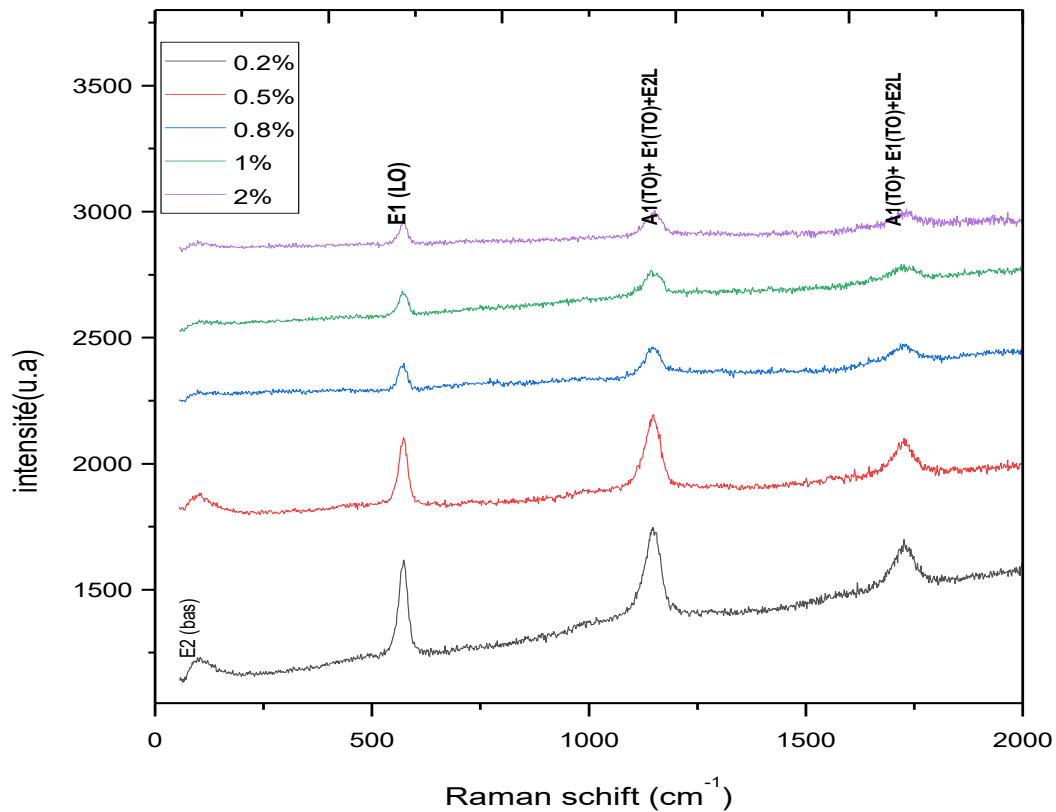


Figure III-11 : Spectre Raman des couches minces ZnO dopée Ag pour différent Concentration (0.2%,0.5%,0.8%, 1%,2%)

III.3.2 Les propriétés optique

Les spectres de transmission des échantillons dopés Ag avec différentes concentration sont mesurés par spectromètre ultraviolet visible. Les spectres de transmission de l'ensemble des échantillons sont représentés dans la figure 4. La transmission de tous les échantillons dans la région visible (400-700nm) est supérieure à 80%. La transmission maximale est obtenue pour une concentration 0.2%Ag, cette transparence diminue avec l'augmentation de la concentration d'Ag.

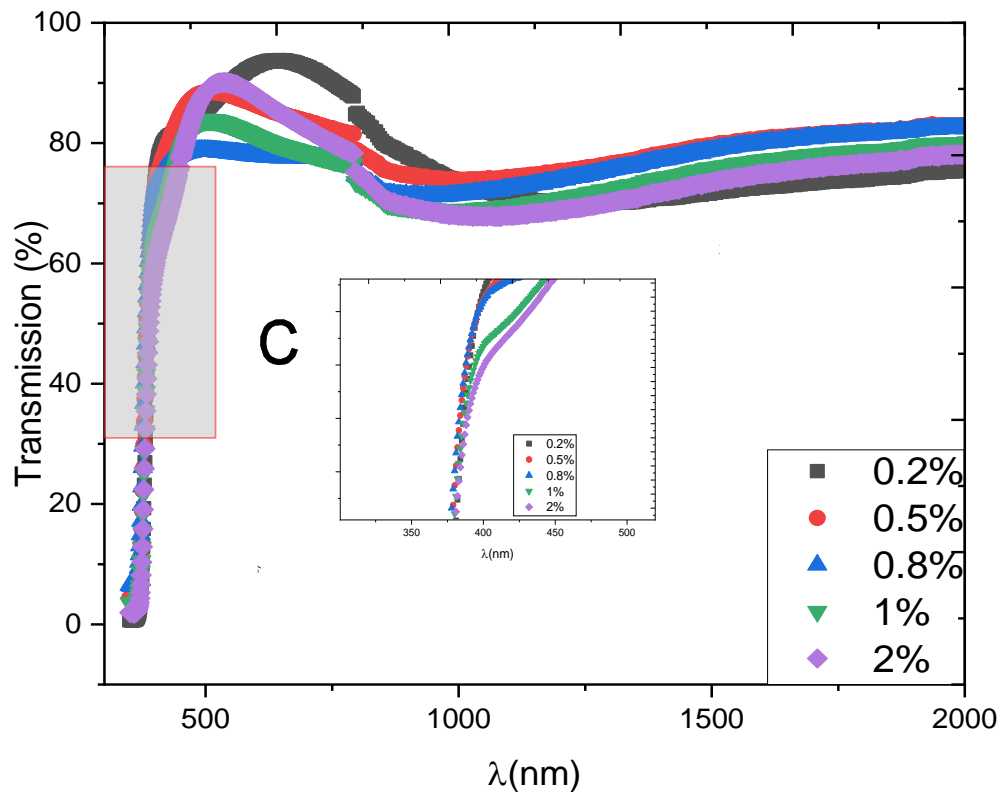


Figure III-12 : Evolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films minces ZnO dopés Ag pour différentes concentration

De la zone d'agrandissement de la bande d'absorption bords dans la figure insérée, on peut voir :

- qu'avec l'augmentation de la concentration d'Ag jusqu'à 0.8% le bord d'absorption est décalé vers le bleu indiquant l'élargissement de la band interdite[10] .
- Pour des concentrations supérieure est décalé vers une grande longueur d'onde, le décalage vers le rouge montre que la bande interdite diminue avec la concentration d'Ag[11].

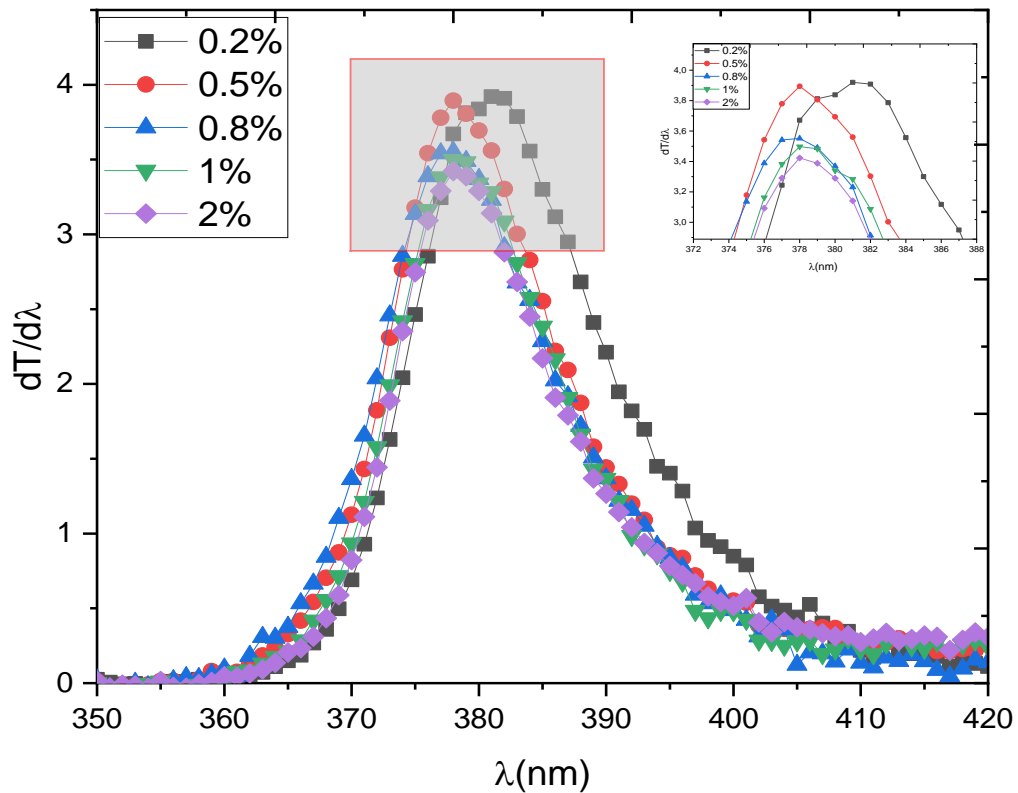


Figure III-13 La première dérivée de la transmission des couches minces ZnO dopées Ag

La figure III.14 Présente la première dérivée de la courbe de la transmission ($dT/d\lambda$) pour les couches minces de ZnO dopées Ag. Les valeurs obtenues sont illustrées dans le tableau III.6

$\lambda_{max}(nm)$	381	377	376	378	378
$E_g(eV)$	3.254	3.290	3.297	3.280	3.280

Tableau III-5: L'énergie de Gap

Le coefficient d'absorption optique peut être exprimé par la relation de Tauc [3]:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{eq.6})$$

où **A** est une constante, **E_g** est la largeur de la bande interdite, **hν** est l'énergie du photon et **α** est le coefficient d'absorption calculer selon la relation suivante[12].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln(T) \quad (\text{eq.7})$$

d : l'épaisseur de la couche

T : Transmission

Le tableau ci-dessous représente les valeurs de l'épaisseur des couches mesurée par l'ellipsométrie

Ag(%)	0.2%	0.5%	0.8%	1%	2%
d(nm)	100.7	112.6	123.5	135.4	142.4

Tableau III-6 : épaisseur de couches mince ZnO dopées Ag.

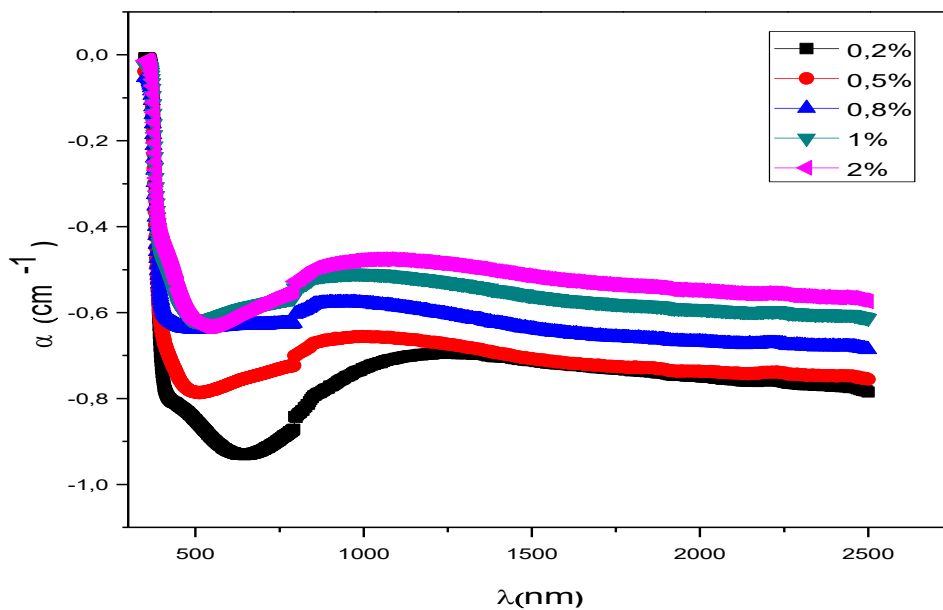


Figure III-14 : Coefficient d'absorption des couches minces ZnO dopées Ag%

peut tracer $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ l'énergie de gap E_g estimée par le point d'intersection de l'abscisse comme indiqué sur la figure III.15

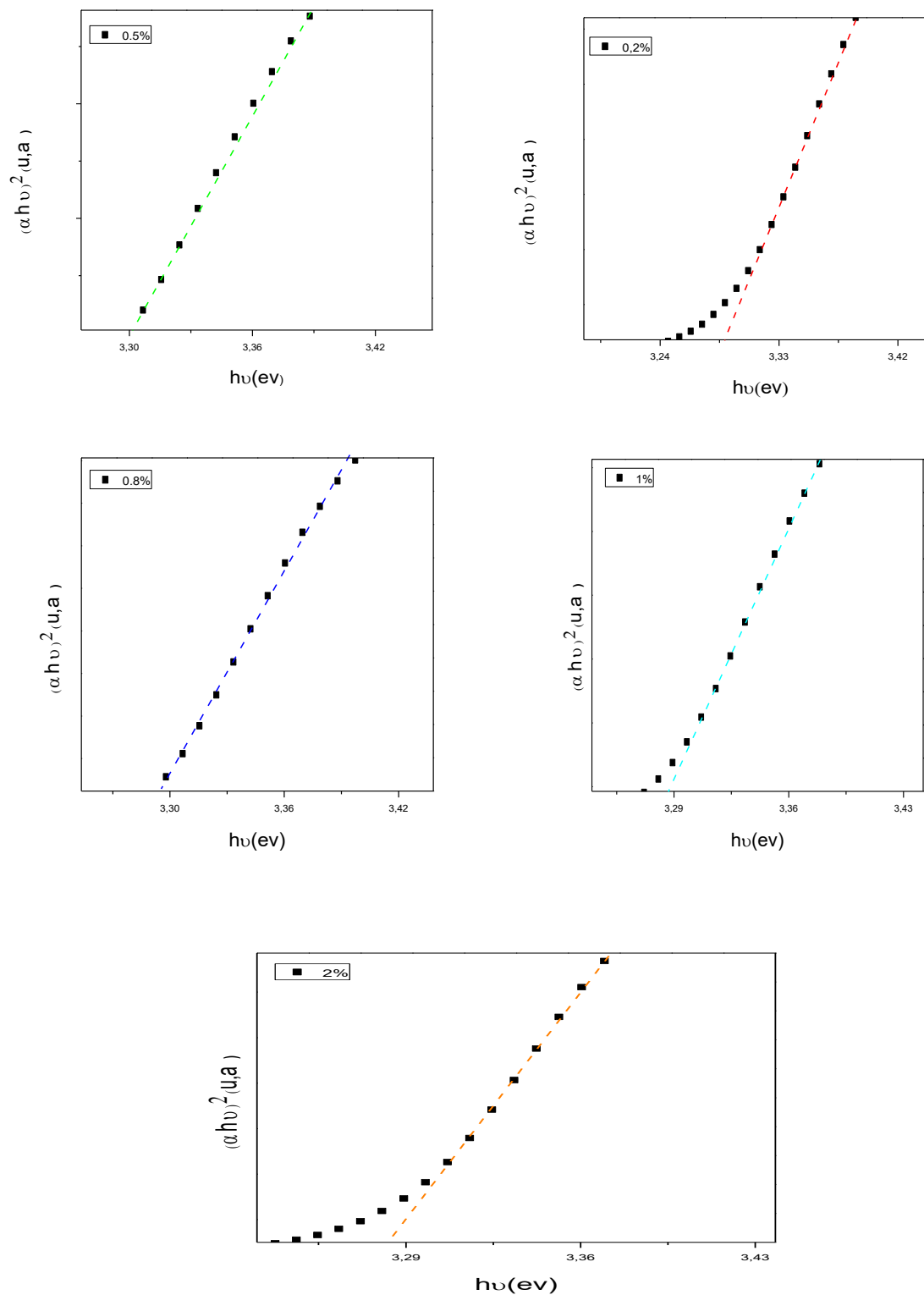


Figure III-15 : Le gap optique de couches minces ZnO dopées Ag.

L'indice de réfraction est déterminé à l'aide du modèle de calcul de Heavens.

$$n = \sqrt{n_s * \frac{1 + \sqrt{R_{\max}}}{1 - \sqrt{R_{\max}}}} \quad \text{eq(5)}$$

Où:

R_{\max} est la réflexion maximale, n_s est l'indice de réfraction du substrat

Le tableau (III.7) suivant présente les valeurs de l'indice de réfraction pour l'ensemble des couches élaborées. Indice de réfraction vari de 1.86 à 2.207 qui est l'indice de réfraction de ZnO en forme couche mince

Ag%	0.2%	0.5%	0.8%	1%	2%
n	1.86	1.92	2.02	2.04	2.07

Tableau III-7 : Indice de réfraction des couches minces ZnO

III.3.3 Angle de contact

Figure III.16 présente la forme de gouttelette d'eau de nos film ZnO dopés Ag par différente concentration (0.2% ,0.5% ,0.8% , 1% , 2%)

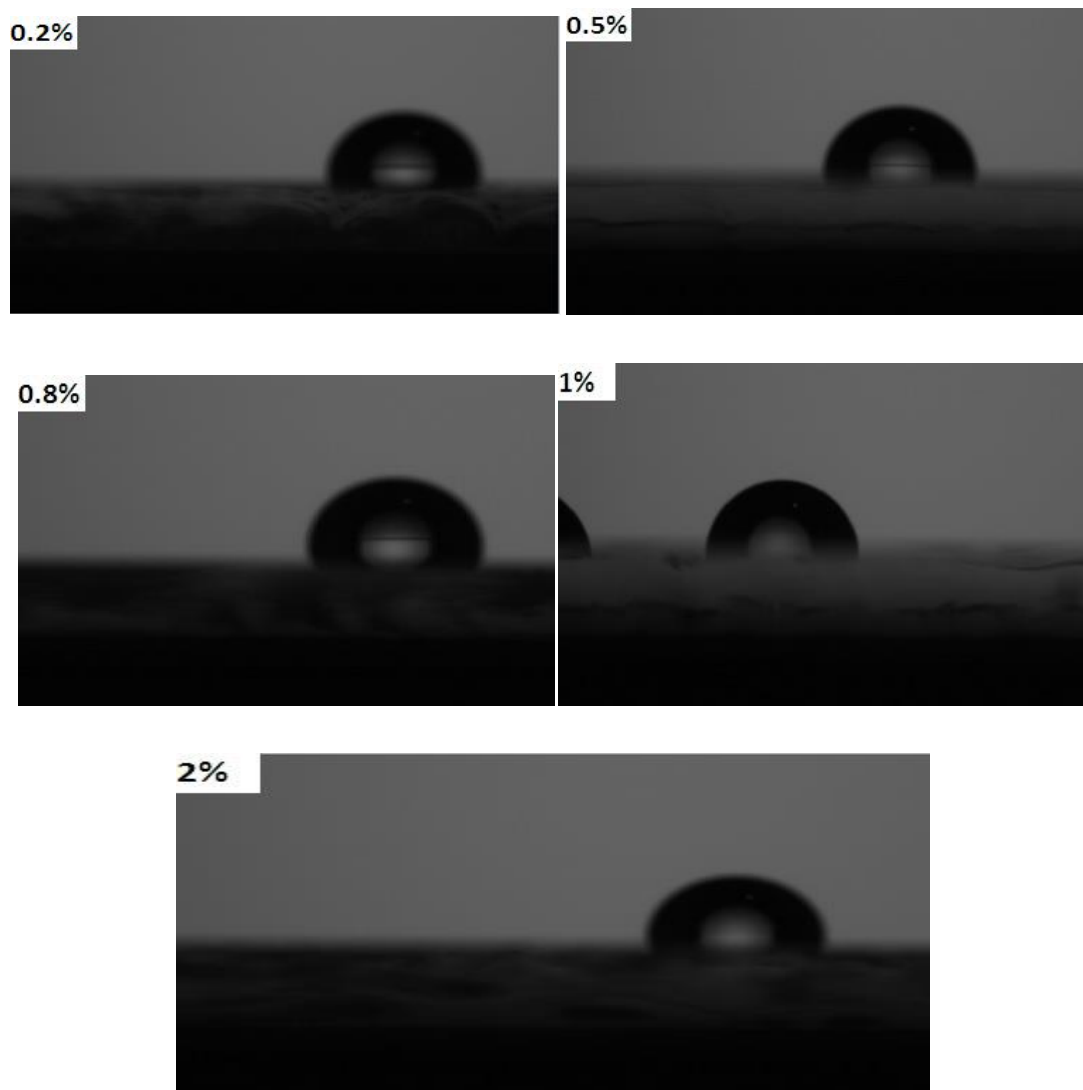


Figure III-16: Angle de contact des couches minces ZnO dopées Ag.

L'effet de la concentration en dopant Ag sur la mouillabilité de la surface de nos couches ZnO varie de l'espace hydrophobe pour ZnO dopé Ag de 0.2 % jusqu'à 0.8% à celui hydrophile pour ZnO dopé par des concentrations 1% et 2%.

III.3.4 Test photo-catalytique

La figure ci-dessous représente le taux de la dégradation de bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation de nos couches minces ZnO dopées Ag pour les différents concentrations (0.2% ,0.5%, 0.8%, 1% et 2%).

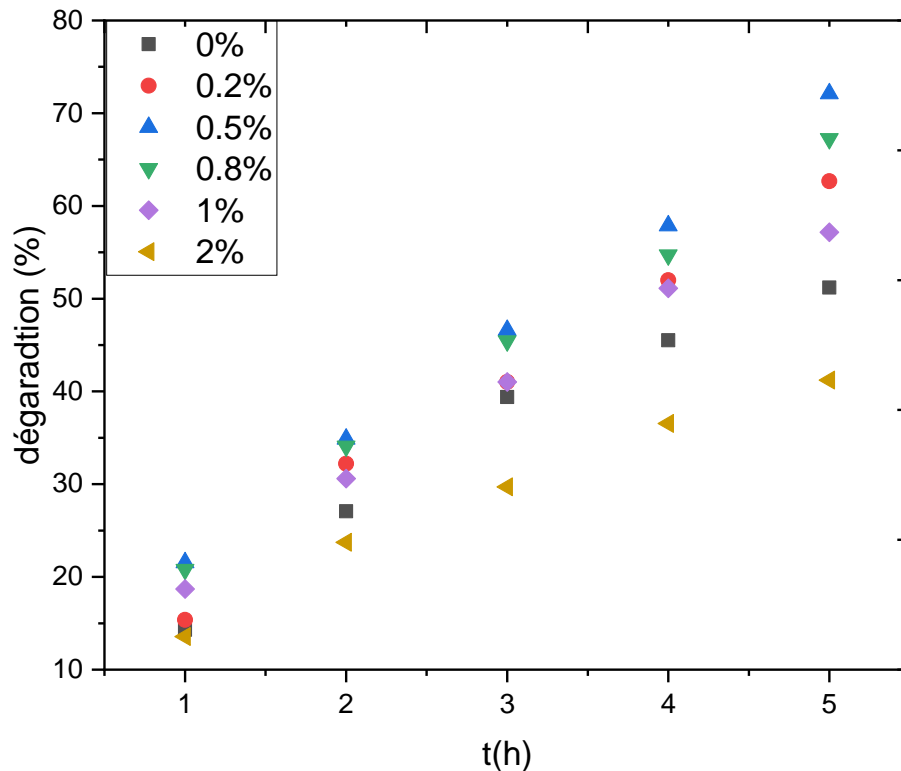


Figure III-17 : Taux de la dégradation du MB en fonction du temps d'irradiation des films minces ZnO dopé Ag.

La dégradation de MB pour nos couches ZnO dopées Ag est améliorée par rapport aux échantillons non dopés, nous remarquons un effet positif de dopant sur la photo-dégradation pour les concentrations $\leq 1\%$ Ag. La dégradation maximale environ 73% est obtenue pour une concentration égale à 0.5%.

La cinétique de la dégradation est obtenue la variation de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction de temps de d'irradiation.

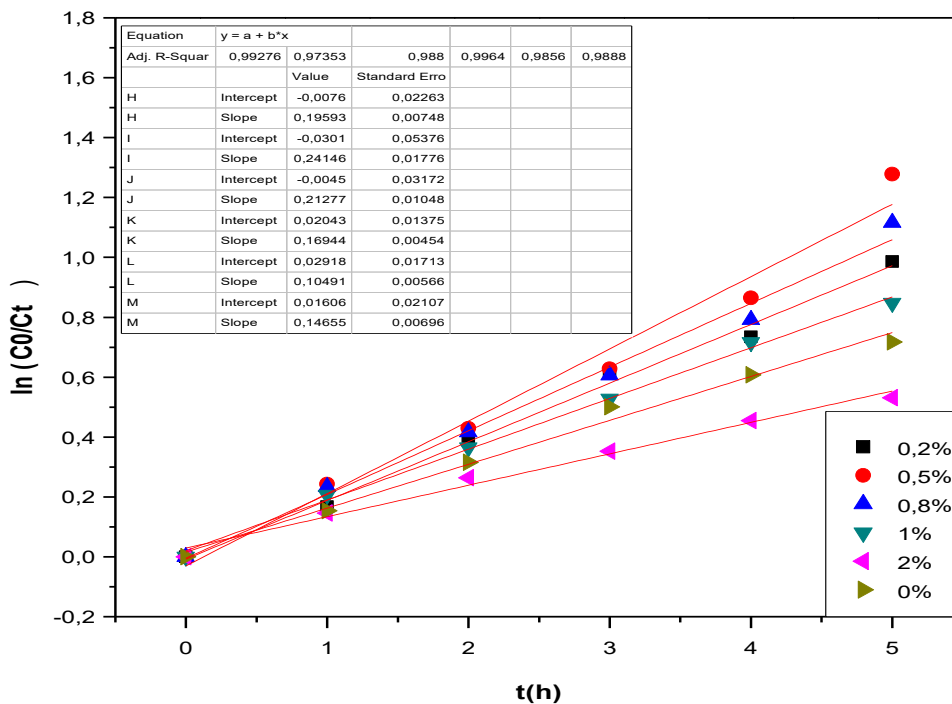


Figure III-18 : ln (C₀/C_t) en fonction du temps d’irradiation en fonction d’Ag%

D’après la figure III.19 la constante de la vitesse de Réaction k_{app} est améliorée avec l’augmentation d’Ag pour toutes les concentrations inférieures à 2%. la valeurs de k_{app} atteint un maximum à 0.5% donc la concentration optimal du dopant a été observé à 0.5%.les lignes droites sont obtenues avec un degré d’ajustement linéaire (linear fitting degree) R^2 ; 0,99,0,97,0,98,0,99,0,98,0,98 pour 0%,0,2%,0,5%,0,8%,1%,2% respectivement, pour cela indique que la réaction photo-catalytique pour tous les films est du premier ordre.

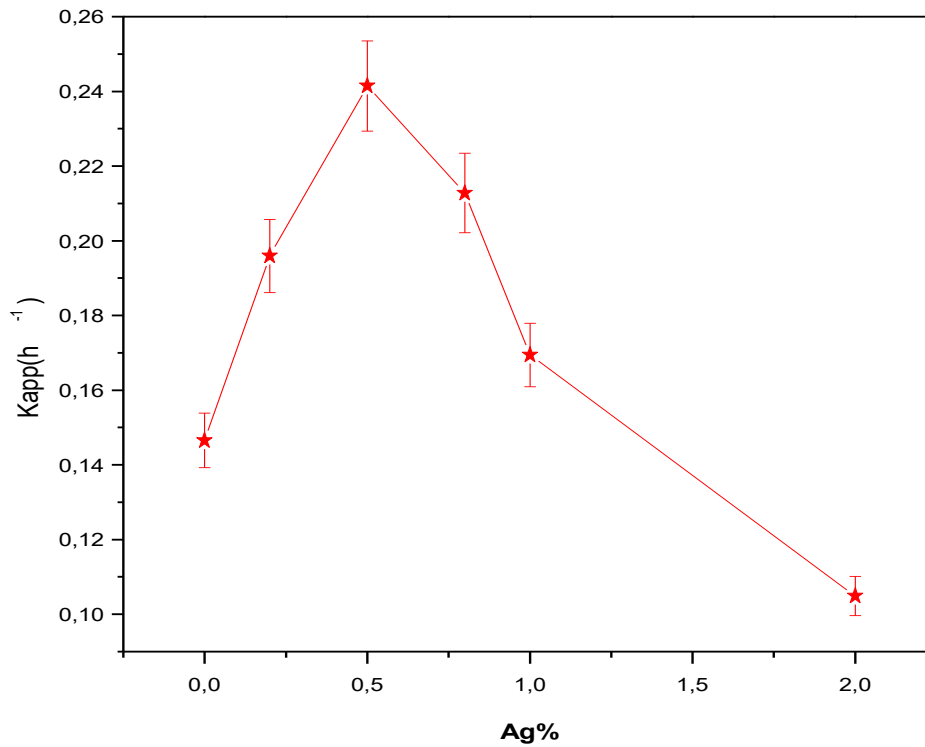


Figure III-19 : Variation de la constante de vitesse Kapp en fonction de la de concentration Ag%

Une des efforts pour améliorer l'activité photo-catalytique est le Co-dopage, le tableau III. Résume la dégradation photo catalytiques de trois systèmes ZnO non dopé, ZnO dopé Ag et Co-dopé Ag+Nd.

Dopant	Non dopé	Ag	Nd	Nd+Ag
	0%	(0.5%)	(0.2%) - (0.5%)	(0.5%)-(0.5%)
Dégradation (%)	51.2%	72%	74.44 - 77.35	81.56

Tableau III- 8: La dégradation photo-catalytique

La recombinaison rapide des paires d'électron trou peut contrer par la présence de Co-dopant. Il est évident que l'efficacité de la dégradation photo-catalytique des Co-dopants ZnO est supérieure à celle du ZnO non dopée et à dopant unique. Cela est dû aux Co-dopant piège simultanément l'électron photo génère du bande de conduction du ZnO et réduit par la suite le taux de recombinaison du trou d'électron.

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présentés les résultats trouves a bas des couches mince d'oxydes de zinc (pur) à partir de différente température de séchage, dopé Ag% élaboré par la technique sol-gel associe au trempage tirage

Les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces ont été étudiées en utilisant la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à force atomique (AFM), la transmission optique. Les différents résultats obtenus montrent la présence de la phase hexagonale de ZnO avec une orientation préférentielle selon la direction (002) pour tous les échantillons. Les spectres de transmission optique dans le domaine UV-visible indiquent des transmissions supérieures à 80% pour l'ensemble des couches déposées.

La dégradation photo-catalytique de solution MB du Co-dopant (Ag%+Nd%) environ 81% est supérieure à celle de ZnO dopé Ag% (73%) avec un effet positif sur la performance photo-catalytique .

Référence

- [1] K. Konan, B. Hartiti, B. Aka, A. Ridah, K. Dakhsi, Y. Arba, P. Thevenin, Propriétés structurales et optiques de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) texturées (002) par voie sol-gel via spin-coating, *Afrique Science*, 6 (2010) 29-37.
- [2] S. BOUHOUCHE, Caractérisation des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et erbium élaborées par le Procédé Sol_Gel, in, Université du 20 Août 1955 de Skikda.
- [3] M. Toubane, R. Tala-Ighil, F. Bensouici, M. Bououdina, W. Cai, S. Liu, M. Souier, A. Iratni, Structural, optical and photocatalytic properties of ZnO nanorods: effect of aging time and number of layers, *Ceramics International*, 42 (2016) 9673-9685.
- [4] A. Benaboud, Z. Mourad, Etude des propriétés optiques, morphologiques, et photocatalytiques des couches minces de l'oxyde zinc «ZnO» dopé au Fer, (2018).
- [5] J. Medina, N. Portillo-Vélez, M. Bizarro, A. Hernández-Gordillo, S. Rodil, Synergistic effect of supported ZnO/Bi₂O₃ heterojunctions for photocatalysis under visible light, *Dyes and Pigments*, 153 (2018) 106-116.
- [6] M. Bizarro, A. Sánchez-Arzate, I. Garduno-Wilches, J. Alonso, A. Ortiz, Synthesis and characterization of ZnO and ZnO: Al by spray pyrolysis with high photocatalytic properties, *Catalysis Today*, 166 (2011) 129-134.
- [7] E. Mosquera, C. Rojas-Michea, M. Morel, F. Gracia, V. Fuenzalida, R.A. Zárate, Zinc oxide nanoparticles with incorporated silver: Structural, morphological, optical and vibrational properties, *Applied Surface Science*, 347 (2015) 561-568.
- [8] T. Jan, J. Iqbal, M. Ismail, A. Mahmood, Synthesis of highly efficient antibacterial agent Ag doped ZnO nanorods: Structural, Raman and optical properties, *Journal of Applied Physics*, 115 (2014) 154308.
- [9] M. Silambarasan, S. Saravanan, T. Soga, Raman and photoluminescence studies of Ag and Fe-doped ZnO nanoparticles, *Int. J. Chem. Technol. Res*, 7 (2015) 1644-1650.
- [10] S.M. Ali, W. Farooq, M. Baig, M. Shar, M. Atif, S. Alghamdi, M. Algarawi, N. Ur-Rehman, M.H. Aziz, Structural and optical properties of pure and Ag doped ZnO thin films obtained by sol gel spin coating technique, *Materials Science-Poland*, 33 (2015) 601-605.
- [11] F. Xian, K. Miao, X. Bai, Y. Ji, F. Chen, X. Li, Characteraction of Ag-doped ZnO thin film synthesized by sol-gel method and its using in thin film solar cells, *Optik*, 124 (2013) 4876-4879.
- [12] M. Benyakhlef, F. Bensouici, M. Bououdina, A. Dakhel, R. Tala-Ighil, M. Toubane, Surface, structural and optical properties dependence of Fe-doped TiO₂ films deposited onto soda-lime-glass, *Surfaces and Interfaces*, 21 (2020) 100682.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxydes de Zinc (ZnO) dopées et non dopées, déposées par la technique sol-gel afin d'étudier l'influence de la température de séchage ainsi que la concentration du dopant sur les différentes propriétés structurales, optiques, morphologique, et l'activité photo-catalytique.

Les spectres de diffractions des rayons X ont montré que les couches minces ZnO non dopées présente la structure hexagonale de type Wurtzite avec une orientation préférentielle (100). Cependant l'analyse vibrationnelle par spectroscopie Raman confirme la cristallisation des couches dopées Ag selon la structure Wurtzite par la présence de mode E_2 (bas) observé à 104cm^{-1} .

L'analyse optique sur une gamme de 300 à 2000 nm montre que l'ensemble couches minces ZnO sont transparentes dans le visible. La transmission est supérieure à 90% pour les couches non dopées, cependant pour les couches dopées Ag est supérieure à 80%.

Les observations par MEB indiquent que les couches ont de structure granulaire dont les grains sont de forme sphérique pour les couches non dopées. La topographie des couches minces non dopées montre rugosité plus élevée à 300° .

L'activité photo-catalytique de l'ensemble des couches minces ZnO élaborées est améliorée par l'augmentation de la température de séchage dû à l'amélioration de la cristallinité et l'augmentation de l'épaisseur.

Un effet positif de la concentration du dopant Ag sur l'activité photo-catalytique est obtenue jusqu'à 1% de concentration par rapport à non dopée. Une dégradation maximale environ 73% est obtenue à 0.5% Ag. un effet négatif est obtenue pour les couches minces dopées Ag avec 2% de concentration.

L'étude comparative entre l'activité photo-catalytique des couches minces non dopées, dopées Ag et Co-dopées Ag, Nd montre que la dégradation photo catalytique des Co-dopant ZnO est supérieure à celle du ZnO non dopée et à dopant unique.