

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURET ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE LARBI BEN MHIDI-OUM EL BOUAGHI  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE

N° d'ordre :.....

Série :.....

## *Thèse*

En vue de l'obtention du

### **DOCTORAT LMD en PHYSIQUE**

SPECIALITE : PHYSIQUE DES SEMICONDUCTEURS ET MATERIAUX

Présenté par :

***M<sup>me</sup> BENABOUD Ahlem***

Thème :

*Etude des propriétés optiques, morphologiques,  
et photocatalytiques des couches minces de  
l'oxyde zinc « ZnO » dopé au Fer*

Soutenu le: 17 /04/2018

**Devant le jury composé de:**

Pr. NOURI Abdelkader

**Président** Univ. Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi

Pr. Mourad ZAABAT

**Rapporteur** Univ. Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi

Pr. BOUDINE Boubekur

**Examineur** Univ. Frères Mentouri Constantine 1

Pr. BENBOUZA Mohammed. Salah

**Examineur** Univ. Hadj Lakhder Batna

**Année universitaire 2017/2018**

# Dédicace

Je dédie la présente thèse :

À ma mère et mon père pour leur affection et amour, la confiance et le soutien moral dont ils ont fait preuve tout au long de ces années de thèse.

*Mon époux* pour leurs encouragements et leur soutien.

*Mon enfant Wassim*


*A mes chères sœurs et mes chers frères.*

À tous les membres de ma grande famille :  
Benaboud et Berkani.

Merci pour tout. J'espère que vous êtes tout simplement fiers de moi, et je vous dédie ce travail.

*Ahlem Benaboud*

# **REMERCIEMENTS**

Je remercie  le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté, la santé et la patience de mener à terme ce travail.

Mon travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire des composants actifs et matériaux (LCAM) de l'Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, sous la direction de Monsieur le professeur **M. ZAABAT**.

Je dois d'abord exprimer mes chaleureux remerciements à mon encadreur décédé **Mr. BOUDINE Azeddine**, Professeur à l'Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, qui j'étais sincèrement touchés par son décès, c'était des pénibles moments que l'on a vécus.

Pas toujours facile de trouver les bons mots pour exprimer mon émotion et pour tenter de reconforter sa famille.

Ce mémoire C'est sûrement la meilleure façon pour moi d'exprimer mon soutien et ma gratitude envers sa mémoire et sa famille.

Mes remerciements vont tout d'abord à Monsieur **Zaabat Mourad**, Professeur à l'Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, avec qui j'ai eu la chance et l'honneur de travailler, d'être dirigé et enseigné, en me faisant bénéficier de ses compétences scientifiques, sa riche expérience et ses qualités humaines.

Je tiens à exprimer ma très grande reconnaissance et le témoignage de mon profond respect à Mr. **Aida Mohammed Salah**, professeur à l'université des Frères Mentouri-Constantine, pour l'attention qu'il a porté à cette thèse, pour ses encouragements, sa constante disponibilité et son aide précieuse.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur **NOURI Abdelkader**, Professeur à l'université d'Oum el Bouaghi, d'avoir accepté de présider ce mémoire, et à Monsieur,

**BENBOUZA Mohammed Saleh** Professeur à l'université Hadj Lakhder Batna, et à Monsieur **BOUDINE Boubekour**, professeur à l'université des Frères Mentouri–Constantine, pour avoir accepté de rapporter ce travail.

Je remercie, également, l'équipe du laboratoire LCAM (Laboratoire des composants actifs et matériaux), mes amis et connaissances pour leurs encouragements, en particulier : **S. Benzitouni, Dikra.B, K. Aicha , Tarak. S ,Imene. G , Amel ,B . Nouradine. B, Yamina. Z, Nadiya. R.**

*Ahlem Benaboud*



Table des  
Matières

---

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

**Chapitre I : Généralités sur les couches minces de  
ZnO, Propriétés et Applications**

I.1.	Introduction.....	5
I.2.	Définition.....	5
I.3.	Propriétés générales de l'oxyde de zinc.....	6
I.3.1.	Propriétés structurales.....	6
I.3.2.	Propriétés électronique.....	10
I.3.3.	propriétés optiques.....	12
I.3.4.	Propriétés catalytiques.....	13
I.4.	Applications de ZnO en couches minces.....	13
I.4.1.	Varistances.....	13
I.4.2.	Détection de gaz.....	14
I.4.3.	Protection UV.....	16
I.4.4.	Application aux photopiles solaires.....	17
I.4.5.	Applications piézoélectriques.....	17
I.4.6.	Photocatalyseur.....	19
I.4.7.	Applications en Spintronique.....	21
I.5.	les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	22

---

## **Chapitre II : Méthodes d'élaboration des couches minces de ZnO**

II.1.	Introduction.....	25
II.2.	Méthodes d'élaboration des couches minces.....	26
II.2.1.	Méthodes physique.....	26
II.2.1.1.	Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	26
II.2.1.2.	Dépôt par pulvérisation cathodique.....	26
II.2.1.3.	Pulvérisation ionique.....	27
II.2.1.4.	Ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition).....	28
II.2.1.5.	Epitaxie par jet moléculaire (MBE).....	29
II.2.2.	Méthode chimique.....	30
II.2.2.1.	Spray pyrolyse.....	31
II.2.2.2.	Méthode colloïdale.....	32
II.2.2.3.	Méthode sol gel.....	32
II.2.2.3.1.	Définition.....	32
II.2.2.3.2.	Description des étapes de réalisation des couches.....	34
II.2.2.3.2.1.	Spin-Coating ou centrifugation.....	34
II.2.2.3.2.2.	Meniscus-Coating ou l'enduction laminaire.....	36
II.2.2.3.2.3.	Dip-coating ou méthode de trempage-retrait .....	37
II.2.2.3.3.	Les avantages et les inconvénients du procédé sol_gel.....	37
II.3.	Conclusion.....	38

---

**Chapitre III : Préparation des couches de ZnO et de caractérisation**

III.1.	Introduction.....	40
III.2.	Préparation des couches minces.....	40
III.2.1.	La technique de sol_gel (dip coating).....	40
III.2.2.	préparation des solutions.....	42
III.2.2.1.	Acétate de zinc .....	42
III.2.2.2.	La Source de dopage .....	42
III.2.3.	Préparation des substrats.....	43
III.2.4.	Densification des couches minces.....	44
III.2.4.1.	Séchage des couches minces.....	44
III.2.4.2.	Recuit des couches minces.....	44
III. 3.	Technique de caractérisation.....	47
III.3.1.	Diffraction des rayons X (DRX).....	47
III.3.1.1.	Détermination de la taille des grains.....	48
III.3.1.2.	Détermination des coefficients de texturations.....	49
III.3.2.	Microscopie Électronique à Balayage (MEB).....	49
III.3.3	Microscopie à Force Atomique (AFM).....	50
III.3.3. 1.	Détermination de la rugosité.....	50
III.3.3. 2.	Taille de grain.....	50
III.3.4.	spectroscopie UV-Visible.....	51

III.4.	Application à la dégradation photocatalytique de l'Orange –II.....	52
III.4.1.	Préparation chimique des solutions aqueuses des colorants.....	52
III.4.1.1.	Elément chimique intervenant dans la préparation des solutions.....	52
III.4.1.2.	Préparation des solutions.....	53
III.4.2.	Montage expérimental utilisé.....	53
III.5.	Conclusion.....	55

**Chapitre IV : Résultats et discussions**

IV.1.	Introduction .....	58
-------	--------------------	----

**Partie IV.A : Couches minces d'oxyde de zinc (ZnO)  
dopées Fe**

IV.2.	méthodes de Préparation des couches minces ZnO dopé Fe.....	57
IV.3.	Caractérisation structurale.....	58
IV.3.1.	Effet du dopage.....	58
IV.3. 2.	Taille des grains.....	59
IV.3. 3.	Détermination des coefficients de texturation.....	62
IV.4.	Etudes morphologiques.....	63
IV.4.1.	Résultats d'analyse par MEB.....	63
IV.4.2.	Résultats d'analyse par AFM.....	67
IV.5.	Caractérisation optique.....	70
IV.5.1.	Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible.....	70
III.5.2.	gap optique.....	71

IV.5.3.	Energie d'Urbach.....	73
---------	-----------------------	----

**Partie IV.B : Application de dégradation  
photocatalytique de l'O-II**

IV.6.	Activité Photo catalytique.....	77
-------	---------------------------------	----

IV.6.1.	Effet de la concentration de dopage de Fe.....	77
---------	--	----

IV.6.2.	Cinétique de dégradation d'O-II.....	79
---------	--------------------------------------	----

IV.6.3.	Dégradation sur les couches dopées en Fer.....	79
---------	--	----

IV.6.4.	Mécanisme de la photodégradation d'O-II.....	80
---------	--	----

IV.7.	Conclusion .....	82
-------	------------------	----

	<b>Conclusion générale.....</b>	<b>83</b>
--	---------------------------------	-----------

	<b>Références bibliographique.....</b>	<b>85</b>
--	--	-----------



*Sommaire des  
Figures*

**Chapitre I**

<b>Figure I.1 :</b>	<b>Figure I.1.</b> Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et provenant de synthèse hydrothermale.	5
<b>Figure I.2 :</b>	Représentation les structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonal wurtzite.	7
<b>Figure I.3 :</b>	Structure cristalline hexagonale compacte de l'oxyde de zinc.	8
<b>Figure I.4 :</b>	(a) structure de bande de ZnO [Lam02] (b) Structure de la bande de valence du ZnO près du point $\Gamma$ [Mey04].	11
<b>Figure I.5 :</b>	Courbe de dispersion des indices de réfraction $n_e$ (a) et $n_o$ (b) dans ZnO.	12
<b>Figure I.6 :</b>	Principe de fonctionnement d'un capteur de gaz.	15
<b>Figure I.7 :</b>	Utilisation de détecteurs de gaz au quotidien.	15
<b>Figure I.8 :</b>	Fonctionnel d'un capteur de gaz semi-conducteur.	16
<b>Figure I. 9 :</b>	Vue en Coupe d'une photopile solaire	17
<b>Figure I.10 :</b>	Filtre à ondes acoustiques de surface utilisant un film piézoélectrique (ZnO, LiNbO <sub>3</sub> ) sur un film de diamant CVD Polycristallins déposé sur un substrat de silicium.	18
<b>Figure I. 11 :</b>	photo excitation schématique du photocatalysts de semi-conducteur et réactions redox suivantes.	20

**Chapitre II**

<b>Figure II.1 :</b>	Présentation des principaux procédés de dépôt couches minces.	25
<b>Figure II.2 :</b>	Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.	27
<b>Figure II.3 :</b>	Schéma représentatif de la pulvérisation ionique.	28
<b>Figure II.4 :</b>	Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.	29
<b>Figure II.5 :</b>	Schéma de principe et le bâti d'épitaxie par jet moléculaire.	30
<b>Figure II.6 :</b>	Schéma de la technique de pulvérisation spray.	31
<b>Figure II.7 :</b>	Schéma illustratif du dépôt par spin- coating.	36

<b>Figure II.8 :</b>	Dépôt de couches minces par Meniscus–Coating ou l'enduction laminaire.	36
<b>Figure II.9 :</b>	Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante.	37

### Chapitre III

<b>Figure III.1 :</b>	Photographie du dispositif permettant le dépôt de revêtements par dip-coating des échantillons.	41
<b>Figure III.2 :</b>	cycle de recuit.	45
<b>Figure III.3 :</b>	Diagramme décrivant l'élaboration des couches minces de ZnO Par voie Sol_gel.	46
<b>Figure III.4 :</b>	Illustration montrant la définition de $\delta\theta_{hkl}$ à partir de la courbe de Diffraction des rayons X.	48
<b>Figure III.5 :</b>	Représentation schématique d'un spectrophotomètre.	51
<b>Figure III.6 :</b>	Schéma de montage de teste photocatalytiques sous irradiation UV.	53
<b>Figure III.7 :</b>	Photo-dégradation de l'O <sub>2</sub> II :(a) ZnO pur et (b) ZnO dopé 5% FeCl <sub>3</sub> .	54

### Chapitre IV

<b>Figure IV.1 :</b>	Vue schématique du procédé pour la fabrication par étapes de FZO-NWs dans le régime fibreux ;la préparation de solution sol_gel, Plonger le substrat de verre dans une solution pour fabriquer la couche mince, et recuisant finalement le traitement.	58
<b>Figure IV.2 :</b>	Diffractograms de diffraction de rayon X des couches minces FZO- avec différentes concentrations de dopage de Fer.	59
<b>Figure IV.3 :</b>	Variation de la taille des cristallites de couches minces ZnO	

	en fonction de la concentration de Fer.	62
<b>Figure IV.4 :</b>	variation des coefficients de texturation des couches minces en fonction du dopage de Fer.	63
<b>Figure IV.5 :</b>	Microscopie électronique à balayage des couches minces de FZO-NWs : (a1, a2, a3) ZO, (b1, b2, b3) FZO3 et (c1, C2, c3) FZO5.	64
<b>Figure IV.6 :</b>	Analyse d'EDS de nos films de ZnO.	66
<b>Figure IV.7 :</b>	Visualisation 3D des observations par microscopie à force atomique de la surface des couches minces ( $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ ) de ZnO dopés au fer : (a) ZO et (b) FZO <sub>1</sub> , (c) FZO <sub>3</sub> et (d) FZO <sub>5</sub> .	69
<b>Figure IV.8 :</b>	Caractéristiques morphologiques des couches minces de ZnO: ZO, FZO <sub>1</sub> , FZO <sub>3</sub> et FZO <sub>5</sub> .	70
<b>Figure IV.9 :</b>	Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO dopés au fer : ZO, FZO <sub>1</sub> , FZO <sub>3</sub> et FZO <sub>5</sub> .	71
<b>Figure IV.10 :</b>	Structure de bande schématique d'un semi-conducteur : (a) à gap direct (b) à gap indirect.	72
<b>Figure IV.11 :</b>	La dépendance spectrale du coefficient d'absorption $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ de FZO-NWs avec différentes concentrations de dopage de Fer.	73
<b>Figure IV.12 :</b>	Fonction de distribution des états d'énergie dans la bande de conduction et de valence	74
<b>Figure IV.13 :</b>	Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ de FZO-NWs avec différentes concentrations de dopage de Fer.	75
<b>Figure IV.14 :</b>	variation d'énergie d'Urbach par rapport à la concentration de dopage: FZO, FZO <sub>1</sub> , FZO <sub>3</sub> , FZO <sub>5</sub> .	75
<b>Figure IV.15 :</b>	Les spectres représentatifs d'absorbance d'UV-Vis changent pendant une dégradation d'OII par FZO-NWs avec la concentration de dopage différente de Fe. (Concentration d'orange II = 12 mg/l, T = 25C, pH-7.7, avec l'irradiation	

	d'UV-365nm).	78
<b>Figure IV.16 :</b>	Cinétique de dégradation d'O-II par FZO-NWs avec différentes concentrations de dopage de Fe (concentration d'orange II = 12 mg/l, T = 25C, pH-7.7, avec l'irradiation d'UV-365nm).	79
<b>Figure IV.17 :</b>	Pourcentage de photodégradation d'O-II en fonction des concentrations de dopage de Fe en utilisant FZO-NWs.	80
<b>Figure IV.18</b>	Le mécanisme de la photodégradation d'O-II en utilisant l'hétérojonction $\text{Fe}_2\text{O}_4$ / $\text{ZnO-NWs}$ dans le système microfibre. La structure cristalline de cellules par la représentation de boule et de bâton de $\text{ZnO}$ et de $\text{Fe}_2\text{O}_4$ a été dessinée en employant le logiciel de VESTA 2.x.	81



*Sommaire des  
Tableaux*

**Chapitre I**

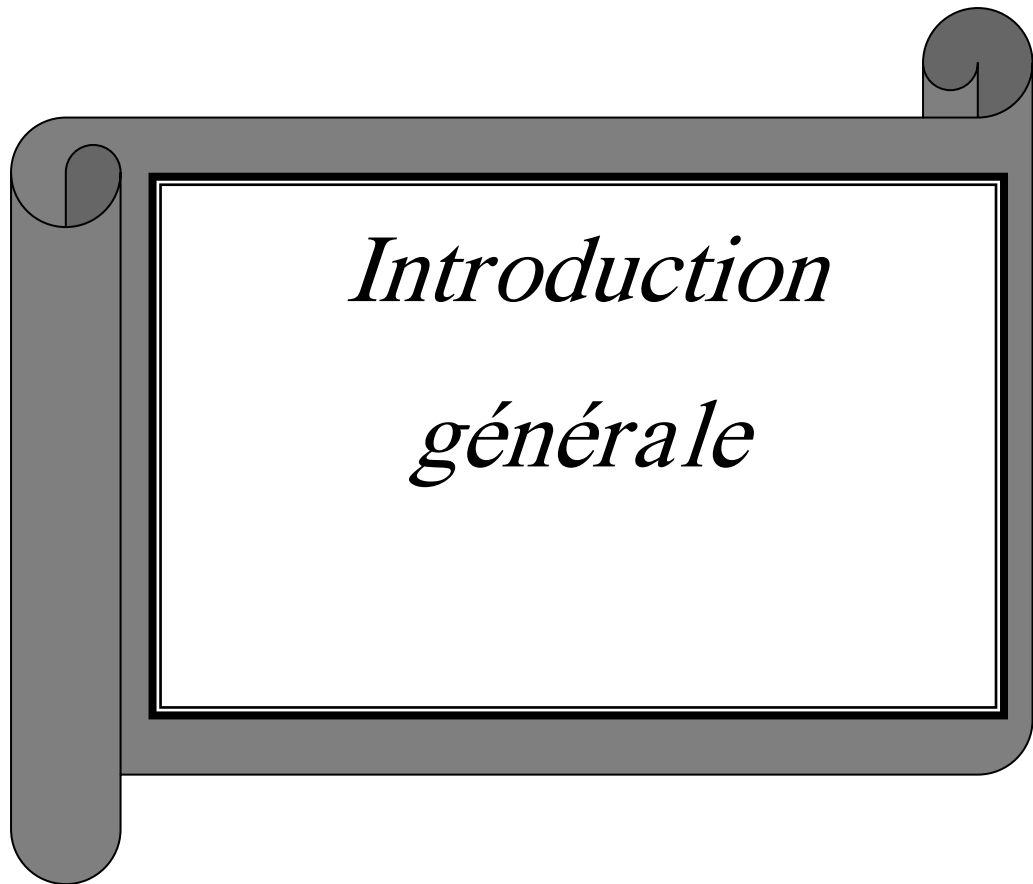
<b>Tableau I.1:</b>	Quelques propriétés générales de ZnO.	6
<b>Tableau I.2:</b>	Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO.	7
<b>Tableau I.3:</b>	Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.	8
<b>Tableau I.4:</b>	Différence d'énergie entre la bande de conduction et les différentes bandes de valence à 1.6 K [Mey04].	11

**Chapitre III**

<b>Tableau III.1 :</b>	Caractéristiques physiques de l'acétate de zinc.	42
<b>Tableau III.2 :</b>	Caractéristiques physiques de Chloride de Fer.	43
<b>Tableau III.3:</b>	Propriétés chimiques et physiques de l'Orange II.	52

**Chapitre IV**

<b>Tableau IV.1 :</b>	Influence de la concentration sur la taille des grains des couches mince de ZnO dopé et non dopé déposées par dip-coating.	60
<b>Tableau IV.2 :</b>	Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour Les paramètres de maille (a, c).	61
<b>Tableau IV.3 :</b>	Rapport atomique Fe/Zn.	67
<b>Tableau IV.4</b>	Analyses morphologiques	69
<b>Tableau IV.5:</b>	SEM, l'AFM et les paramètres de transmittance : taille de microfibers, taille de NWs, espace de bande d'énergie $E_g$ et épaisseur optique d d'énergie par exemple, d'Urbach.	76



*Introduction*

*générale*

### Introduction générale

L'étude de la matière à l'échelle nanométrique est le sujet d'un nombre croissant d'études, en raison des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation des nanomatériaux. Les nano-objets sont de plus en plus utilisés dans le cadre de nouvelles applications, et occupent une place de plus en plus importante dans notre vie. Ils sont la base d'une nouvelle révolution scientifique et technologique. Cet intérêt a permis le développement de diverses techniques d'élaboration chimiques ou physiques pour le contrôle de la morphologie et la taille des nanostructures ainsi que pour leur insertion éventuelle dans une matrice. Depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle, de nouvelles méthodes d'élaboration de matériaux appelées « procédé sol\_gel », se sont développées. Ces dernières permettent l'élaboration de matériaux de grande homogénéité et de grande pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles, Elles utilisent en effet des précurseurs très réactifs tels que les sels métalliques ou les alcoxydes  $M(OR)_n$ . Bien que décrites par Ebelman depuis 1845 [1], ces méthodes de synthèse n'ont trouvé de véritables applications industrielles qu'à partir des années 1950. Chimiquement, elles consistent en deux étapes principales qui sont l'hydrolyse (action de l'eau) et la condensation (formation d'un réseau oxyde).

De nos jours la chimie douce (sol\_gel) peut être considérée comme l'une des branches majeures des nanotechnologies, qui consistent à concevoir et synthétiser des dispositifs à l'échelle du nanomètre et qui rend possible l'élaboration d'une couche mince à des températures modérées. En outre, le procédé sol\_gel garantit l'obtention de produits d'excellente pureté, dans des systèmes de composition aisément ajustable et paramétrable. Pour notre étude, nous avons choisi la voie Sol\_gel, car elle est peu onéreuse, le traitement thermique ont été utilisé à basse température (400-600 °C), bonne propriété optique (UV-Visible) [2]. Simple à mettre en œuvre et conduit à la formation de matériaux de haute qualité, elle présente également l'avantage d'une grande souplesse d'utilisation aussi bien pour le dépôt en couche mince et en poudre. Sa souplesse de mise en œuvre autorise également une relative facilitée de dopage des matrices d'oxyde, ce qui peut aussi se faire suivant différents protocoles.

L'oxyde du zinc (ZnO) est un semi-conducteur à large gap direct ( $E_g=3.3\text{eV}$ ), [1,3] avec un certain nombre de propriétés physiques intéressantes. L'oxyde du zinc utilisé plus beaucoup pour les applications optoélectroniques telles que les détecteurs,

les cellules solaires, les diodes électroluminescentes (LED) [4] et systèmes photocatalytiques [5]. L'oxyde de zinc a une grande énergie de liaison de l'exciton de 60 meV [6-8]. Les couches minces de ZnO ont été obtenues par le dépôt de laser pulsé [4, 6, 9, 10], le spray pyrolyse [11, 12], sol\_gel [13, 14]. Le ZnO a attiré l'attention de nombreux chercheurs. Pour la production des couches minces d'oxydes du zinc on a utilisé l'acétate de zinc [ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; purity: 98%] [15, 16] dissous dans l'éthanol absolu [ $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ; purity: 99.8%] et ont été utilisés Monoéthanolamine [ $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ; purity: 99%] comme matière de départ du solvant et stabilisateur.

Dans ce contexte, nous avons choisi l'oxyde de zinc comme matériau de base. En effet, c'est un matériau relativement facile à déposer et surtout il se situe parmi les matériaux les plus intéressants du point de vue propriétés comparés aux autres matériaux.

L'objectif de notre travail, on a fait :

- L'élaboration des couches minces d'oxyde de Zinc déposées par la technique sol\_gel sur des substrats en verre;
- L'optimisation de la qualité des films minces de ZnO par les études de l'influence des conditions opératoires sur les propriétés physiques des couches.
- L'amélioration de la qualité de ces couches par l'étude de l'influence des dopants sur les propriétés structurales, optiques et morphologique afin d'obtenir des couches transparentes et conductrices.

Pour étudier ces paramètres, on a effectué différentes caractérisations. Les propriétés physiques de ces films ont été étudiées en fonction des conditions expérimentales. Pour ce faire, nous avons caractérisé nos films par diffraction X afin de déduire l'évolution de leur microstructure. Les propriétés optiques ont été étudiées à l'aide de la transmission dans l'UV Visible et morphologique pour étudiées la surface des films par la Microscopie électronique à balayage (MEB) et Microscopie à force atomique (AFM).

La thèse présentée dans le cadre de cette étude comporte quatre chapitres, une introduction générale et une conclusion générale.

## Introduction générale

---

Nous consacrons le premier chapitre à une étude bibliographique générale et à une description détaillée du matériau étudié dans son aspect fondamental, à savoir les structures du réseau cristallin, la structure de bandes électroniques, son intérêt technologique et ses avantages ainsi que ses propriétés structurales, physiques, chimiques. Les applications sont bien décortiquées.

Le deuxième chapitre est consacré aux techniques d'élaboration des TCOs. Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories : méthodes physiques et méthodes chimiques.

Le troisième chapitre a été réservé à une description détaillée de l'élaboration des différentes couches dopées et par les différentes concentrations Fer déposées par la synthèse Sol-gel – Dip-coating, Nous décrivons les paramètres importants qui contrôlent les propriétés et la croissance des couches minces. Ensuite, les différentes techniques de caractérisation des propriétés morphologiques, structurales et physiques comme la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie électronique à balayage (MEB) , la spectrophotométrie UV-VIS-, la Spectroscopie.

Dans le quatrième chapitre, nous regroupons et discutons les résultats expérimentaux concernant l'influence de dopage sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques des couches minces de ZnO en vue d'utiliser ces couches dans différents domaines d'applications comme la détection en UV,... et leur application de la dégradation photocatalytique de l'Orange -II.



# Chapitre I : Généralités sur les couches minces de ZnO, Propriétés et Applications

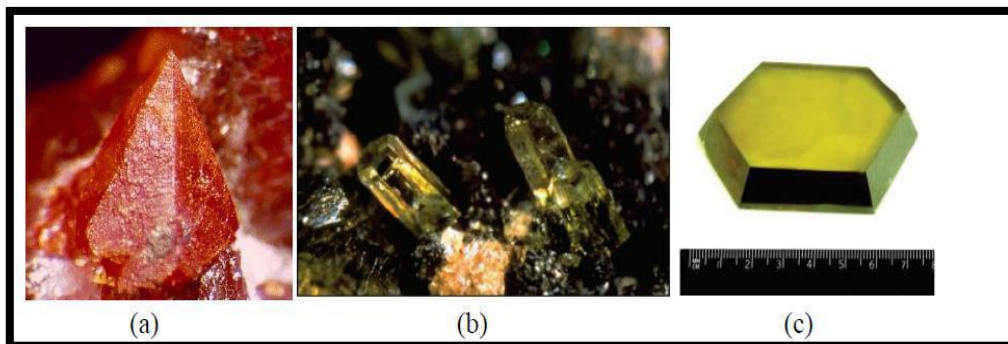
## I.1. Introduction

Les nanomatériaux semi-conducteurs font l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches, ces dernières années pour des fins technologiques en raison de leurs éventuelles applications dans les domaines de l'électronique et l'optoélectronique et photoniques, etc... [1]. L'un des semi-conducteurs les plus convoités est l'oxyde de zinc. Comme la plupart des autres composés semi-conducteurs à large bande interdite, le ZnO a d'abord été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé par la microélectronique. Son utilisation c'est ensuite limitée aux domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique.

Dans ce chapitre, Nous présenterons une étude bibliographique des oxydes transparents conducteurs, dont l'oxyde de zinc. Nous résumerons certaines méthodes, parmi les plus utilisées, pour obtenir ce matériau sous forme des couches minces.

## I.2. Définition

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type (II-VI) non toxique et à large gap direct (3,3eV) ayant une grande énergie de liaison d'exciton (60meV). Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un grand nombre d'applications. Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme sonde de produit chimique dans les couches minces ou encore comme matériau piézoélectrique [2]. L'oxyde de zinc ZnO est un matériau qui existe sous forme naturelle sous le nom de «Zincite», mais il peut aussi être synthétisé artificiellement sous forme massive (figure I.1).



**Figure I.1** : Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et provenant de synthèse hydrothermale [2].

# Chapitre I : Généralités sur les couches minces de ZnO, Propriétés et Applications

---

Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient : sa couleur rouge par exemple, est due à la présence de manganèse au sein du matériau. A l'état pur, il est transparent [3].

## I.3. Propriétés générales de l'oxyde de zinc

### I.3.1. Propriétés structurales

Les semi-conducteurs II-VI excepté CdO cristallisent soit dans la structure sphalerite (CFC) soit dans la structure wurtzite (hexagonale). L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral [2]. Le (tableau I.1) illustre quelques propriétés générales de ZnO.

**Tableau I.1:** Quelques propriétés générales de ZnO [2].

Densité (g/cm <sup>3</sup> )	5.642
Point de fusion (°C)	1975
Enthalpie de formation (k cal/mole)	83.17
Solubilité dans H <sub>2</sub> O à 29°C (g/100ml)	0.00016

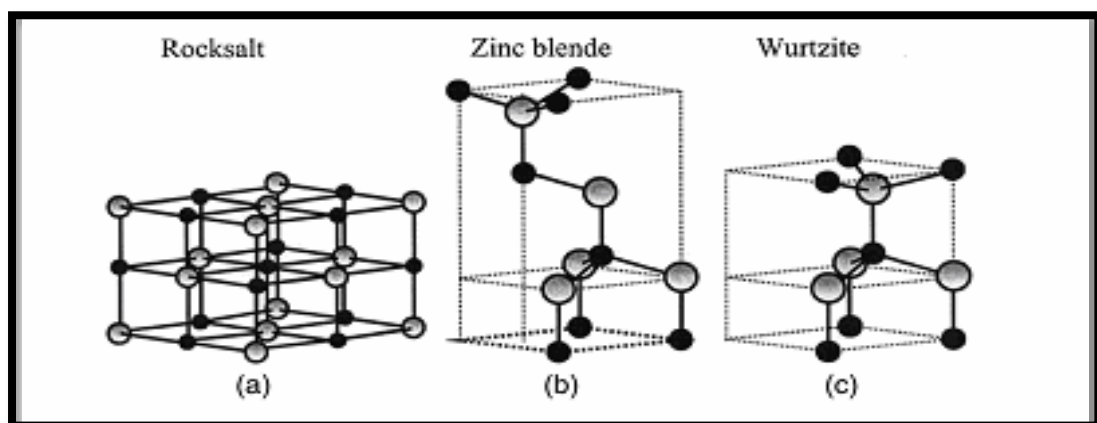
Du point de vue cristallographique le ZnO peut exister selon les conditions d'élaboration, par trois types de structures différentes. La première est la structure hexagonale stable dans les conditions normales. La seconde est la structure cubique, qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées [4]. Alors que, la troisième est la structure Rock –Salt, qui apparaît sous des pressions très élevées. Les deux premières structures possèdent des énergies de formation très voisines (figure I.2). Le tableau I.2 illustre la différence entre ces deux structures.

# Chapitre I : Généralités sur les couches minces de ZnO, Propriétés et Applications

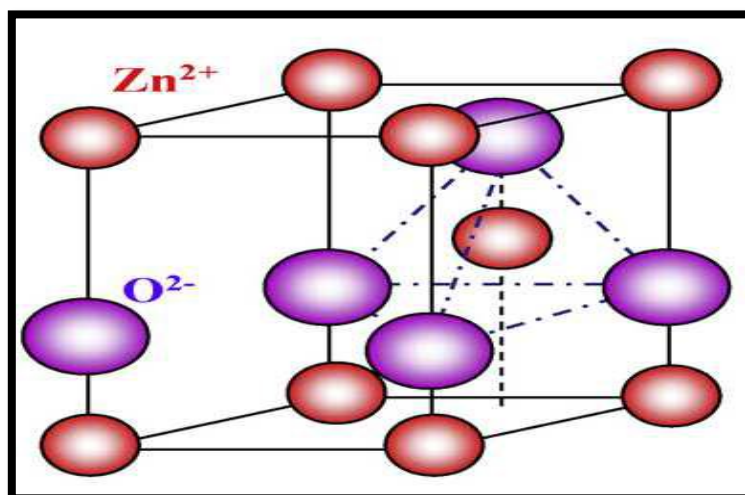
**Tableau I.2:** Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO [4].

	Structure wurtzite	Structure cubique
Paramètre de réseau (Å)	a=3.24 c=5.20	a= 4.28
Coordination (Z)	2	4
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	5.6	6.9
Groupe spatial	P6 <sub>3</sub> mc	Fm <sub>3</sub> m
Condition d'apparition (kbar)	Pression atmosphérique	Haute pression p ≥ 100

Le ZnO cristallise selon la structure la plus stable; c'est-à-dire la structure wurtzite; dans laquelle les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact [5, 6], et où les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (figure I.3). En effet, l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique. Le phénomène de la piézoélectricité du ZnO apparaît lorsque la distance entre les proches voisins dans la direction C est plus petite que pour les autres voisins.



**Figure I.2 :** Représentation des structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonale wurtzite [7].



**Figure I.3:** Structure cristalline hexagonale compacte de l'oxyde de zinc [8].

Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En effet, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de  $0,11 \text{ \AA}$  dans une direction parallèle à l'axe  $c$ . Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolarité des liaisons Zn–O [9]. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le (tableau I.3), on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [9], laissant des espaces vides de rayon  $0,95 \text{ \AA}$ . Il est possible que, 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 propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [10].

**Tableau I.3:** Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO [10].

Liaison covalente	Zn neutre : $1,31 \text{ \AA}$	O neutre : $0,66 \text{ \AA}$
Liaison ionique	Zn <sup>2+</sup> : $0,70 \text{ \AA}$ Zn <sup>2+</sup> : $0,78 \text{ \AA}$ Zn <sup>2+</sup> : $0,60 \text{ \AA}$	O <sup>2-</sup> : $1,32 \text{ \AA}$ (Pauling) [11] O <sup>2-</sup> : $1,24 \text{ \AA}$ (Goldsmith) [12] O <sup>2-</sup> : $1,38 \text{ \AA}$ (Shannon) [13]

# Chapitre I : Généralités sur les couches minces de ZnO, Propriétés et Applications

---

La maille hexagonale de la structure Würtzite se caractérise par trois constantes de réseau  $a = b$ ,  $c$  et  $\mu$ , où  $a$  est le côté d'un losange constituant la base ;  $c$  le côté parallèle à l'axe  $oz$  et  $\mu$  est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion  $O^{2-}$  et du cation  $Zn^{2+}$ . La coordonnée  $\mu$  est définie par la relation suivante:

$$\mu = 1/4 + c^2/3a^2 \quad (\text{I.1})$$

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace  $P6_3mc$  [14].

$$\mathbf{O} : (0, 0, 0) \text{ et } (2/3, 1/3, 1/2)$$

$$\mathbf{Zn} : (0, 0, \mu) \text{ et } (2/3, 1/3, \mu+1/2) \text{ avec } \mu = 3/8$$

Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure leur individualité, contrairement à ce que l'on attendait d'un cristal purement ionique Ce phénomène est due à l'homopolaire des liaisons Zn-O [14].

La distance séparant les plans réticulaires d'indices  $(h \ k \ l)$  est donnée par la relation [15] :

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

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation suivante :

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (\text{I.3})$$

Où  $R_a$  et  $R_c$  désignent, respectivement, le rayon de l'anion et celui du cation. L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

- pour une structure hexagonale compacte, on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8}c \quad (\text{I.4})$$

Avec 
$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (\text{I.5})$$

Et 
$$2R_a < a \quad (\text{I.6})$$

# Chapitre I : Généralités sur les couches minces de ZnO, Propriétés et Applications

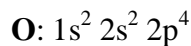
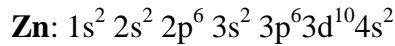
---

Comme la structure hexagonale compacte dérive de la structure cubique à face centrée (CFC) du zinc blende, on a aussi :

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (\text{I.7})$$

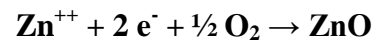
## I.3.2. Propriétés électronique

On rappelle que les structures électroniques de l'oxygène et de zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent la bande de conduction. La figure I.4 montre l'allure de la structure de bande de ZnO.

La réaction de formation du ZnO est la suivante :

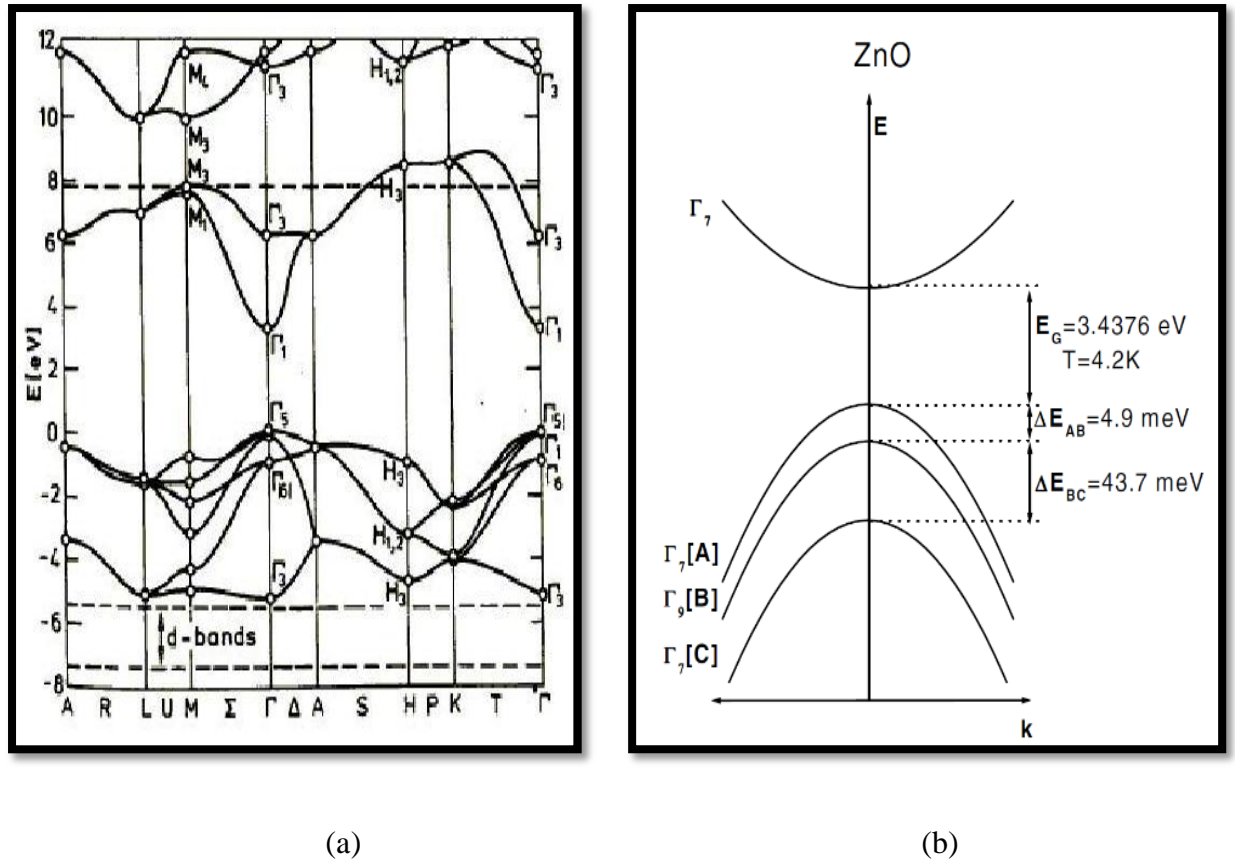


La structure de bande d'un semi-conducteur est un élément important pour caractériser le potentiel d'utilisation de ce matériau. Dans le cas du ZnO, la structure de bande montre que c'est un semi-conducteur à gap direct (figure I.4a), à savoir que son maximum de la bande de valence et son minimum de la bande de conduction se trouvent alignés dans l'espace des 'k' au centre de la zone de Brillouin (point  $\Gamma$ ). Une structure de bande simplifiée de ZnO (figure I.4 b), centrée autour du point  $\Gamma$ , a été proposée par Meyer et col. Elle est constituée de trois bandes de valences notées A, B et C par ordre décroissant d'énergie. Les différences d'énergie entre la bande de conduction et les différentes bandes de valence sont données dans le tableau I.4. Le gap direct de ZnO est de 3.437 eV à 1.6 K. L'énergie de ce gap ( $E_g$ ) a tendance à diminuer en augmentant la température. Ceci est dû à une augmentation du paramètre de maille engendré par la dilatation thermique, mais c'est aussi lié aux interactions électrons-phonons où la densité des phonons et leur couplage avec les électrons augmentent aussi avec la température. De ce fait, l'énergie de la bande interdite du ZnO suit la relation semi-empirique de Varshni qui met en évidence la diminution de l'énergie du gap des semi-conducteurs avec la température :

$$E_g = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (\text{I.8})$$

# Chapitre I : Généralités sur les couches minces de ZnO, Propriétés et Applications

Où  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux variables qui dépendent de la nature du matériau. Dans le cas du ZnO,  $\alpha = 0.00067$  et  $\beta = 672$  [16, 17].



**Figure I.4:** a) structure de bande de ZnO b) Structure de la bande de valence du ZnO près du point  $\Gamma$  [18].

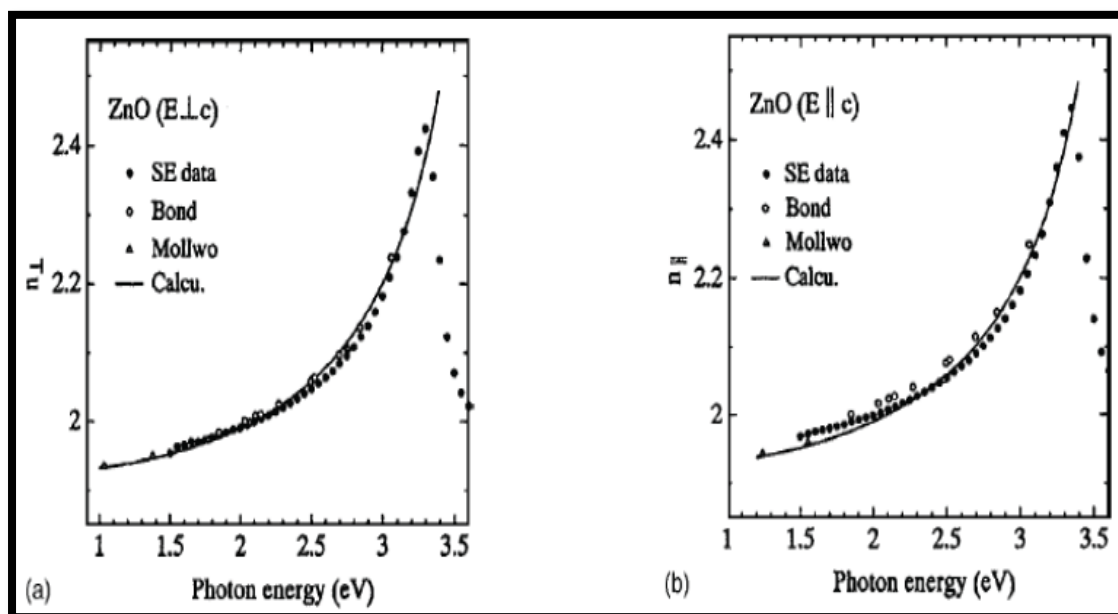
**Tableau I.4 :** Différence d'énergie entre la bande de conduction et les différentes bandes de valence à 1.6 K [18].

Energie	
$E_{gA}$	3.4375 Ev
$E_{gB}$	3.4425 Ev
$E_{gC}$	3.4813 eV

## I.3.3. propriétés optiques

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer les propriétés optiques d'un matériau. Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est qualifié de diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption inter bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction. Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite.

La figure I. 5 montre la dispersion des indices de réfraction  $n_e$  et  $n_o$  en fonction de la longueur d'onde [20].



**Figure I.5 :** Courbe de dispersion des indices de réfraction  $n_e$  (a) et  $n_o$ (b) dans ZnO [20].

# Chapitre I : Généralités sur les couches minces de ZnO, Propriétés et Applications

---

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0 [21]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 [22, 23]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [24, 25].

## **I.3.4. Propriétés catalytiques**

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ) [26]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont également été utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [27]. Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour des applications comme catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques. Un nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de  $Zn(OH)_2$ . Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre  $NH_3$  et  $Zn(OH)_2$  par activation ultrasonique en milieu aqueux [28].

## **I.4. Applications de ZnO en couches minces**

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications [29]. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme:

### **I.4.1. Varistances**

La varistance est un composant dont la résistance varie avec la tension appliquée. Elle est placée entre l'alimentation et l'installation électrique d'une maison. Elle est utilisée pour la protection contre les surtensions. Des varistances à base d'oxyde de zinc [30] ou des éclateurs sont commercialisées comme parafoudres. Ils permettent d'écouler les courants de foudre. Le non linéarité du parafoudre ZnO fait qu'une forte variation de courant provoque une faible variation de tension. Par exemple, lorsque le

## Chapitre I : Généralités sur les couches minces de ZnO, Propriétés et Applications

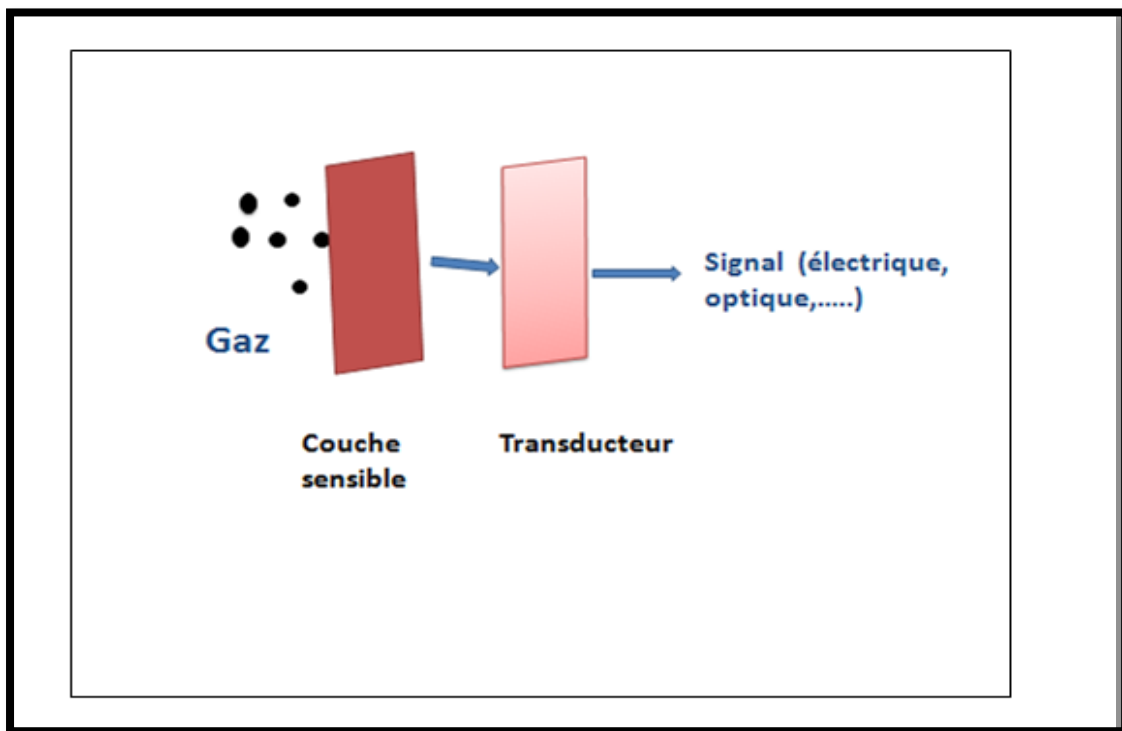
---

courant est multiplié par 107, la tension n'est multipliée que par 1,8 [31]. Ainsi, en 1989 sur 15000 parafoudres de ce type installés par EDF, après dix-huit mois d'expérimentation, seules deux défaillances ont été constatées et les Caractéristiques, vérifiées par des essais, n'avaient pas varié.

### I.4.2. Détection de gaz

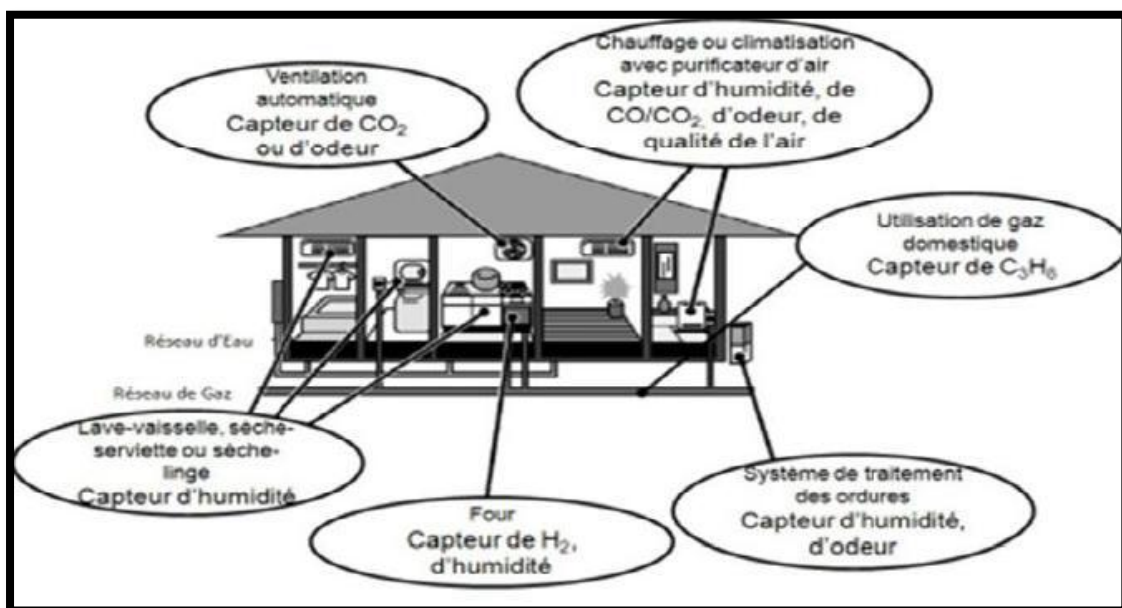
La détection de gaz est basée sur l'effet de l'interaction gaz-solide et plus particulièrement sur l'adsorption des molécules de gaz (adsorbat) par la surface de la couche (adsorbant), suite à cette interaction des réactions d'oxydoréduction se produisent à la surface du matériau et font varier la conductivité électrique du détecteur. Alors, on peut définir un capteur de gaz comme étant un composant dont au moins une de ses propriétés physiques (généralement la conductivité électrique) change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux [32].

D'une manière générale les capteurs de gaz sont des dispositifs composés d'un élément sensible, susceptible de pouvoir réagir avec certains gaz présents dans l'atmosphère environnante. Cette réaction peut s'accompagner d'une modification des propriétés physico chimiques de la couche sensible, qui, par un procédé de transduction, génère un signal électrique, optique, mécanique ou thermique (figure I.6). Ces variations peuvent alors être directement corrélées à l'évolution de la composition de l'atmosphère gazeuse dont il est possible de déterminer avec plus ou moins de précision la concentration certains gaz en présence [32].



**Figure I.6 :** Principe de fonctionnement d'un capteur de gaz.

La détection de gaz est devenue un outil très important aussi bien dans l'industrie que dans la vie quotidienne. La figure I.7 présente des exemples d'utilisations de détecteurs de gaz dans le quotidien.

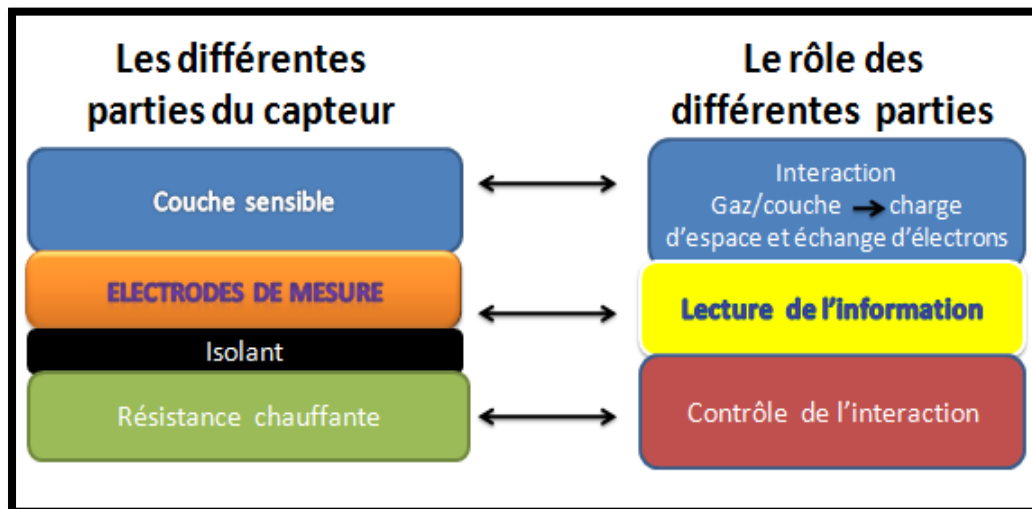


**Figure I.7 :** Utilisation de détecteurs de gaz au quotidien [32].

## Chapitre I : Généralités sur les couches minces de ZnO, Propriétés et Applications

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H<sub>2</sub>...) va engendrer une augmentation de la conductivité de la couche de ZnO alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Le seuil de détection, la reproductibilité, la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface. Des capteurs de gaz à base de l'oxyde de zinc (ZnO) ont été utilisés pour la détection du dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) ou du monoxyde de carbone (CO) [33].

Le schéma fonctionnel d'un capteur de gaz semi-conducteur est rappelé sur la figure I.8 ci-dessous :



**Figure I.8 :** Fonctionnel d'un capteur de gaz semi-conducteur [33].

### I.4.3. Protection UV

Son aptitude à absorber la lumière UV fait de l'oxyde de zinc un candidat de choix pour les crèmes solaires. Beaucoup de matériaux de type oxyde métallique sont employés dans la formulation de produits à usage cosmétique (crème, fond de teint, vernis à ongle), curatif (produits d'hygiène et de soin) ou préventif (crème solaire). L'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) sont utilisés dans les crèmes solaires. Cependant, pour la majorité des applications industrielles, des contraintes de transparence sont imposées : le matériau ne doit pas absorber dans le visible. Un tel matériau peut alors être transparent ou blanc selon sa morphologie et le milieu dans

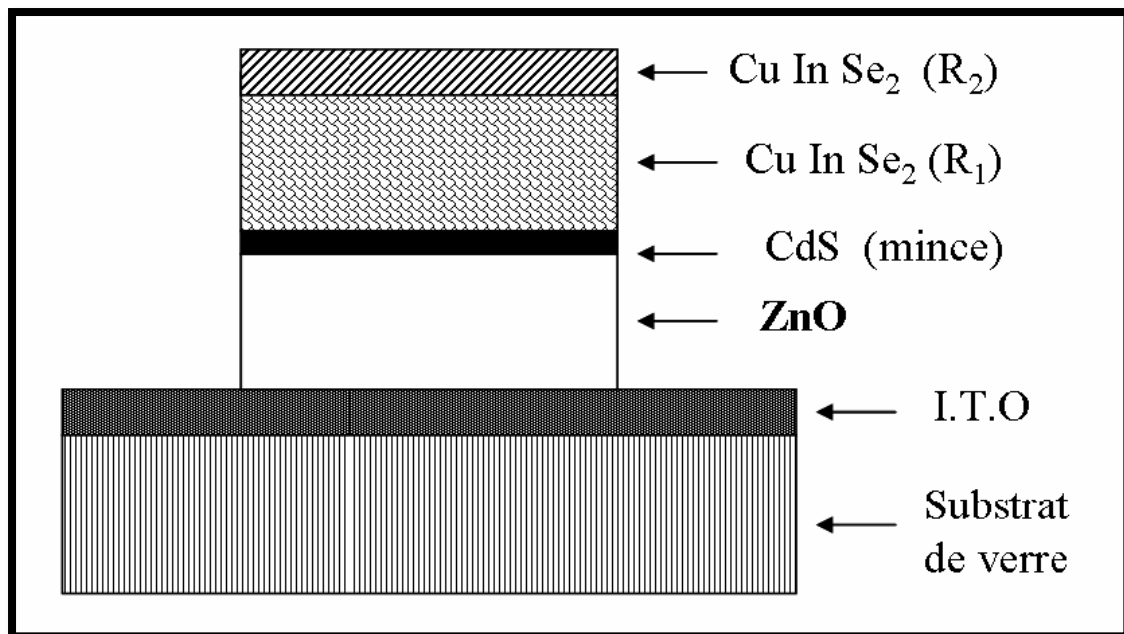
## Chapitre I : Généralités sur les couches minces de ZnO, Propriétés et Applications

lequel il est dispersé. Tout dépend de son indice de réfraction et de sa granulométrie. En effet, un matériau n'absorbant pas dans le visible, peut néanmoins présenter une coloration blanche par diffusion en raison d'un indice de réfraction dans le visible trop élevé ou des particules trop larges. Il en va ainsi de la grande majorité des absorbeurs UV actuels ( $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$ ) qui ne sont en fait, que des pigments blancs ont été détournés de leur application première [34].

Des films minces de  $\text{ZnO}$  de bonne conductivité et possédant une forte transparence dans le visible [35] ont été utilisés comme électrode transparente pour des cellules solaires [36].

### I.4.4. Application aux photopiles solaires

Les progrès réalisés durant ces dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de  $\text{ZnO}$  sont remarquables. La structure de base d'une cellule solaire est donnée par la figure I. 9.



**Figure I. 9 :** Vue en Coupe d'une photopile solaire [37].

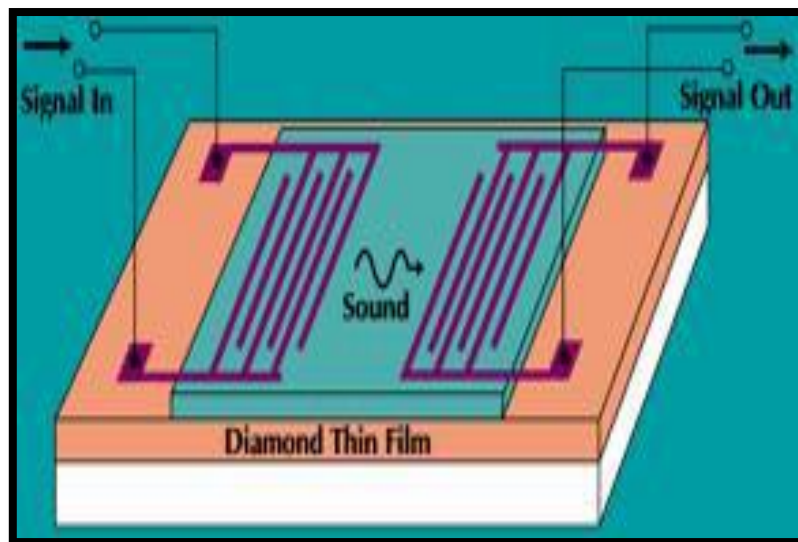
### I.4.5. Applications piézoélectriques

Les matériaux piézoélectriques sont des composés particulièrement intéressants en électronique, notamment dans les filtres à ondes acoustiques de surface SAW (Surface Acoustic Wave). Des filtres ont été développés avec des matériaux conventionnels. Le schéma de principe d'un tel filtre est présenté sur la figure I.10. Le

## Chapitre I : Généralités sur les couches minces de ZnO, Propriétés et Applications

---

signal électrique d'entrée génère une déformation qui devient une onde progressive dans un matériau piézoélectrique recouvert avec des électrodes interdigitées et lithographiées en surface. Cette onde de déformation se propage à la vitesse du son vers l'extrémité opposée et engendre, par effet piézoélectrique inverse, une tension qui est la réplique de la tension d'entrée. L'effet filtre apparaît dans le fait que seuls sont propagés les signaux ayant une fréquence dans une bande de fréquence. Elle est centrée sur une fréquence moyenne  $F = V / \lambda$  où  $V$  représente la vitesse du son dans le matériau piézoélectrique et  $\lambda$  la distance interdigit de l'entrée. Avec les matériaux conventionnels tels que le quartz, le niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ) ou l'oxyde de zinc, la vitesse du son varie de 2500 à 4500 m/s. La fréquence centrale  $F$  du filtre est de l'ordre de 2,5 GHz. Pour aller au-delà, les chercheurs ont imaginé de générer l'onde acoustique de déformation dans un matériau piézoélectrique et la faire propager dans le diamant qui présente une vitesse de propagation du son deux à trois fois plus élevée que dans les matériaux piézoélectriques conventionnels. En utilisant du ZnO ou du  $\text{LiNbO}_3$  sur du diamant CVD, la vitesse du son équivalente est de l'ordre de 10000 m/s. L'énergie transmise dépend fortement du couplage à l'interface entre les deux couches actives. La dimension d'un tel filtre est de l'ordre de quelques centaines de microns [38, 39].



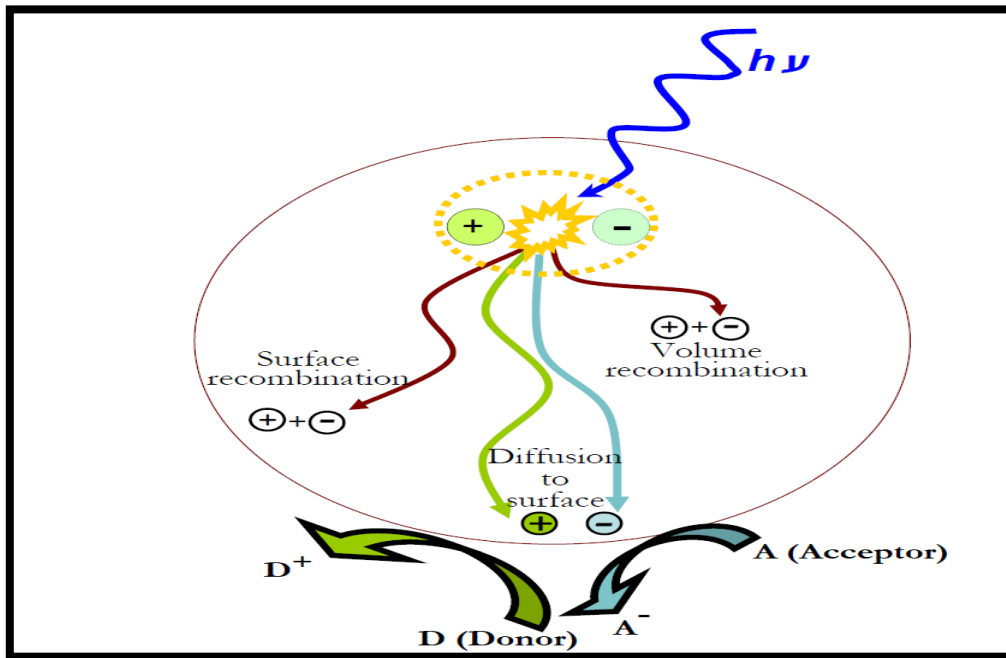
**Figure I.10 :** Filtre à ondes acoustiques de surface utilisant un film piézoélectrique ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ) sur un film de diamant CVD Polycristallins déposé sur un substrat de silicium [16].

## I.4.6. Photocatalyseur

Un catalyseur, est une substance généralement un semi-conducteur qui augmente la vitesse d'une réaction chimique. La photocatalyse se produit au niveau du catalyseur suite à l'absorption de photons d'énergie supérieure au gap, des paires électrons-trous sont créées dans le semi-conducteur, respectivement des photoélectrons dans la bande de conduction et des photo-trous dans la bande de valence. Ces porteurs de charges ont une durée de vie limitée. Ils peuvent soit se recombiner suivant divers mécanismes soit diffuser en surface du semi-conducteur du fait du gradient de potentiel provoqué par la courbure des bandes. L'énergie la plus basse de la bande de conduction définit le potentiel de réduction des photoélectrons tandis que l'énergie la plus haute de la bande de valence détermine la capacité oxydante des photo-trous. Simultanément, se produit le transfert de molécules vers la zone interfaciale, puis la diffusion de celles-ci et enfin leur chimisorption sur un site actif de la surface du catalyseur. Des réactions d'oxydoréductions sont alors possibles. La particule adsorbée est photo-réduite si elle présente un potentiel supérieur à celui des photo-électrons. Dans le cas contraire, elle peut-être photo-oxydée si son potentiel est inférieur à celui des photo-trous.

Les matériaux catalyseurs les plus employés sont des semi-conducteurs à large bande interdite, bien souvent des oxydes ou des sulfures ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ...) [40, 41]. De ce fait, l'énergie potentielle des porteurs de charges photo générés dans la bande de conduction et de valence est en accord avec les potentiels électrochimiques de couples redox ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$  et composés organiques) et peuvent réagir via des réactions d'oxydo-réduction.

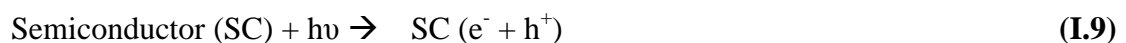
La photocatalyse peut être utilisée dans le domaine du traitement de l'eau, de l'air et de la désodorisation, mais aussi comme agent antibactérien et trouve une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées.



**Figure I. 11** : photo excitation schématique du photocatalysts de semi-conducteur et réactions redox suivantes.

Le mécanisme du photocatalysts est illustré dans la figure I.11. Il y a de quatre processus qui peuvent se produire après l'absorption de la lumière. Paire d'Électron-trou l'un ou l'autre recombine ou émigre sur la surface menant à l'oxydation et à la réduction des adsorbants. Les recombinaisons peuvent se produire sur la surface ou dans la majeure partie du photocatalysts. Ainsi, sur l'irradiation optique, il y a une vie suffisante pour paire d'électron-trou pour le transfert de charge à l'espèce adsorbée sur la surface du semi-conducteur. Cette vie est dans le régime des nanosecondes [42]. Dans l'absence de tels accepteur et donateurs, paire de électron-trou recombine dans quelques-uns nanosecondes [43, 44].

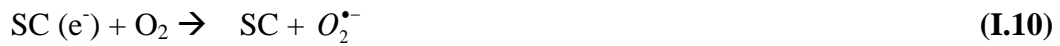
En présence de l'eau et de l'oxygène, une chaîne des réactions se produisent. L'eau est oxydée par les trous positifs et l'oxygène est réduit par le photoélectron de la bande de conduction. Espèce réactive de l'oxygène tel que le  $H_2O_2$ ,  $O_2^{\bullet-}$  et hydroxyle OH radical sont produits. Les réactions qui sont favorisé avec l'absorption de photon ( $h\nu$ ) sont données ci-dessous [43].



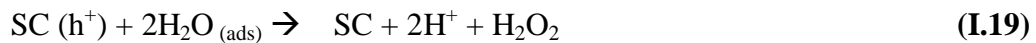
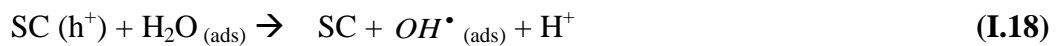
# Chapitre I : Généralités sur les couches minces de ZnO, Propriétés et Applications

---

Les réactions qui sont lancées avec l'électron ( $e^-$ ) de bande de conduction sont données comme suit :



Les réactions qui sont lancées avec le trou ( $h^+$ ) de bande de valence sont données Comme suit :



Résulter espèce fortement réactive de l'oxygène (telle que le  $H_2O_2$  et  $O_2^{\bullet-}$ ) et attaque radicale d'hydroxyle (OH) les contaminants organiques sur la surface menant à la dégradation. Ainsi le semi-conducteur optiquement lumineux de photocatalysts peut dégrader et minéraliser les composés organiques par une série de réactions d'oxydation [43].

## I.4.7. Applications en Spintronique

La Spintronique est un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques. Elle se manifeste sous forme d'une baisse significative de la résistance observée sous l'application d'un champ magnétique externe. Depuis la découverte de la magnétorésistance Géante (GMR) en 1988, la Spintronique débouche actuellement sur des applications importantes, la plus connue étant l'utilisation à la lecture des

## Chapitre I : Généralités sur les couches minces de ZnO, Propriétés et Applications

---


disques durs [45, 46]. Les matériaux fortement polarisés en spin utilisés sont synthétisés en dopant des oxydes semi-conducteurs non magnétiques avec des ions magnétiques. On obtient ainsi des oxydes magnétiques dilués "Diluted Magnetic Semi-conducteur (DMS)". Parmi ceux utilisés, on peut citer le  $\text{TiO}_2$  dopé CO ou le ZnO dopé CO. Le dopage par de tels ions permettrait d'observer des transitions ferromagnétiques proches de la température ambiante [47]. Si la possibilité de fabriquer des structures ferromagnétiques à température ambiante est concrétisée, cela ouvrira la voie à de nouveaux systèmes électroniques basés sur le spin magnétique (spintronic), comme les transistors à effet de champs magnétique.

### I.5. les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié [48]. Un TCO est un oxyde à la fois transparent et conducteur. De nombreux matériaux sont actuellement utilisés comme TCO, nous citons :  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , ZnO,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{CdSnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO),  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Cd}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ,  $\text{CdInO}_x$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$ ...etc [49]. Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction, voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la Bande de conduction est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO ( $\sim 3\text{-}4$  eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à celle du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible. Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le  $\text{SnO}_2$  et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est le ZnO [50].

# Chapitre I : Généralités sur les couches minces de ZnO, Propriétés et Applications

---



*Chapitre II :*  
*Méthodes  
d'élaboration des  
couches minces de  
ZnO*

## II.1. Introduction

L'élaboration des couches minces est une étape décisive, car les propriétés physiques du matériau résultant en dépendent, il est donc important de choisir la méthode d'élaboration la plus appropriée à l'application destinée et de contrôler au maximum les conditions d'élaboration. Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des Couches minces de ZnO, dans ce chapitre on a décortiqué la méthode sol gel, qui la méthode adoptée dans notre étude, Puis on décrit les techniques que nous avons utilisées pour caractériser les couches minces élaborées.

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent.

Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories : méthodes physiques et méthodes chimiques.

Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme (figure II.1) suivant :

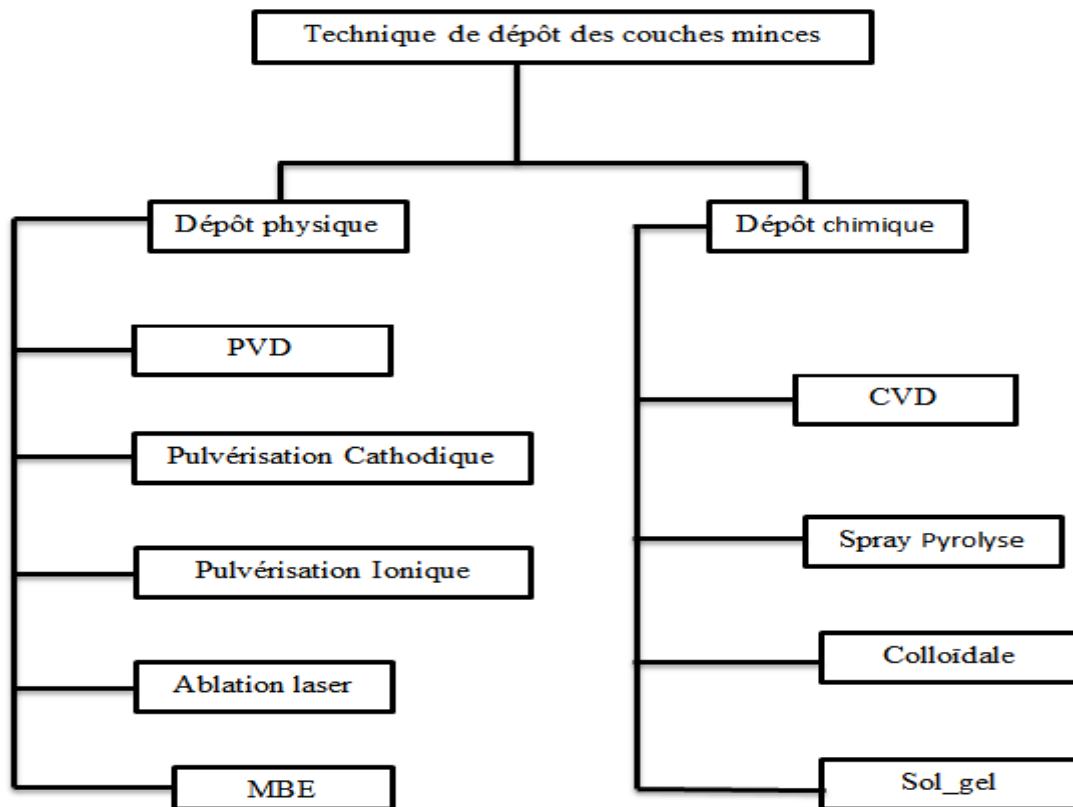


Figure II.1: Présentation des principaux procédés de dépôt couches minces [1].

## **II.2. Méthodes d'élaboration des couches minces**

### **II.2.1. Méthodes physique**

#### **II.2.1.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)**

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) présentent beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Par exemple, les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler [1]. Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme les techniques CVD.

La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament ou avec un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien en utilisant un laser. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée.

#### **II.2.1.2. Dépôt par pulvérisation cathodique**

Le phénomène de pulvérisation a été observé en 1852 par Grove et Pulcker en étudiant la décharge électrique dans les gaz [2]. Sous l'effet de bombardement ionique, la cathode se pulvérise en se déposant sous forme de couche mince sur les parois de l'enceinte en verre. Aujourd'hui, le schéma simplifié d'un pulvérisateur consiste à placer, en configuration d'un condensateur plan, le substrat (anode) en face d'une plaque du matériau à déposer (cathode). Le milieu ambiant est rempli d'un gaz pulvérisant, généralement de l'argon. Quand la décharge électrique est établie entre les deux électrodes, la cathode (ou cible) est constamment bombardée par les ions d'argon ce qui permet l'éjection d'atomes ou groupe d'atomes qui viendront se condenser sur le substrat pour constituer la couche mince. Cette technique est connue sous le nom de pulvérisation cathodique et son développement a conduit à l'apparition de plusieurs types d'appareils qui permettent de pulvériser divers matériaux séparément ou simultanément [3]. Les dispositifs les plus utilisés sont :

- ✓ pulvérisation diode en tension continue (ou DC) qui se limite à la pulvérisation des matériaux conducteurs. La pulvérisation RF ou la tension DC est remplacée par une tension radiofréquence ( $f=13,56$  MHz ou égale à ses harmoniques). Cette dernière méthode permet la pulvérisation des matériaux conducteurs et non

Conducteurs. La pulvérisation peut avoir l'option magnétron quand un champ magnétique est appliqué dans le plan de la cible, et perpendiculairement au champ de décharge et qui a l'avantage d'augmenter la vitesse de dépôt et d'uniformiser la couche mince.

- ✓ La pulvérisation est dite réactive si on ajoute un gaz additionnel (par exemple : N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) pour synthétiser des nitrures ou oxydes de matériaux. Les couches pulvérisées ont une meilleure adhérence au substrat que les couches évaporées (figure II.2).

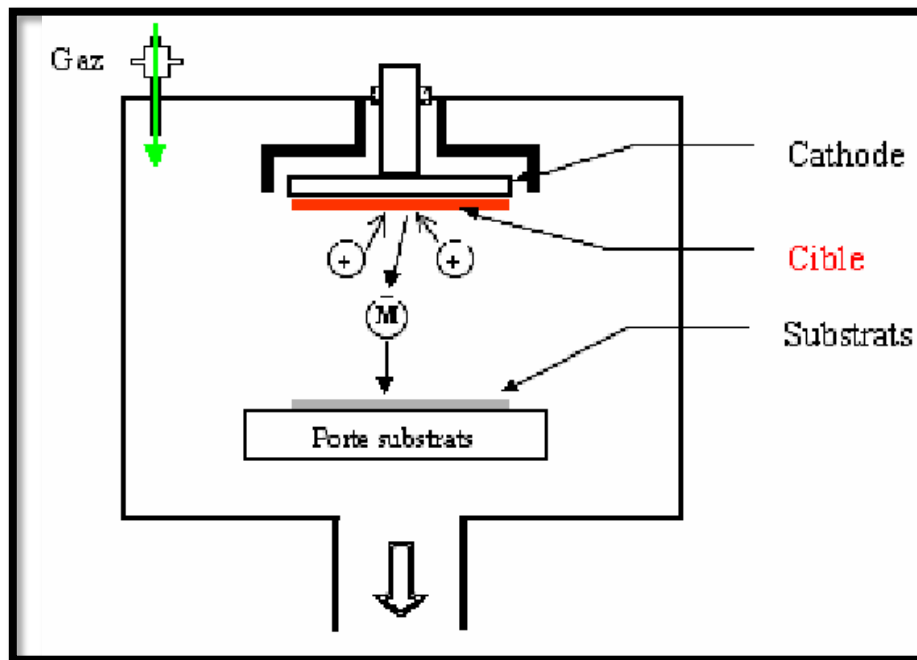


Figure II.2 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.

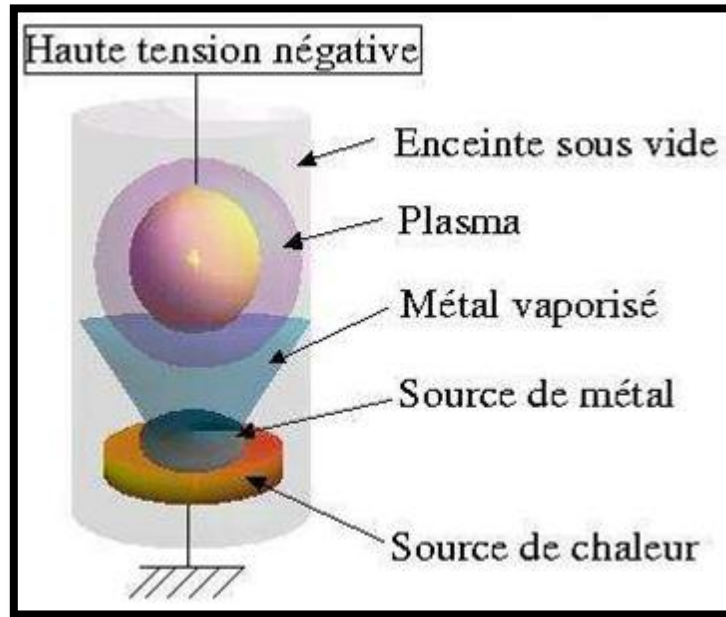
### II.2.1.3. Pulvérisation ionique

Le matériau d'apport est évaporé par chauffage sous vide. Le métal s'évapore puis vient se condenser sur le substrat dans un plasma de gaz neutre argon. Le plasma est obtenu en chargeant la pièce à un potentiel négatif en haute tension (figure II.3).

Cette méthode permet l'évaporation du matériau dans une enceinte sous pression résiduelle ( $10^{-1}$  à  $10^{-2}$  Torr) en introduisant de l'argon. La décharge pendant le dépôt sert à ioniser les vapeurs du matériau à déposer. Un nuage diffus se forme alors autour du substrat puis le dépôt s'effectue de façon uniforme [4].

L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'obtenir de très faibles vitesses de dépôt et de contrôler avec précision son épaisseur. De plus, l'environnement ultra

vide minimise la contamination des couches contrairement à la pulvérisation cathodique ou le film en croissance est soumis aux effets du plasma [1].



**Figure II.3 :** Schéma représentatif de la pulvérisation ionique [4].

#### II.2.1.4. Ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition)

L'ablation laser (PLD Pulsed Laser Déposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau (figure II. 4) dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts). Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [5]. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [6]. L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique.

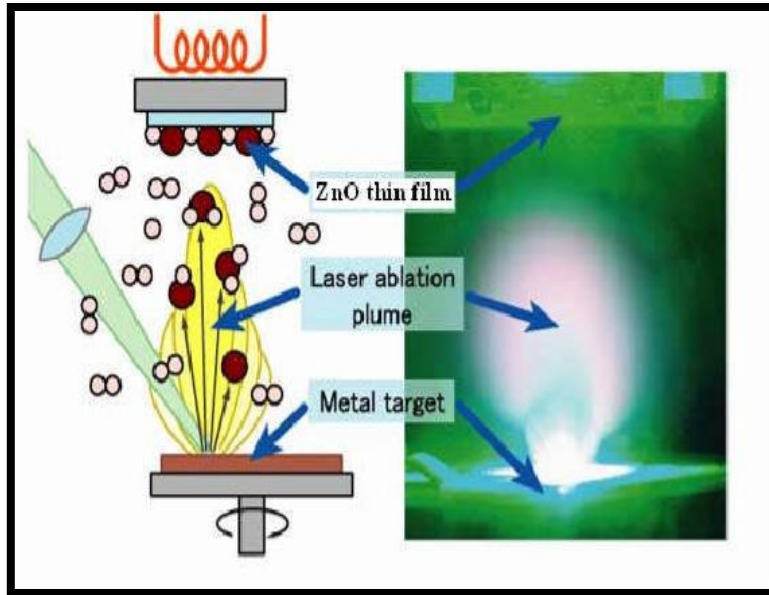
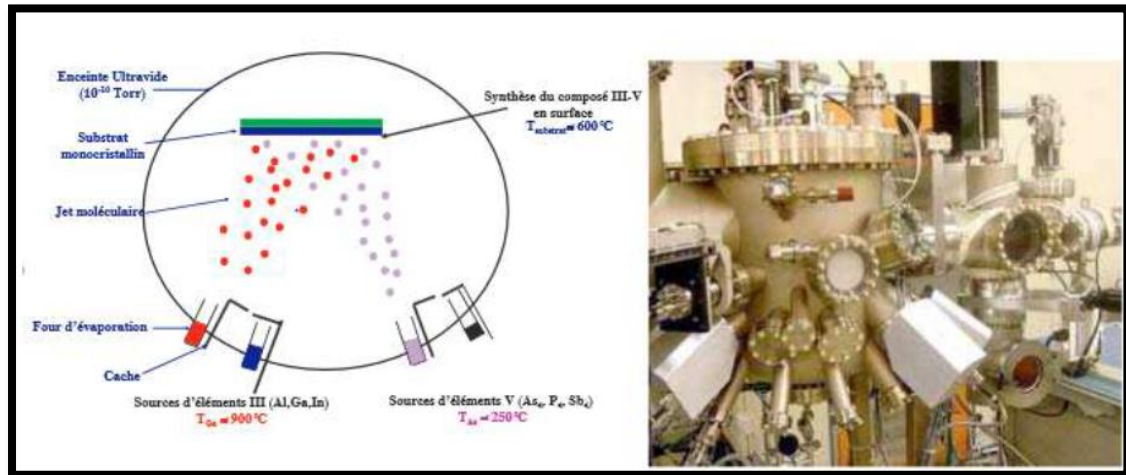


Figure II.4 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [6].

#### II.2.1.5. Epitaxie par jet moléculaire (MBE)

On l'appelle aussi la technique de dépôt à trois températures. Cette technique a pris naissance en 1960 aux Etats-Unis, elle consiste à faire interagir des flux atomiques ou moléculaires dirigés vers un substrat généralement monocristallin porté à température adéquate [7]. Le principe est de projeter des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé. Les cibles utilisées pour l'évaporation peuvent être de nature et de dopage différents, mais pour chaque élément évaporé, il faut adapter la puissance nécessaire pour le chauffage des cellules et le porte-substrat. Un jet de molécules en direction du substrat est créé; et ainsi des structures très complexes peuvent être réalisées couche par couche, telles que les super réseaux, les diodes laser, les transistors à forte mobilité d'électron (HEMT). On obtient par cette technique une très grande précision de croissance, des jonctions très abruptes. Les inconvénients majeurs de cette technique est que le dépôt est très lent (la vitesse de croissance est de l'ordre de 1nm par minute) et ne permis le dépôt que sur un seul substrat à la fois. Elle est très coûteuse et ne concerne que les dispositifs à très forte valeur ajoutée [8]. Elle est particulièrement adaptée au dépôt des composés III-V, du fait de leur évaporation non congruente (figure II.5).

On distingue trois types : l'épitaxie en phase liquide, l'épitaxie en phase vapeur et l'épitaxie en phase solide.



**Figure II.5:** Schéma de principe et le bâti d'épitaxie par jet moléculaire [9].

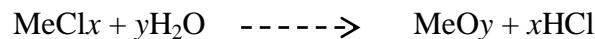
### II.2.2. Méthode chimique

Technique de dépôt par voie chimique (CVD) "Chemical Vapor Déposition" permet de réaliser des dépôts sur un substrat chauffé, à partir de la décomposition de précurseurs gazeux le plus souvent hydrocarbures, hydrures mais aussi fluorures, iodures, organométalliques. L'épaisseur des dépôts peut aller du micromètre à plus d'un centimètre avec des vitesses de dépôt pouvant varier de quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres par heure. Les matériaux déposés sont denses, très adhérents sur les substrats, et peuvent recouvrir des pièces de formes complexes avec une bonne homogénéité en épaisseur. La structure granulaire et l'orientation cristallographique de croissance peuvent être contrôlées. Cette technique possède cependant un inconvénient majeur, la limite de température que peut supporter un substrat. En effet, le substrat doit être chauffé à une température qui est en général comprise, selon les matériaux à déposer, entre 500°C et 2000°C, afin que les réactions chimiques voulues puissent avoir lieu. Or, de nombreux matériaux ne peuvent pas être chauffés à ces températures sans se détériorer ou subir des modifications de caractéristiques physiques. C'est pourquoi, le plus souvent, ce procédé de dépôt est assisté par plasma.

### II.2.2.1. Spray pyrolyse

La technique de pulvérisation chimique réactive spray est un processus technique de traitement et est utilisée dans la recherche pour préparer des couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches, la technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). C'est une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition. La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des multicouches peuvent être facilement préparées en utilisant cette technique souple. La méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre [10] et dans la production de pile solaire [11].

La déposition des films d'oxydes en utilisant la méthode spray consiste dans l'hydrolyse des chlorures qui s'effectue en phase vapeur selon la réaction suivante :



L'équipement typique de la méthode du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, d'une résistance de chauffage du substrat, d'un contrôleur de température et d'un générateur à ultrasons (figure II.6).

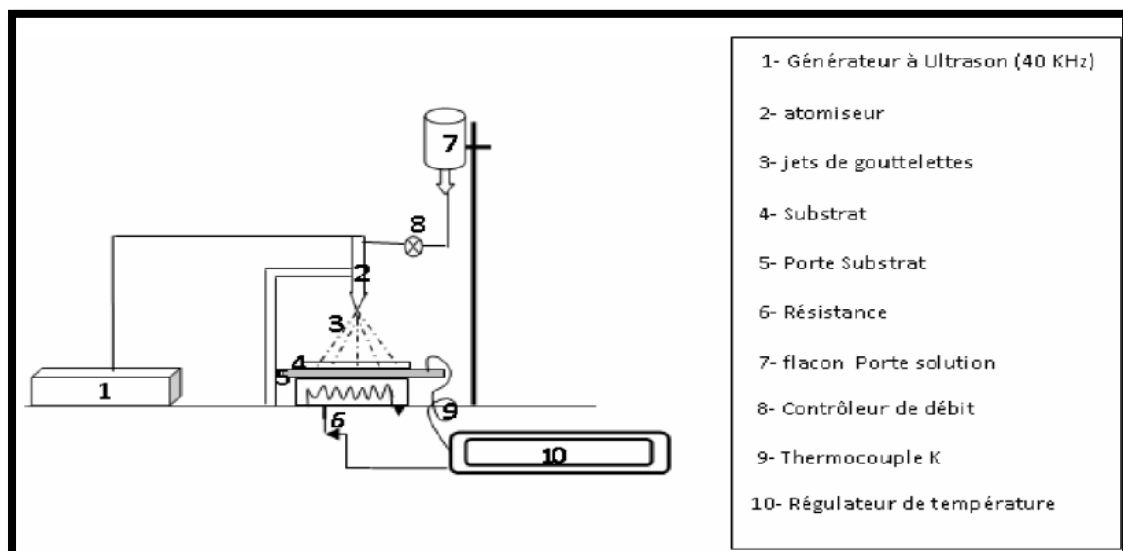


Figure II.6 : Schéma de la technique de pulvérisation spray [18].

Les films obtenus par cette méthode peuvent être amorphes, Polycristallins ou monocristallins. Leurs propriétés dépendent :

- Des paramètres opératoires du dépôt : pression, composition et flux du mélange utilisé.
- Du substrat : sa structure, sa nature chimique, et les traitements subis en amont du dépôt peuvent fortement influencer la croissance du dépôt.
- De la température opératoire.

### **II.2.2.2. Méthode colloïdale**

Dans cette technique, le dépôt est réalisé à partir d'une solution colloïdale préalablement élaborée. L'état colloïdal, ou solution colloïdale, est un état de la matière demi liquide. Il s'agit d'une dispersion de matière dans un liquide (solvant), structuré en granules nommées micelles (agrégat de molécules en solution colloïdale) de diamètre variant généralement entre 2 et 200 nm. L'obtention d'une telle solution est régit par un phénomène de solvation, ce dernier consiste à détruire les liens électrostatiques entre les atomes et les molécules du matériau à dissoudre et les remplacent par de nouveaux liens avec ses propres molécules et conduit à une nouvelle structure.

En d'autres termes, la solvation est une proche association entre les molécules du solvant et la molécule ou les ions du soluté. La stabilité d'une solution colloïdale résulte de l'équilibre entre les interactions attractives et les interactions répulsives qui s'exercent sur les particules. Ces interactions dépendent notamment de la température et du pH de cette dernière [1].

### **II.2.2.3. Méthode sol gel**

#### **II.2.2.3.1. Définition**

Depuis l'antiquité, le verre était fabriqué par la fusion d'un sable de silice auquel on ajoute des fondants tels que : la soude, la potasse et la chaux. La fusion pâteuse d'un tel mélange ou gel, permet de le travailler à façon : coulage de verre plat, moulage de motifs à trois dimensions et soufflage de verre creux. Ces dernières décennies ont vu l'émergence d'une nouvelle voie d'élaboration, qui permet d'obtenir du verre sans passer par la fusion. Cette nouvelle technique de synthèse est connue sous le nom de méthode Sol\_gel. En effet, ce nouveau procédé permet l'élaboration

du verre par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution. Cette technique a ainsi offert aux verriers la possibilité de développer des méthodes d'élaboration originales, particulièrement performantes pour les dépôts de revêtements. Historiquement, la première synthèse par ce procédé d'un verre de silice a été décrite par un chimiste français, J.J. Ebelmen. Selon ses observations, sous l'action d'une atmosphère humide un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide. Le procédé Sol\_gel était né. Cependant, il a fallu attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie Verrière [6].

L'idée de base du procédé sol\_gel ; qui est l'abréviation de Solution-Gélification consiste à hydrolyser grâce à l'humidité de l'air un précurseur de la solution, afin d'obtenir un sol (suspension de petites macromolécules de taille inférieure à 10 nm). Le gel (solide amorphe élastoplastique, formé par un réseau réticulé tridimensionnel) est obtenu par polymérisation du sol. Un prétraitement thermique de séchage à une température voisine de 100 °C, suivi d'un recuit thermique à une température appropriée, permet de densifier ce gel conduisant ainsi à un matériau solide. Nous revenons cette méthode dans le chapitre IV vu que nous l'avons utilisé dans notre travail.

De nos jours, les procédés de synthèse par voie Sol\_gel désignent un nouveau type d'élaboration de matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires. Plus précisément, on appelle procédé Sol\_gel, tout procédé qui permet d'élaborer un solide à partir d'une solution en utilisant un sol ou bien un gel dans l'étape intermédiaire.

Le premier brevet Sol\_gel a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs d'automobiles. Plusieurs autres brevets ont suivis pour la production d'autres produits, en particulier des revêtements permettant d'accroître le contraste optique des écrans cathodiques. L'intérêt scientifique a été beaucoup plus tardif et le premier congrès international « Glass and Glass Ceramics from Gels » ne s'est tenu qu'en 1981 à Padoue [12].

Depuis, les progrès ont été rapides et le procédé Sol\_gel s'est étendu à d'autres domaines : les céramiques, les matériaux hybrides ou organominéraux et même depuis peu aux biomatériaux [13]. L'originalité du procédé Sol\_gel réside dans

L'obtention en solution et à basse température ; c'est donc de la chimie douce ; d'un solide ou d'une poudre de structure généralement amorphe qui fournit un matériau amorphe ou cristallin par recuit thermique ultérieur. Cette méthode permet notamment, l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique [14,15], l'électronique [16] et les biomatériaux.

Parmi les principaux facteurs qui contrôlent ce processus, nous pouvons citer : le taux d'humidité et la température de la salle de préparation, le pH de la solution, la nature du catalyseur, la concentration de la solution de dépôt. De manière Synoptique, nous pouvons dire que le processus Sol\_gel se fait en quatre grandes étapes :

1. Etape physico-chimique où prédominent les paramètres chimiques, c'est en fait l'étape de préparation de la solution de dépôt.

2. Etape de dépôt des couches minces, où les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important. C'est à cette étape que se forme la couche mince de gel.

3. Etape de séchage, où la température joue un rôle fondamental. C'est à cette étape que se forme la couche mince de xérogel amorphe.

4. Etape de densification où les paramètres physiques et mécaniques influent grandement sur les performances de la couche finale. Dans cette étape de traitements thermiques, se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales.

### **II.2.2.3.2. Description des étapes de réalisation des couches**

Le procédé sol-gel est une méthode bien adaptée à la préparation de films minces (de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres). Parmi les méthodes de dépôt de films sol-gel, seules trois méthodes permettent de réaliser des films d'épaisseur contrôlée. Les techniques utilisées sont le "spin-coating", le "dip-coating" et le "meniscus-coating". Cette dernière est moins connue et permet le dépôt de couches sur des substrats plats de taille industrielle [17].

#### **II.2.2.3.2.1. Spin-Coating ou centrifugation**

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des

investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du  $\text{cm}^2$  mais la porosité des couches obtenues est considérablement plus élevée.

Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, qui sont schématisées sur la figure II.7 :

1. Le dépôt de la solution.
2. Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
3. La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
4. L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé : Meyerhofer [18] a publié un modèle tenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt : l'épaisseur ( $h$ ) est alors donnée par la relation suivante :

$$h = c \left( \frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{1/3} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$c$  : une constante

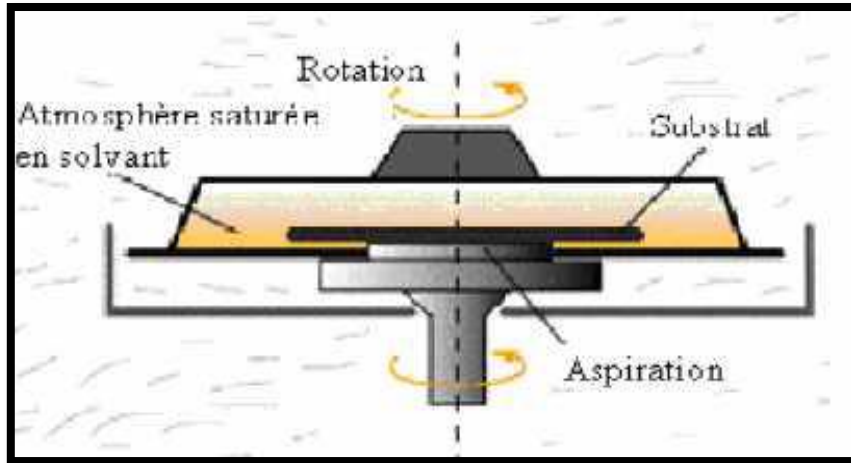
$e$  : la vitesse d'évaporation,

$\eta$  : la viscosité de la solution

$\omega$  : la vitesse de rotation

$\rho$  : la densité de la solution.

Il est alors possible pour une solution dont la viscosité est connue, de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation.

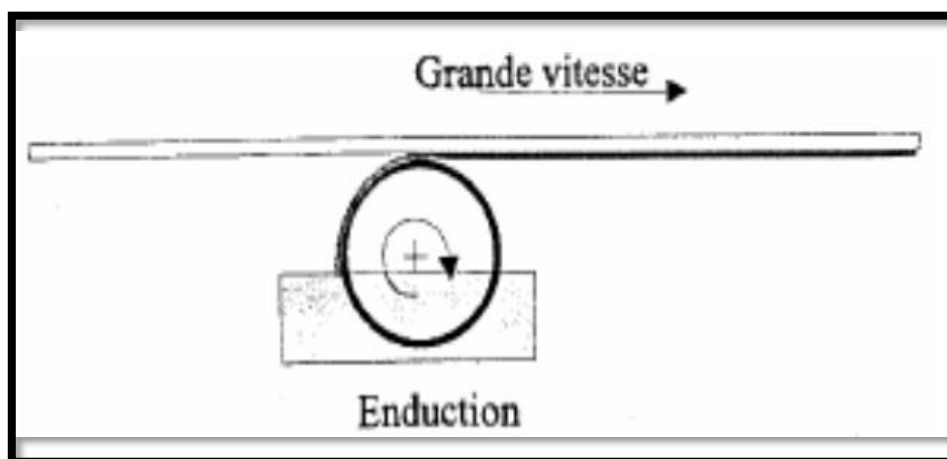


**Figure II.7 :** Schéma illustratif du dépôt par spin-coating [19].

Cette technique présente l'avantage d'obtenir des couches très homogènes avec une épaisseur constante à n'importe quel point de la couche, néanmoins les couches obtenues ont des épaisseurs faibles ce qui constitue une gêne lors de certaines méthodes de caractérisations comme la détermination des constantes optiques par la spectrophotométrie UV-Visible, qui demande une épaisseur supérieure à 200nm afin de pouvoir observer les franges d'interférences [20].

#### II.2.2.3.2.2. Meniscus-Coating ou l'enduction laminaire

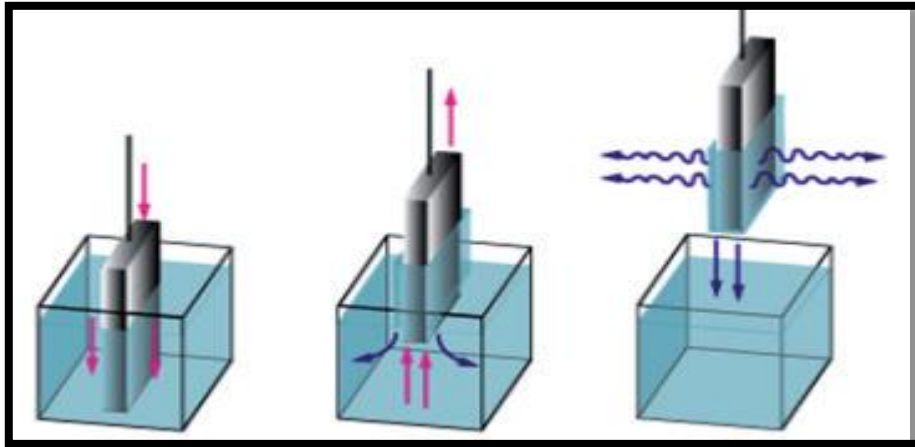
On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution [21] (figure II.8). Ce procédé permet de traiter des grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans l'industrie.



**Figure II.8:** Dépôt de couches minces par Meniscus-Coating ou l'enduction laminaire [21].

### II.2.2.3.2.3. Dip-coating ou méthode de trempage-retrait

Le " dip-coating " ou trempé (figure II.9) est le procédé qui 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 [22].



**Figure II.9:** Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante.

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation. Le choix d'une technique particulière de dépôt de couches minces dépend de plusieurs facteurs [23]. Les derniers sont le matériau à déposer, la vitesse de dépôt désirée, les limites imposées par le substrat, telle que la température maximum de dépôt, l'adhérence du dépôt sur le substrat, le dépôt sur des substrats complexes ou non, la pureté du matériau envisagé pour la solution idéale et pour une solution de remplacement, aussi les considérations écologiques et la facilité d'approvisionnement du matériau à déposer.

### II.2.2.3.3. Les avantages et les inconvénients du procédé sol\_gel

- **Les avantages du procédé sol\_gel [24, 25]**

-Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.

-mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.

-Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.

-Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.

-Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.

-Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération

- **Les limites du procédé sol gel [25, 26]**

-Coût des précurseurs alcoxydes élevé.

-Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.

-manipulation d'une quantité importante de solvants.

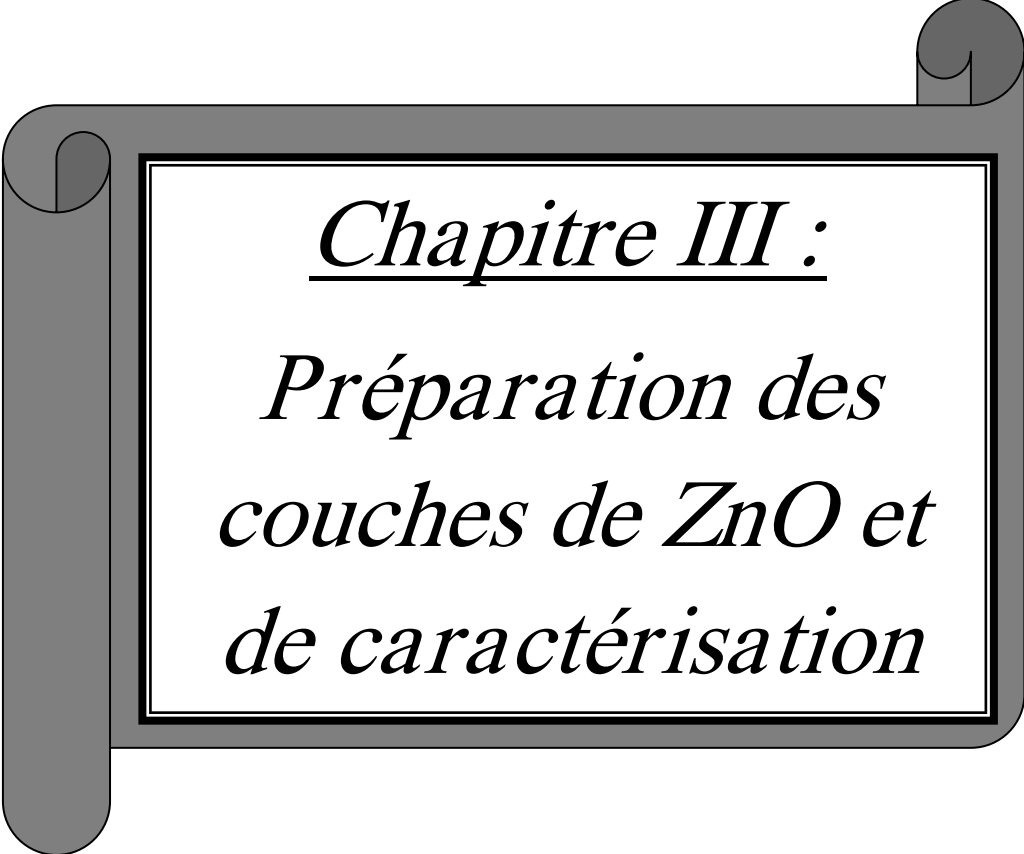
-l'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court-circuit lors des tests électriques.

### II.3. Conclusion

Dans ce chapitre Nous rappeler très brièvement quelques techniques permettant l'élaboration des couches minces. On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces :

1. les méthodes physiques.
2. les méthodes chimiques.

Les méthodes physiques sont en général utilisées en recherche scientifique, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement (vitesse de dépôt plus grande). La structure des films déposés peut être mono ou multicouches avec des épaisseurs pouvant varier d'un plan atomique (quelques Angstrom) à plusieurs centaines de micromètres. Leurs propriétés physiques (électriques, magnétiques, optiques, ...) dépendent de leur microstructure qui est étroitement liée à la méthode de dépôt. Au cours de ce chapitre, nous avons décrit la technique de déposition des couches minces par Sol\_gel. Cette dernière est la méthode la plus utilisée que nous avons détaillée dans ce chapitre.



*Chapitre III :*  
*Préparation des  
couches de ZnO et  
de caractérisation*

### III.1. Introduction

L'oxyde de zinc présente de grands intérêts pour des applications industrielles et joue un rôle de plus en plus important dans notre vie quotidienne. L'étude de ce matériau permet de mieux maîtriser ses propriétés qui sont intimement liées aux modes de préparation. Selon la nature du processus, il existe de nombreuses techniques de dépôt de ZnO qui sont réparties en méthodes chimiques et méthodes physiques.

Dans Cette partie expérimentale de thèse qui a été effectuée au sein du Laboratoire de composants actifs et matériaux, de la Faculté des Sciences exactes à l'université d'Oum el Bouaghi. Nous essaierons de donner une description sommaire de la méthode utilisée pour la synthèse de nos films minces. D'abord, nous décrivons le principe et le dispositif expérimental de la technique chimique de dépôt par sol-gel dont nous avons fait usage pour fabriquer nos films minces de ZnO pure et dopées par les différentes concentrations de Fer (0% , 1%, 3%, et 5%) par la technique sol-gel (Dip-Coating), Ensuite nous présenterons les différentes techniques employées pour l'analyses de nos échantillons telles que la Diffraction de Rayons X (DRX), la Spectrophotométrie UV-VIS, la Microscopie a Force Atomique (AFM), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

### III.2. Préparation des couches minces

#### III.2.1. Technique de sol-gel (DIP-COATING)

La technique de dépôt chimique par sol-gel est caractérisée par un dispositif expérimental simple, il est présenté par la (figure II.1). Le dépôt des couches minces de ZnO par la voie sol-gel est réalisé grâce à un dispositif de trempage (Dip coating model DC SINGLE SMALL. L'échantillon est soigneusement disposé au-dessus de la solution et descend à une vitesse constante contrôlée grâce à un programme de contrôle par micro-ordinateur. Une fois immergé dans la solution, on laisse le substrat quelques secondes pour stabiliser et homogénéiser la solution, et puis nous le remontons à une vitesse constante. La stabilité de la solution est primordiale pour éviter la formation de traces sur l'échantillon. Nous laissons notre échantillon immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils.

Le procédé a été décrit en cinq étapes [1]:

## Chapitre III : Préparation des couches de ZnO et de caractérisation

- l'immersion,
- le début de sortie du substrat,
- le dépôt du liquide et début de l'écoulement,
- l'écoulement
- l'évaporation.

Lorsque le solvant de synthèse est l'alcool ou un mélange alcool /eau, la phase d'évaporation commence dès le début du retrait et se poursuit lors des étapes ultérieures. Les principaux paramètres qui affectent l'épaisseur du dépôt par ce procédé sont : la vitesse d'extraction, la concentration ainsi que la viscosité de la solution et le temps d'immersion. L'épaisseur du film s'accroît avec l'augmentation de ces derniers [2].

Outre les paramètres cités précédemment, des conditions techniques, telles que la régularité du déplacement ou l'inclinaison du substrat, peuvent influencer dans des proportions plus ou moins importantes l'épaisseur des dépôts [3].

Les schémas suivants (figure III.1) présentent l'instrumentation nécessaire à la technique du dip-coating.



**Figure III.1:** Photographie du dispositif permettant le dépôt de revêtements par dip-coating des échantillons.

## Chapitre III : Préparation des couches de ZnO et de caractérisation

- (1) : Bras de déplacement vertical des échantillons.
- (2) : enceinte close.
- (3) : Substrat du verre.
- (4) : Solution dans le Bécher.
- (5) : Pilotage informatique.

### III.2.2. Préparation des solutions

Les couches minces sont élaborées en milieu liquide par la voie sol\_gel. Le processus que nous avons retenu est le dip-coating.

#### III.2.2.1. Acétate de zinc

Le précurseur acétate de zinc ( $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ ) ou matériau source est dissout dans du éthanol absolu ( $C_2H_5OH$ ) avec une concentration de 0,3M, pour produire des couches minces de ZnO pur ces caractéristiques sont illustrées dans le (tableau III.1).

**Tableau III.1** : Caractéristiques physiques de l'acétate de zinc [4].

Acétate de zinc	Propriétés physiques
Apparence	Solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique
La formule moléculaire	$Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$
Formule Wt	219,50
État physique	Solide
Masse moléculaire	209,38 (g/mole)
Densité	1,735 g/ml à 20 °C
Point de fusion	237 °C

#### III.2.2.2. La Source de dopage

Nous avons utilisé comme source de dopage Le chlorure de Fer (III), également appelé chlorure ferrique ou perchlorure de fer, est un sel de fer de formule chimique  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ . C'est un composé très hygroscopique qui émet des

## Chapitre III : Préparation des couches de ZnO et de caractérisation

vapeurs dans l'air humide sous l'effet de l'hydrolyse. La réaction de dissolution dans l'eau est très exothermique et forme une solution acide marron. Ce liquide corrosif est utilisé pour traiter les eaux usées et les eaux d'adduction. Il est également utilisé pour l'attaque de métaux à base de cuivre, notamment ceux présents dans les circuits imprimés en microélectronique ainsi que l'acier inoxydable. Le chlorure de Fer (III) anhydre est un acide puissant, utilisé comme catalyseur dans des réactions de chimie organique. La forme hexahydratée, jaune, est la forme commerciale la plus courante du chlorure ferrique, ces caractéristiques sont illustrées dans le (tableau III.2).

**Tableau III.2 :** Caractéristiques physiques de Chlorure de Fer [5].

Acétate de FeCl <sub>3</sub>	Propriétés physiques
Apparence	Hexahydratée 97%, jaune en solution : marron
La formule moléculaire	FeCl <sub>3</sub> . 6H <sub>2</sub> O
État physique	Solide
Masse moléculaire	162.21g/mol
Insolubles	≤ 0.01%
Point de fusion	1808 K
Susceptibilité magnétique des éléments et des composés inorganiques	15250 X <sub>m</sub> /10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>

### III.2.3. Préparation des substrats

Les couches de ZnO sont déposées sur substrat du verre monocristallin. D'indice de réfraction  $n = 1,517$  et d'épaisseur d'environ 2 mm découpées en carré de dimensions (2.5×2.5 cm<sup>2</sup>), pour une longueur d'onde incidente  $\lambda = 632,8\text{nm}$ , et de température de transition vitreuse  $T_g = 650^\circ\text{C}$ . La qualité du dépôt des échantillons dépend de la propreté et l'état de surface du substrat. Le nettoyage est donc une étape importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la

## Chapitre III : Préparation des couches de ZnO et de caractérisation

---

surface du substrat ne comporte à l'œil nu, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur les substrats, et son uniformité (épaisseur constante). Avant de tremper les substrats dans la solution, ils sont d'abord nettoyés selon le protocole, Ensuite les substrats sont passés au bain ultrason (figure III .5) avec la séquence suivante :

- ✚ découpage des substrats à l'aide d'un stylo à pointe en diamant;
- ✚ Nettoyage dans un bain d'acétone soumis à des ultra-sons pendant 10 min à la température ambiante ;
- ✚ Rinçage avec de l'eau distillée 10 min ;
- ✚ Nettoyage avec le méthanol 10min ;
- ✚ Rinçage avec de l'eau distillée 10 min ;
- ✚ Enfin séchage à l'aide d'un four.

### III.2.4. Densification des couches minces

L'étape du dépôt est suivie par deux autres opérations thermiques essentielles: le séchage et le recuit. Ils sont nécessaires à l'obtention des couches minces de bonne qualité.

#### III.2.4.1. Séchage des couches minces

Une fois déposées, les couches minces ont subi un séchage à 250°C pendant 3 min dans L'étuve de marque MEMMERT, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant et de gélifier la couche.

Le séchage est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité ; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Pour l'élaboration de nos couches, nous avons procédé à des séchages de 3 minutes pour éviter la création de craquelures dans le matériau, après avoir attendu un peu de temps que les produits les plus volatils se soient évaporés.

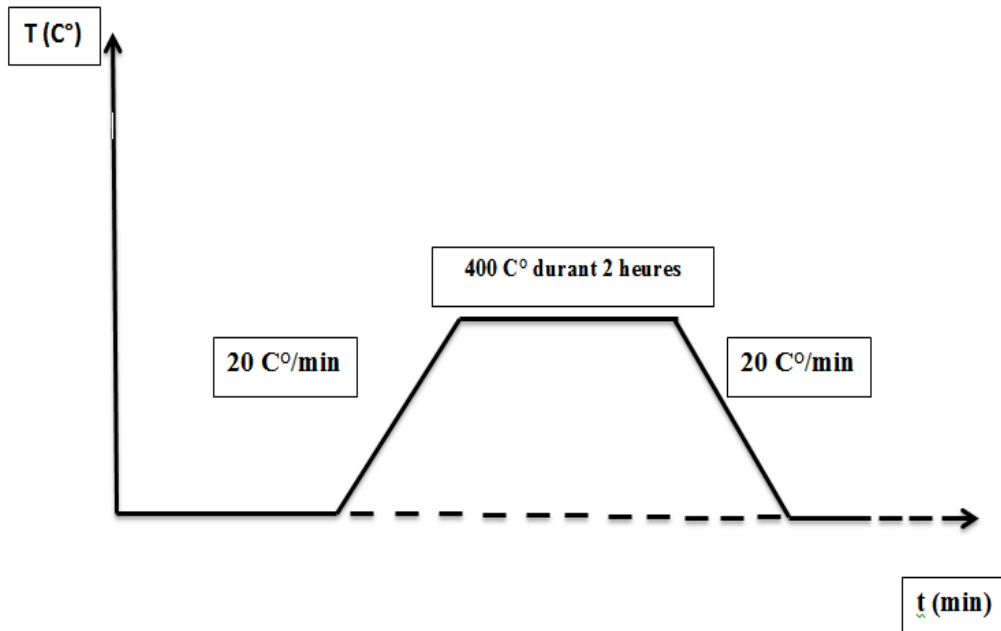
**Le cycle** : dip + séchage, est répété plusieurs fois pour l'obtention d'un film final multicouche. Nombre de répétition (20 couche).

#### III.2.4.2. Recuit des couches minces

Dans cette thèse le recuit opéré après l'élaboration des couches minces dans un four de type Nabertherm (30-3000). Avec une vitesse de chauffage et refroidissement de 20 C°/min, ce processus permet d'éliminer les résidus organiques des précurseurs

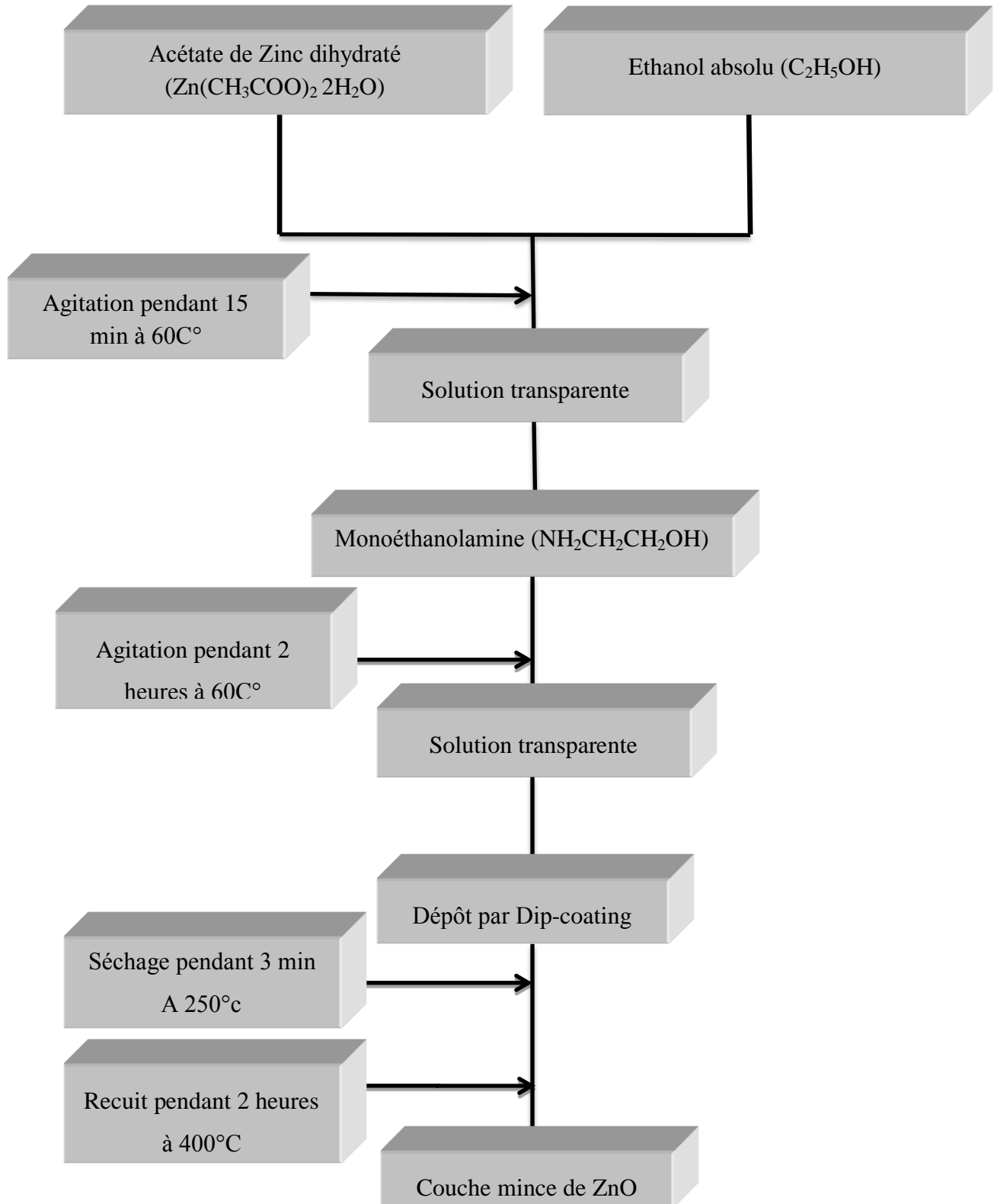
## Chapitre III : Préparation des couches de ZnO et de caractérisation

utilisés dans la solution, de cristalliser et de densifier les couches minces. Dans notre travail, et après plusieurs essais avec différentes, nous avons opté pour une température de recuit de nos couches à 400°C pendant 2h pour les couches de : ZO, FZO<sub>1</sub>, FZO<sub>3</sub> et FZO<sub>5</sub>, respectivement, selon le cycle de recuit suivant (figure III.2).



**Figure III.2:** cycle de recuit.

La (figure III.3) résume les différentes étapes suivies lors de l'élaboration des couches minces par la voie sol – gel.



**Figure III.3:** Diagramme décrivant l'élaboration des couches minces de ZnO

Par voie Sol\_gel.

### III. 3. Technique de caractérisation

#### III.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayon X est une technique expérimentale très importante qui a été longtemps l'outil essentiel pour l'étude de la structure cristalline des solides : les constantes et la géométrie de la maille, l'identification des matériaux inconnus, l'orientation des monocristaux, l'orientation préférentielle des poly cristallins et les contraintes etc. La diffraction des rayons X a l'avantage d'être non destructive et n'exige pas une préparation spécifique de la couche.

L'indexation des spectres  $I = f(2\theta)$  conduit à l'identification des phases en présence, la détermination de leurs proportions et au calcul des paramètres de maille.

Les angles  $\theta$  à interférences constructives sont caractéristiques des distances 'd' entre les plans de Bragg des matériaux cristallins analysés, donc de leur structure, selon la formule :

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (\text{III.1})$$

Avec :

$n = 1, 2$ , Ordre de la diffraction

$d$  : distance inter-planaire.

' $\theta$ ' : l'angle de diffraction.

' $\lambda$ ' : la longueur d'onde.

La caractérisation structurale de films minces a été effectuée par analyse de (DRX) qui permet d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographique [6].

L'étude du diffractogrammes permet de remonter à un grand nombre d'informations :

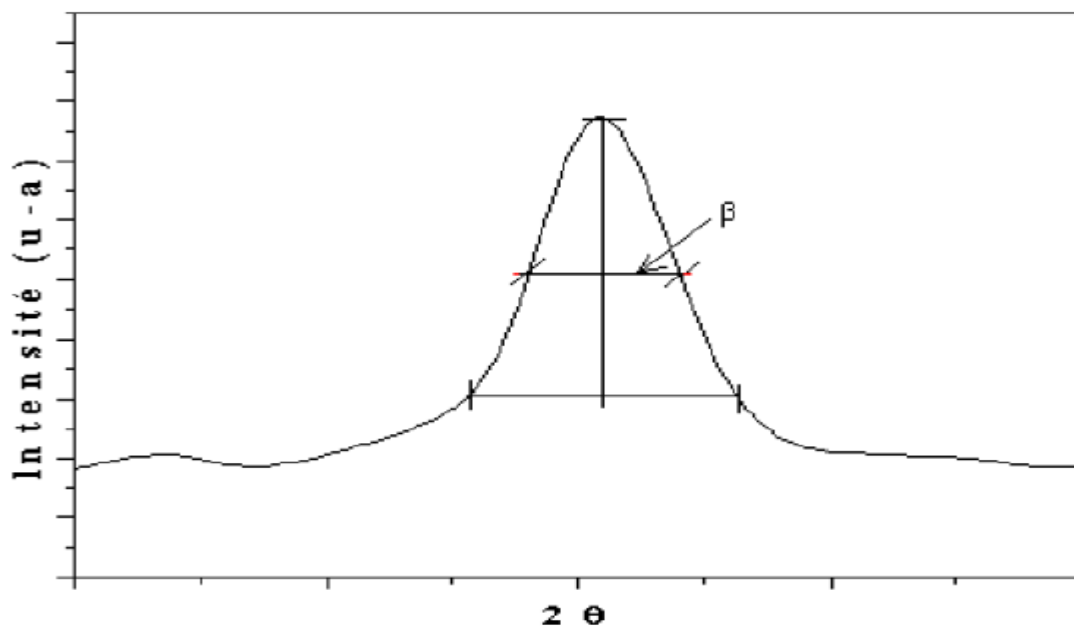
- la ou les phases cristallines (position des pics) ;
- la taille des cristallites et/ou le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur) ;
- les défauts d'empilement (forme des pics) ;
- l'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions) [7].

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de la maille. Les positions et intensités des raies de diffraction de plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogrammes expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon [8].

Dans notre étude, ont été utilisés diffractomètre (panalyticalX'Pert PRO) les rayons ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}\alpha$  à anode en cuivre ayant une longueur d'onde de  $\lambda = 1,54183 \text{ \AA}$ .

### III.3.1.1. Détermination de la taille des grains

La taille des gains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assure de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer (figure III.4) [9].



**Figure III.4** : Illustration montrant la définition de  $\Delta\theta_{hkl}$  à partir de la courbe de Diffraction des rayons X.

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cdot \cos\theta_{hkl}} \quad (\text{III.2})$$

D : taille moyenne des cristallites (nm).

$\beta$  : Largeur à mi-hauteur de la raie diffractée (radian).

$\cos\theta_{hkl}$  : L'angle de diffraction en degrés ( $^{\circ}$ ).

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de RX (nm).

### III.3.1.2. Détermination des coefficients de texturations

Pour déterminer les coefficients de texturation nous avons utilisé l'Eq (3) suivante [10] :

$$TC(hkl) = I(hkl) / \sum I'(hkl) \quad (\text{III.3})$$

TC(hkl) : coefficient de texturation selon le plan (hkl).

I(hkl) : l'intensité du pic liée au plan (hkl).

$\sum I'(hkl)$  : La somme des intensités des pics les plus intenses compris l'intensité I(hkl).

Dans le cas de TC(002) l'Eq (4) ci-dessus devient :

$$TC(002) = I(002) / [I(100) + I(002) + I(101)] \quad (\text{III.4})$$

### III.3.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Dans le cadre de notre étude, le microscope électronique à balayage (MEB) est utilisé pour observer les dépôts réalisés. Il nous fournit une information sur la qualité de nos dépôts et par fois la taille des grains. Toutefois, compte tenu de la taille de ces derniers quelques nanomètres.

L'EDAX nous a permis d'acquérir rapidement des images de la surface de nos échantillons tout en identifiant rapidement les éléments présents dans nos échantillons. Cependant la détermination de ces éléments n'a pu être réalisée que de manière semi-quantitative, c'est-à-dire en analysant juste des ratios d'intensités. La corrélation entre les ratios d'intensité et de concentration se fait en utilisant un facteur de correction (ZAF : Numéro atomique (Z), Absorption (A) et Fluorescence (F)) (Sarkar, 1986) qui tient compte des effets de la matrice. Cependant la correction ZAF nécessite des standards pour chacun des éléments et est appropriée pour les

échantillons plats et denses et ce qui n'est pas le cas pour nos échantillons dont certains présentent une nature lamellaire [11].

Le microscope électronique à balayage utilisé est de marque JEOL 6360.

Introduire les échantillons dans le sas puis le fermer. La première étape consiste à faire le vide, cette étape ne prend pas plus de sept ou huit minutes. Une fois le vide créé le bombardement aux électrons peut commencer et les images commencent à s'afficher. Les paramètres sont principalement le réglage de la résolution qui varie entre 10 et 25kv.

### III.3.3. Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est très adaptée à la caractérisation de la surface des matériaux, cette technique permet d'obtenir une information quantitative des morphologies locales et sous certaines conditions de déterminer la taille des grains. L'étude en microscopie à force atomique (AFM) a été effectuée au Laboratoire de Physique des Composants Actifs (LCAM) de l'Université L'arbi Ben Mhidi d'Oum El Bouaghi.

L'étude de l'image obtenue distingue deux étapes d'analyse :

-L'analyse qualitative, où on peut comparer l'image de topographie (en 2D et en 3D), éventuellement l'image de déflexion (mode contact) ou de phase (mode tapping).

-L'analyse quantitative, où on peut calculer à l'aide d'un logiciel de traitement d'image certaines caractéristiques de l'échantillon.

#### III.3.3.1. Détermination de la rugosité

La rugosité est un paramètre statistique défini sur une ligne ou une aire. On s'intéressera plus particulièrement à l'écart quadratique de rugosité ( $R_q$ ,  $S_q$ ) qui est la moyenne de l'écart moyen. Un histogramme permettra aussi de répertorier le nombre d'évènements (c'est à dire le nombre de points scannés) situés à une altitude relative. Ces paramètres permettent de rendre compte de l'homogénéité de la surface de l'échantillon [12].

#### III.3.3.2. Taille de grain :

Par le biais d'une auto-corrélation de l'image on peut calculer la taille moyenne des grains qui compose la surface de l'échantillon. La tache centrale de l'image

convoluée correspond à une gaussienne dont la largeur à mi-hauteur nous donne la taille moyenne d'un grain [12].

### III.3.4. Spectroscopie UV-Visible

C'est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique, dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, domaine qualifié de UV-Visible. Les longueurs d'onde concernées sont comprises entre 190 nm et 1100 nm.

Le principe (figure III.5) du spectrophotomètre UV- Visible consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continu d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV- Visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission.

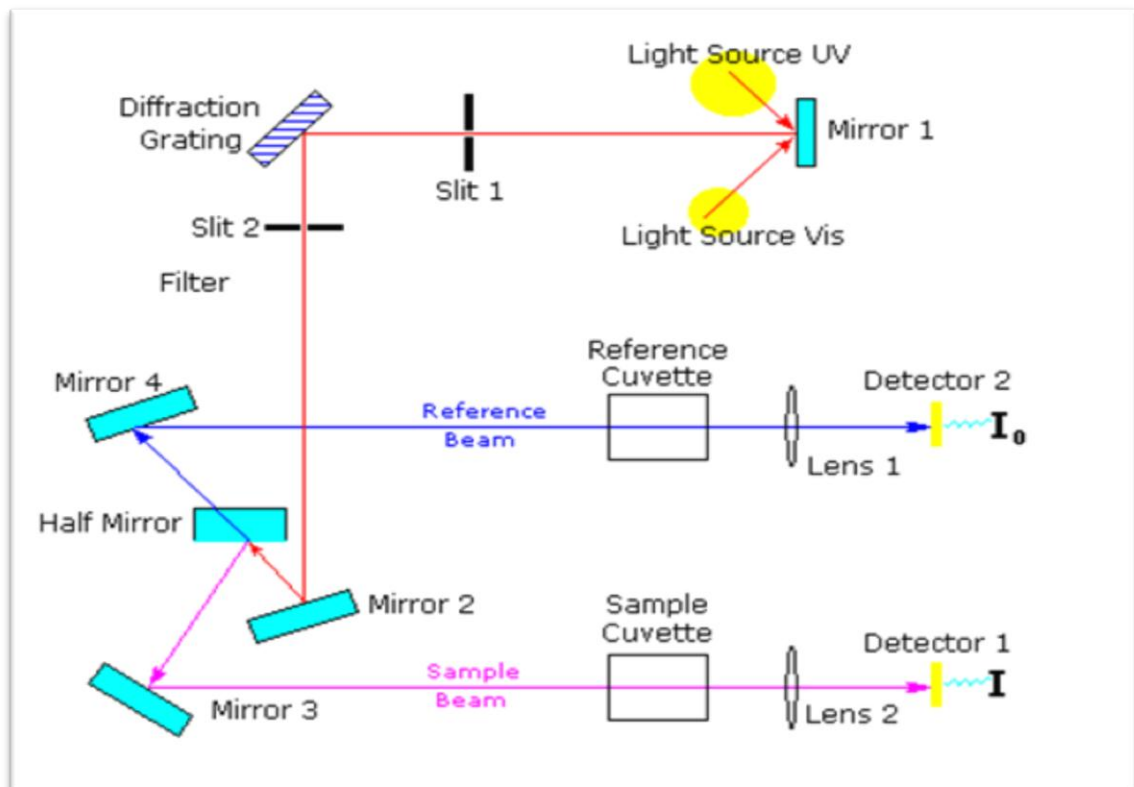


Figure III.5 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre.

## Chapitre III : Préparation des couches de ZnO et de caractérisation

Comme déjà indiqué précédemment, l'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes pour diverses applications, en particulier en optoélectroniques. L'étude des propriétés optiques des échantillons permet de déterminer le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [13].

### III.4. Application à la dégradation photocatalytique de l' Orange II

Cette partie consiste à l'étude de la performance photocatalytique des couches ZnO pure et dopées avec le Fer à différentes concentrations de dopage irradiées à l'aide d'une lumière UV. L'influence des paramètres suivants est examinée :

- 1- La concentration initiale de l'Orange II.
- 2- le type de dopant et sa concentration.

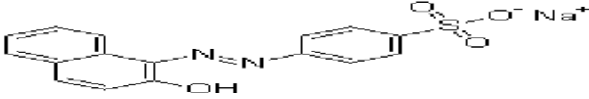
#### III.4.1. Préparation chimique des solutions aqueuses des colorants

##### III.4.1.1. Élément chimique intervenant dans la préparation des solutions

- **Orange II**

Les propriétés chimiques et physiques de l'Orange-II sont présentées dans le (tableau III.3) suivant :

**Tableau III.3 :** Propriétés chimiques et physiques de l'Orange-II [14].

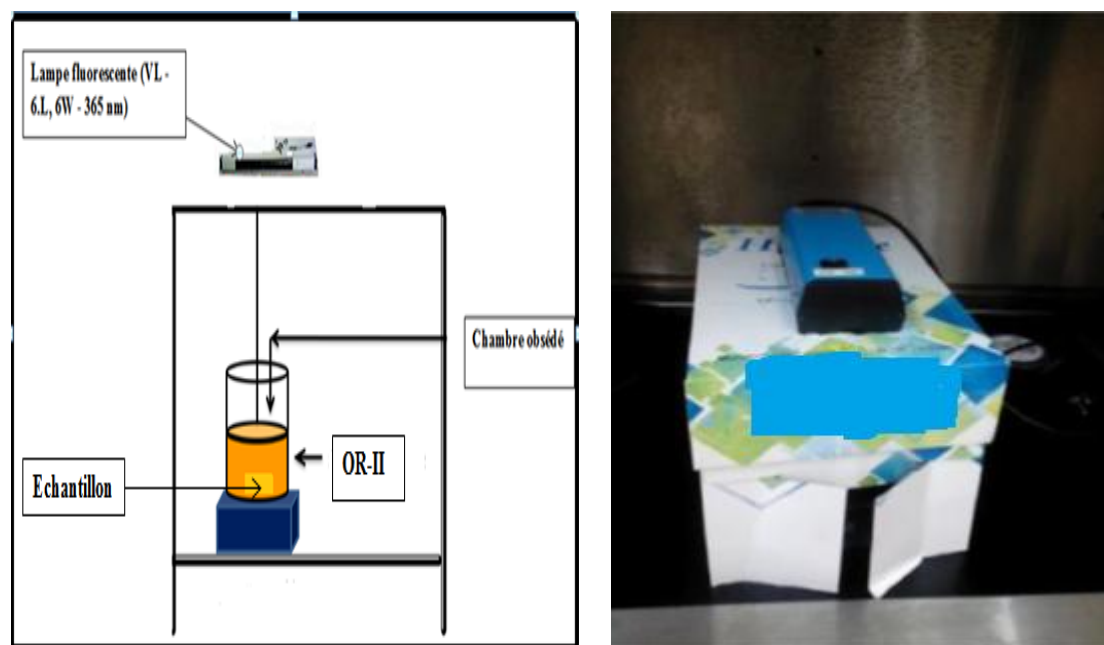
Structure Moléculaire	
Formule moléculaire	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$
Poids Moléculaire (g/mole)	350.32
Point de fusion °C	164
solubilité dans l'eau (g/l)	116
Synonymes	Orange Acide 7 ; 4-(2-hydroxy-1-naphthylazo) benzènesulfonique sel de sodium acide; Sodium 4-[(2-hydroxy-1-naphtyl) azo benzènesulfonate]

### III.4.1.2. Préparation des solutions

Une quantité de la poudre du colorant de l'O-II est pesée et diluée dans de l'eau distillée, dans un bêcher en pyrex. Cette préparation est suivie d'une homogénéisation, sur une plaque à agitation magnétique, tout en évitant le contact avec la lumière du jour.

### III.4.2. Montage expérimental utilisé

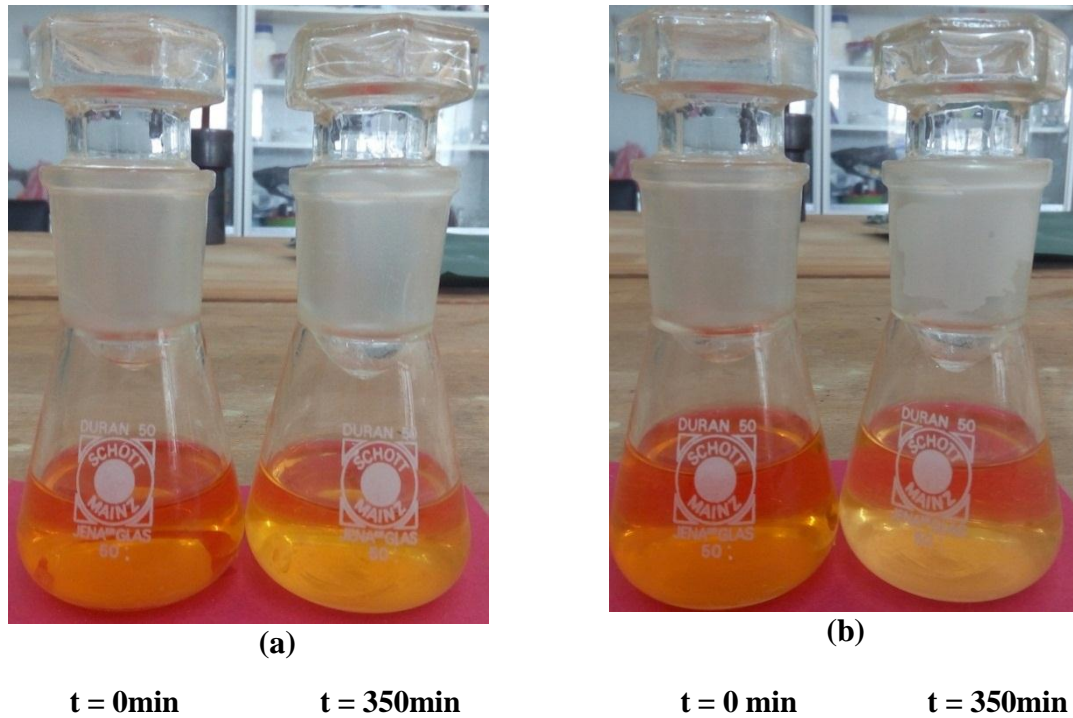
La dégradation de l'O-II est caractérisée par un dispositif expérimental simple, il est présenté par la (figure III.6).



**Figure III.6 :** Schéma de montage de teste photocatalytiques sous irradiation UV.

Cette partie de travail a été réalisée au laboratoire des Composants Actifs. Les expériences photocatalytiques sous irradiation UV artificielle ont été faites dans un bêcher en pyrex, de capacité égale à 100 ml. La solution colorée est placée sur une plaque d'agitation magnétique. Les couches minces de ZnO sont trempées dans cette solution, les échantillons secs sont ensuite irradiés par une source UV fournie par une lampe fluorescente d'une puissance (VL - 6L, 6W - 365 nm) à une distance d'environ de 10 cm (Figure III.6). La dégradation photocatalytique a été évaluée en mesurant l'absorbance de la solution de l'O-II pour chaque 30 min pendant 350 minutes. En utilisant un spectrophotomètre UV-Vis (jasco V-630).

Les photos de la (figure III.7) illustrent les changements de couleur significatifs et Reproductibles qui ont pu être observés.



**Figure III.7:** Photo-dégradation de l'O-II :(a) ZnO pur et (b) ZnO dopé 5%  $\text{FeCl}_3$ .

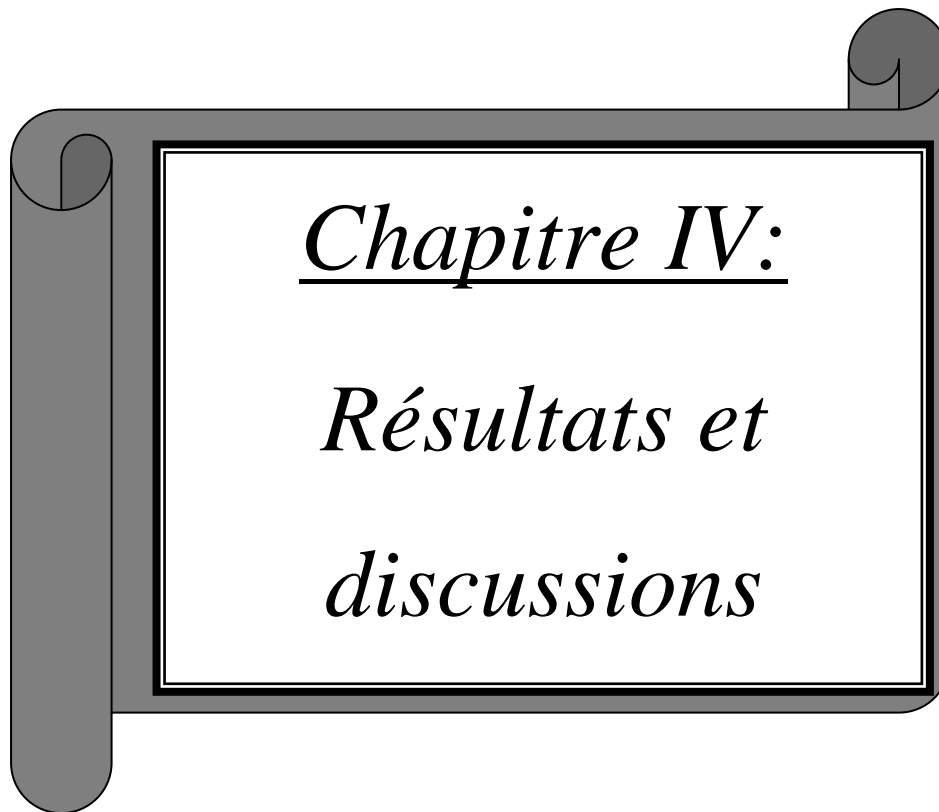
Ces couleurs sont révélatrices de la formation successive au cours des réactions de différents complexes entre le ZnO pur et le ZnO dopé 5%  $\text{FeCl}_3$  avant et après la dégradation.

La cinétique de dégradation graduellement accrue, le pourcentage de l'O-II dégradé. Nous avons montré que Le colorant l'O-II de ZnO pure après 350 minutes (a) forme une solution orange presque foncé mais le ZnO dopé 5%  $\text{FeCl}_3$  Le colorant l'O-II a été presque orange claire après 350 minutes (b) sous irradiation UV artificielle.

Pour toutes les expériences de photocatalyse et d'adsorption du colorant, la suspension est agitée mécaniquement, sans aucune alimentation en air ou oxygène. Dans ces conditions, l'oxygène dissous est transféré à partir de l'air de la surface du réacteur, ce qui est suffisant pour ne pas être en déficit à l'intérieur même du réacteur (Hermann et al. 1999) [15].

### III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les différentes conditions d'élaboration des échantillons. Ensuite, nous avons présenté les méthodes de caractérisation de nos couches et les outils nécessaires, à savoir, la diffraction des rayons X permettant l'étude de la structure, la taille des grains et la texturé TC (hkl). L'AFM et le MEB pour l'étude morphologique des échantillons. La spectrophotométrie UV-Visible a été utilisée pour mesurer la transmittance et en déduire le gap optique et l'énergie d'Urbach. Enfin nous décrit une application de nos échantillons pour la dégradation photocatalytique de l'Orange- II.



### IV.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats des caractérisations structurales, morphologiques et optiques des échantillons dopés au Fer à différente concentration (0, 1, 3, 5 wt %). Nous étudions les nanofils de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 / \text{ZnO}$  ont. Nous explorons ensuite l'effet de concentration de dopage de Fe (0, 1, 3, 5wt %) sur l'activité photocatalytique des couches de ZnO. Dans ce qui suit, les échantillons seront labélisés ZO pour le ZnO non dopé et FZO<sub>1</sub>, FZO<sub>3</sub>, FZO<sub>5</sub> pour les couches dopés Fe 1, 3 et 5% respectivement

**Partie IV.A :**  
**Couches minces d'oxyde de zinc**  
**(ZnO) dopées au Fe**

### IV.2. méthodes de Préparation des couches minces ZnO dopé Fe

Les couches minces de ZnO dopé au Fe (FZO) ont été préparées par la méthode Sol-gel en utilisant les sels suivant : l'acétate du zinc  $\geq 98\%$  | Zn  $(\text{CH}_3\text{COO})_2, 2\text{H}_2\text{O}$  | comme source de Zn, le chlorure de Fer  $\geq 97\%$  |  $\text{FeCl}_3, \text{H}_2\text{O}$  | comme source de Fe [1, 2]. Ces matériaux ont été dissous dans l'éthanol absolu avec une molarité totale de 0.3M. Une solution de monoéthanolamine (MEA) a été utilisée comme stabilisateur avec le rapport molaire de 0.85. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à 60°C pour une durée de 2h. Les couches de FZO ont été déposées sur les substrats en verres par la technique dip-coating. Les substrats de verre ont été nettoyés, dans un bain ultrasonique, par acétone, éthanol et l'eau distillée successivement. Les conditions d'élaboration des couches de ZO et FZO sont les suivantes : vitesse de tirage de 4.1 mm/s, température de séchage de 250° et température de recuit 400°. La figure IV.1 représente le procédé expérimental suivi lors de l'élaboration des nanofils de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 / \text{ZnO}$ .

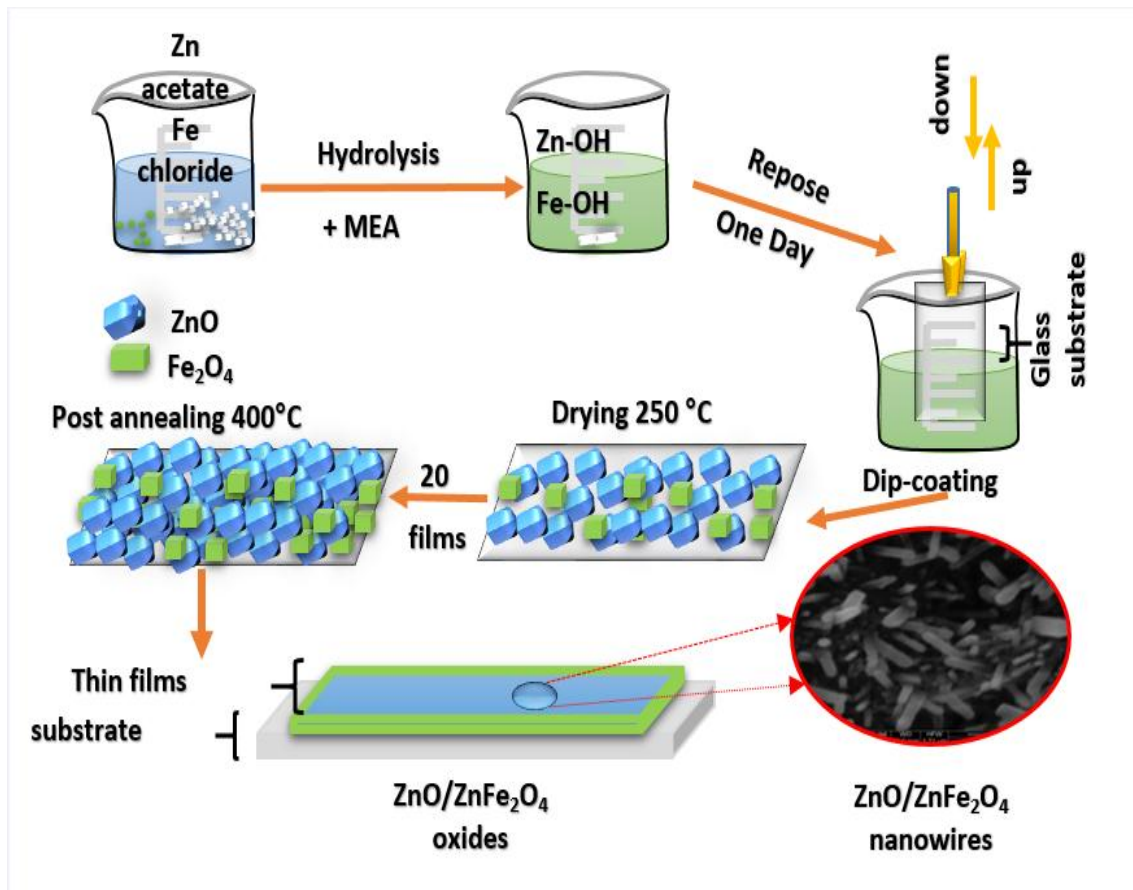


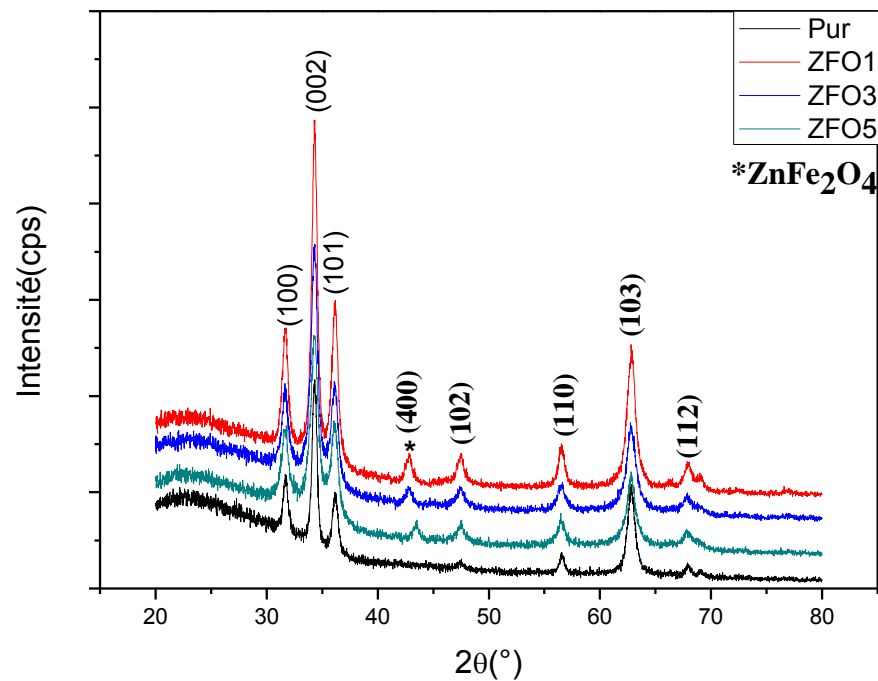
Figure IV.1 : Procédé expérimental pour la fabrication des nanofils de FZO

### IV.3. Caractérisation structurale

#### IV.3.1. Effet du dopage

Les études de l'état cristallin et les phases présentes ont été faites de manière systématique sur toutes les couches élaborées. A partir des analyses aux rayons X réalisées, nous avons examiné l'orientation cristallographique et déterminé la taille moyenne des grains. La figure IV.2 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de FZO. Comme on peut le voir, tous les échantillons ont la structure hexagonale (wurtzite) [JCPDS N° 36-1451]. On remarque aussi qu'au fur et à mesure que la concentration en fer augmente que l'intensité des pics de diffraction diminue. Ce qui signifie que la cristallinité de la couche se détériore. Cette dernière observation, a été confirmée par plusieurs travaux de recherches récemment publiés [3,4].

Cependant, les échantillons dopés FZO<sub>1</sub>, FZO<sub>3</sub>, FZO<sub>5</sub> affichent des pics de diffraction supplémentaires par rapport à celle de l'échantillon de ZO. Ce pic additionnel correspond au plan (400) de la phase ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [JCPDS N° 22-1012] [5].



**Figure IV.2 :** Diffractograms de diffraction de rayon X des couches minces FZO- avec différentes concentrations de dopage au Fer.

### IV.3. 2. Taille des cristallites

La taille des grains des cristallites qui forment les diverses couches ZnO a été estimée à partir de la largeur à mi- hauteur des trois pics les plus intense en utilisant la relation de Scherrer. Les résultats, de la taille des grains relatifs aux trois concentrations en fonction du dopage, sont regroupés dans (tableau I.1).

**Tableau IV.1:** Influence de la concentration sur la taille des grains des couches mince de ZnO dopé et non dopé déposées par dip-coating.

Echantillon		Plan (hkl)	$2\theta(^{\circ})$	$\theta(^{\circ})$	FWHM [ $2\theta^{\circ}$ ]	$\beta$ (rad)	Taille des cristallites (nm)	$\langle D \rangle$ (nm)
<b>ZO</b>	<b>ZnO</b>	(100)	31.71	15.85	0.49	0.0085	59.70	45.72
		(002)	34.32	17.16	0.48	0.0084	55.92	
		(101)	36.17	18.08	0.57	0.0099	45.11	
<b>FZO<sub>1</sub></b>	<b>ZnO</b>	(100)	31.94	14.97	0.65	0.011	48.78	56.38
		(002)	34.46	16.08	0.45	0.0078	64.15	
		(101)	36.73	16.86	0.49	0.0085	56.22	
	<b>ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	(400)	42.84	21.42	0.68	0.0119	21.56	21.56
<b>FZO<sub>3</sub></b>	<b>ZnO</b>	(100)	31.91	14.95	0.49	0.0085	63.21	56.95
		(002)	32.44	16.08	0.49	0.0085	58.87	
		(101)	35.70	16.85	0.56	0.0098	48.79	
	<b>ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	(400)	42.86	21.43	0.69	0.012	24.46	24.46
<b>FZO<sub>5</sub></b>	<b>ZnO</b>	(100)	29.94	14.97	0.51	0.0089	60.29	52.92
		(002)	32.15	16.08	0.56	0.0098	51.09	
		(101)	33.67	16.83	0.58	0.0101	47.40	
	<b>ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	(400)	42.90	24.45	0.56	0.0098	29.94	29.94

Les paramètres de maille de réseau; et les distances interarticulaire  $d_{hkl}$  ont été estimé en utilisant l'Eq (IV.1) [6]:

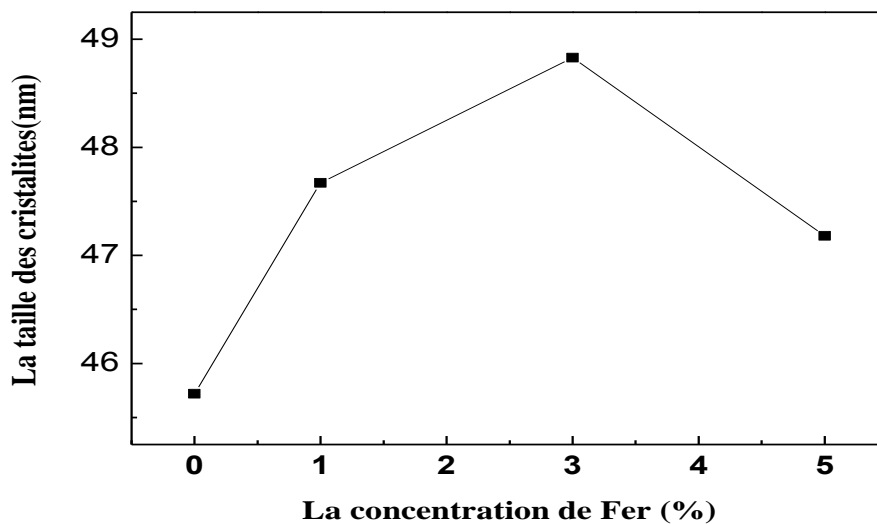
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+\frac{c^2}{a^2}}} \quad (\text{IV.1})$$

Où :  $a = b = 3.249\text{Å}$  et  $c = 5.205\text{Å}$ . Ces valeurs sont en bon accord avec ceux des fiches (ICPDS N°: 00-001-1136).

**Tableau IV.2 :** Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour Les paramètres de maille (a, c).

Echantillon	(hkl) hexagonale (a=b et c)		
	$a_{\text{théorique}} = b_{\text{théorique}} = 3.249\text{Å}$ et $c_{\text{théorique}} = 5.205\text{Å}$		
	(100)	(002)	Autres calculs
ZO	$\theta = 15.85^\circ$	$\theta = 17.16^\circ$	3,199, 3,292 [7], 2,490 [8], 3,198 [9], 3,942[10], pour calcule le réseau (a).  5,1623· 5,2922 [7], 5,205 [8], 5,149 [9], 5,259 [10], pour calcule le réseau (c).
	$a = 3.255 \text{Å}$	$c = 5.213 \text{Å}$	
FZO <sub>1</sub>	$\theta = 14.97^\circ$	$\theta = 16.08^\circ$	
	$a = 3.467 \text{Å}$	$c = 5.558 \text{Å}$	
FZO <sub>3</sub>	$\theta = 14.95^\circ$	$\theta = 16.08^\circ$	
	$a = 3.446 \text{Å}$	$c = 5.558 \text{Å}$	
FZO <sub>5</sub>	$\theta = 14.97^\circ$	$\theta = 16.08^\circ$	
	$a = 3.467 \text{Å}$	$c = 5.558 \text{Å}$	

La figure IV.3 représente la variation de la taille de cristallite en Fonction de la concentration du dopage. On note que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la concentration à l'exception de la couche FZO<sub>5</sub>. L'augmentation de la taille de cristallite indique une amélioration de la cristallinité. Alors que, pour le cas de FZO<sub>5</sub> la diminution de la taille des cristallites et due essentiellement à la détérioration de la cristallinité de films minces de ZnO [11].



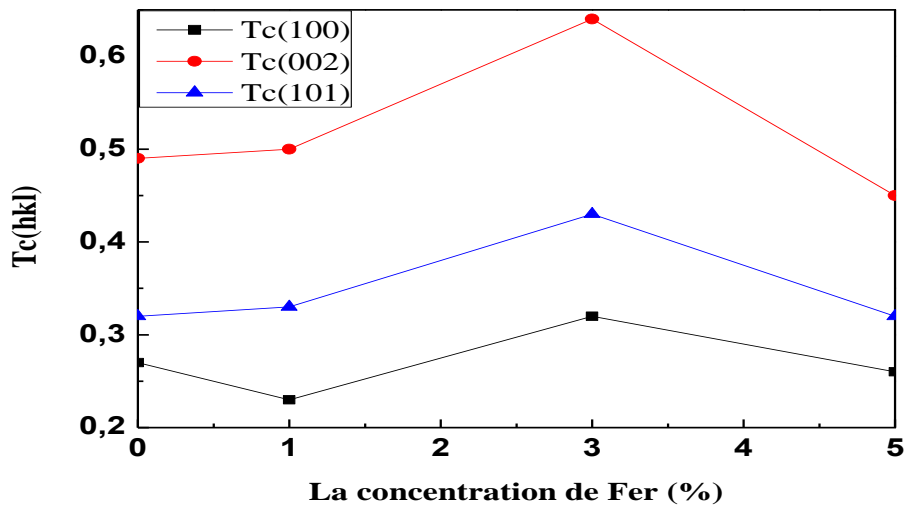
**Figure IV.3 :** Variation de la taille des cristallites des couches minces ZnO en fonction de la concentration de Fer.

### IV.3. 3. Détermination des coefficients de texture

Pour calculer les coefficients de texture des  $ZFO_i$ , on a mesuré les intensités à partir des données des diffractogrammes (DRX) de nos échantillons.

La valeur du coefficient de texture TC la plus élevée est celle du plan (002) de l'échantillon  $FZO_3$  (figure IV.4). La valeur de TC (002) est égale à 0.64. On peut dire que l'incorporation du Fer contrôle l'arrangement des atomes au sein du réseau. Ce résultat est confirmé par l'augmentation de la taille des grains avec le taux du dopage ( $D = 48.83$  nm).

D'autre part, nous pouvons conclure que le pourcentage 3% est le taux optimale pour avoir une couche bien structurée au-delà de ce taux la structure cristalline se détériore, cela peut être due à l'introduction du Fe dans les sites interstitiel ce qui dégrade la structure et fait apparaître de défaut dans les films.



**Figure IV.4 :** variation des coefficients de texturation des couches minces en fonction du dopage de Fer.

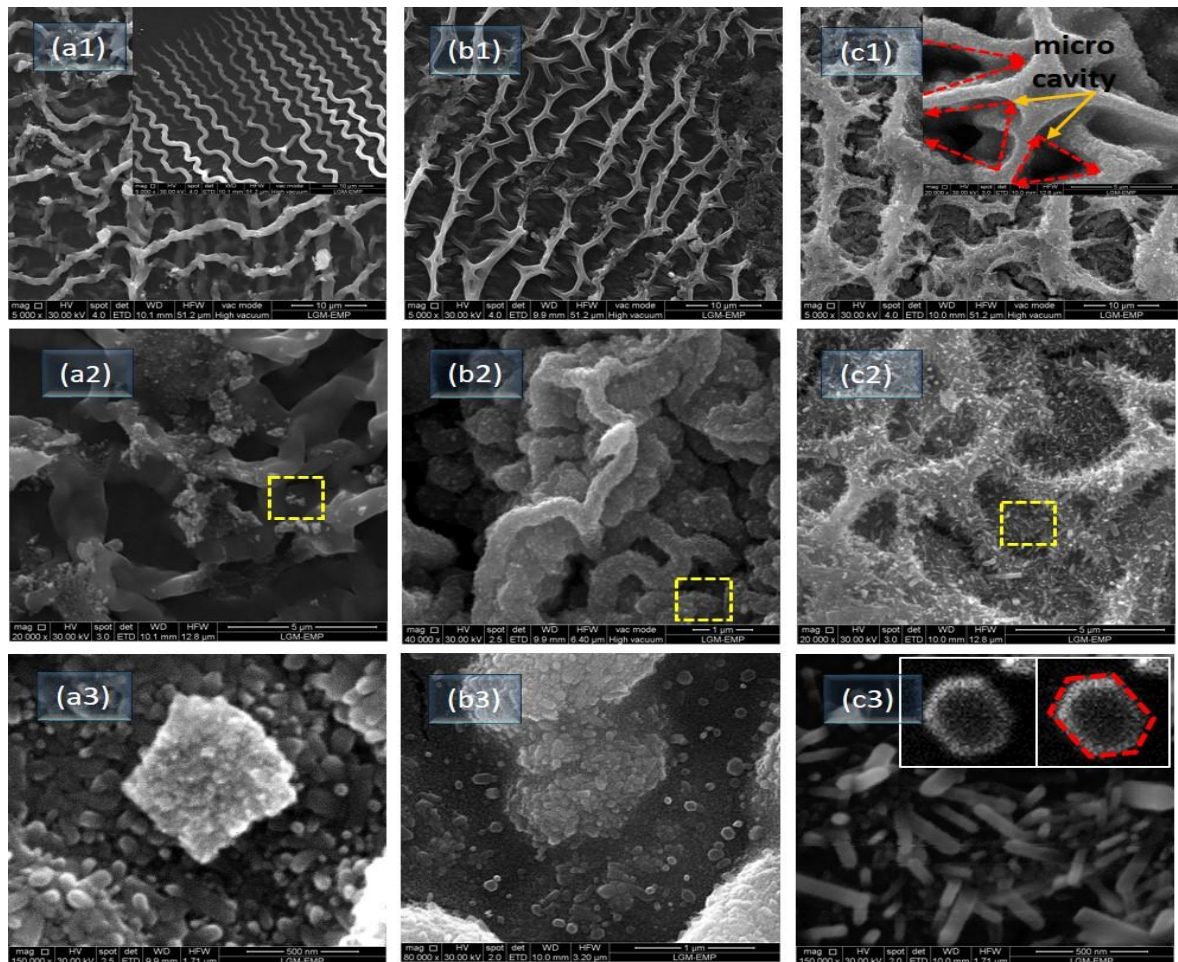
#### IV.4. Etudes morphologiques

##### IV.4.1. Résultats d'analyse par MEB

La morphologie et la rugosité des couches minces de FZO ont été étudiées en utilisant la microscopie électronique de balayage (SEM) et la microscopie atomique de force (AFM). La figure IV. montre que les images SEM de FZO-NWs. On peut voir clairement l'influence du fer sur la morphologie des couches de ZnO. Les largeurs des microfibrilles et la structure de leur surface sont sensibles à l'addition du Fe. Par ailleurs, les fibres sont groupées de telle manière qu'elles forment un réseau de nervures interconnectées avec des microcavités au niveau des jonctions (figure IV.5 (C1)). Il est clair que la largeur des microfibrilles augmente avec l'ajout de Fe de 1.21  $\mu\text{m}$  à 3.93  $\mu\text{m}$ . Cependant, l'échantillon de ZnO dopé 5% Fe est composé de fibres plus larges de 3.93  $\mu\text{m}$ . Les tailles de fibres sont rapportées dans le Table IV.5. Le même comportement est observé dans le cas de fibres d'In-ZnO [12].

Les fibres individuelles sont composées par des structures de nanofils (NWs), comme le suggèrent les images des figures IV.5-a3, b3, c3. Comme on peut le voir, ces nanofils ont une parfaite géométrie hexagonale avec une surface plate (figure IV.5-c3). L'orientation de la croissance le long de ces nanofils est préférentiellement suivant la direction de l'axe c (002). Par ailleurs, les films ZnO

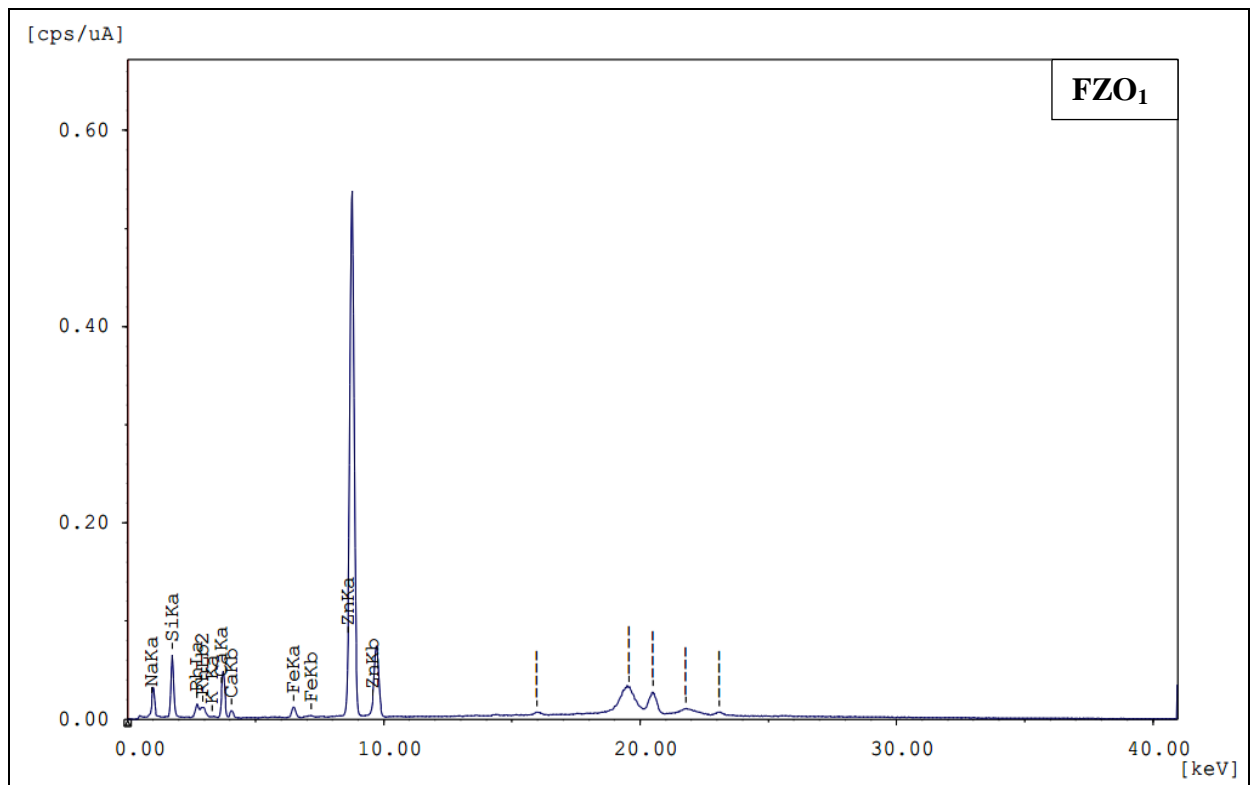
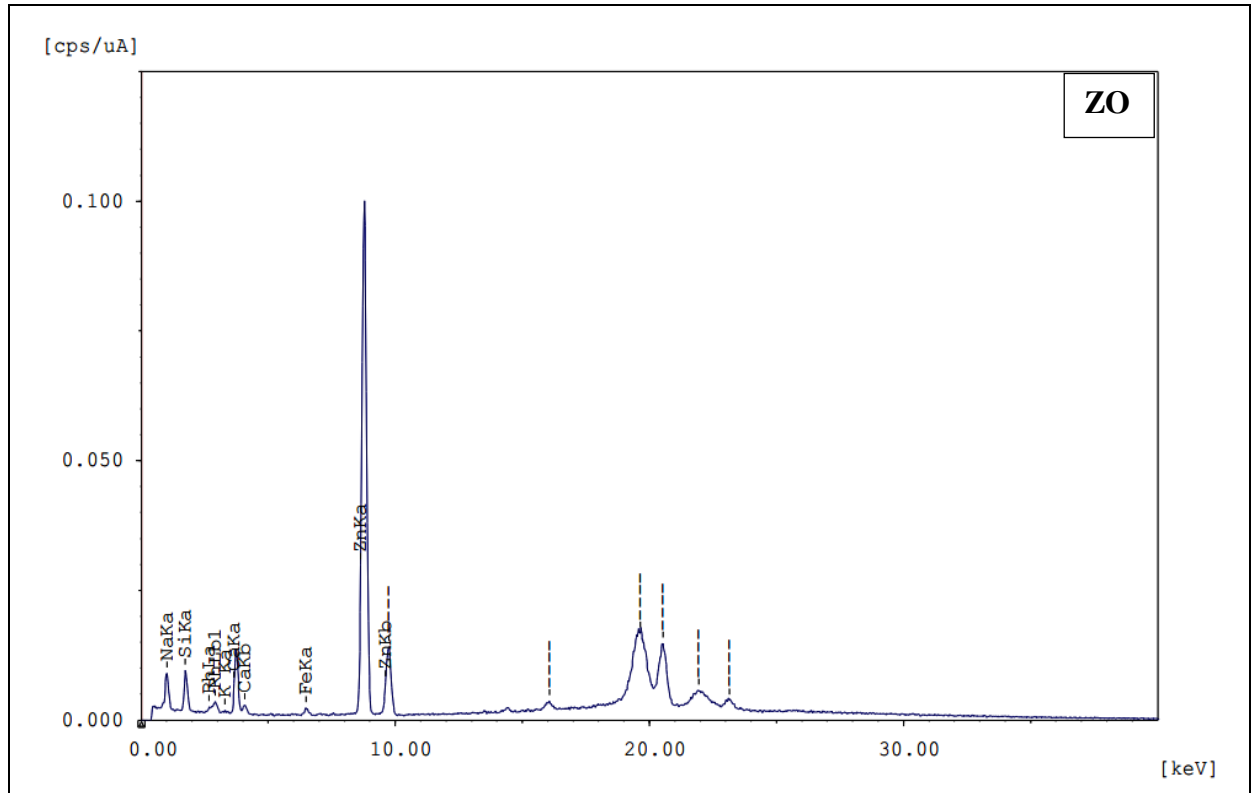
dopés avec différente concentration du fer sont formés par des nanofils (NWs) ayant des orientations aléatoirement comme le montre la figure IV.5-c3. Ces orientations aléatoire des nanofils sont dus au différence entre les phases de  $ZnFe_2O_4$  et de ZnO, qui change la direction de croissance du NWs à l'étape finale du procédé de dépôt. Le diamètre moyen de FZO-NWs a été estimé dans la gamme [88.9 - 117.64 nm]. Ce résultat est en accord avec d'autres apportés dans la littérature [13 - 16].



**Figure IV.5:** Microscopie électronique à balayage des couches minces de FZO-NWs :  
 (a1, a2, a3) ZO, (b1, b2, b3) FZO<sub>3</sub> et (c1, C2, c3) FZO<sub>5</sub>.

La composition chimique de nos échantillons a été estimée par la spectroscopie en dispersion (EDS). Les spectres EDS des échantillons de FZO sont rapportés dans la figure IV.6. Le rapport Fe/Zn est donné dans le tableau IV.3.

## Chapitre IV : Résultats et discussions



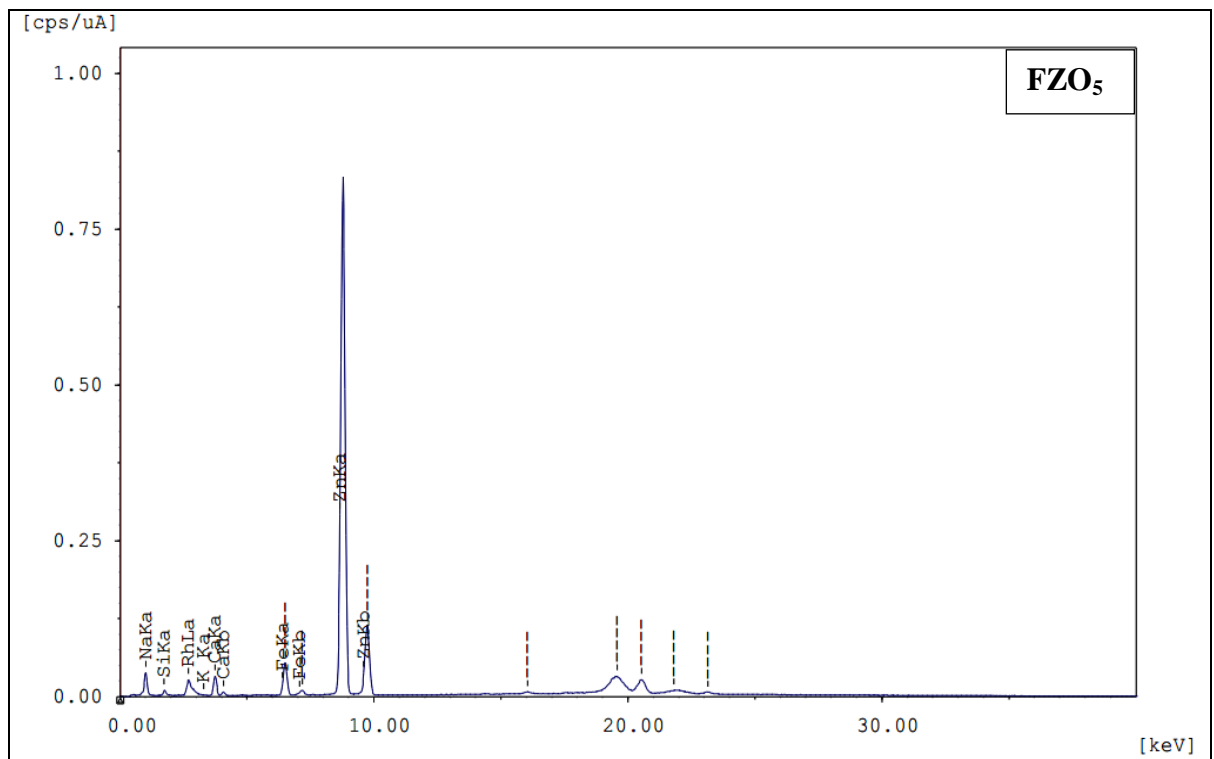
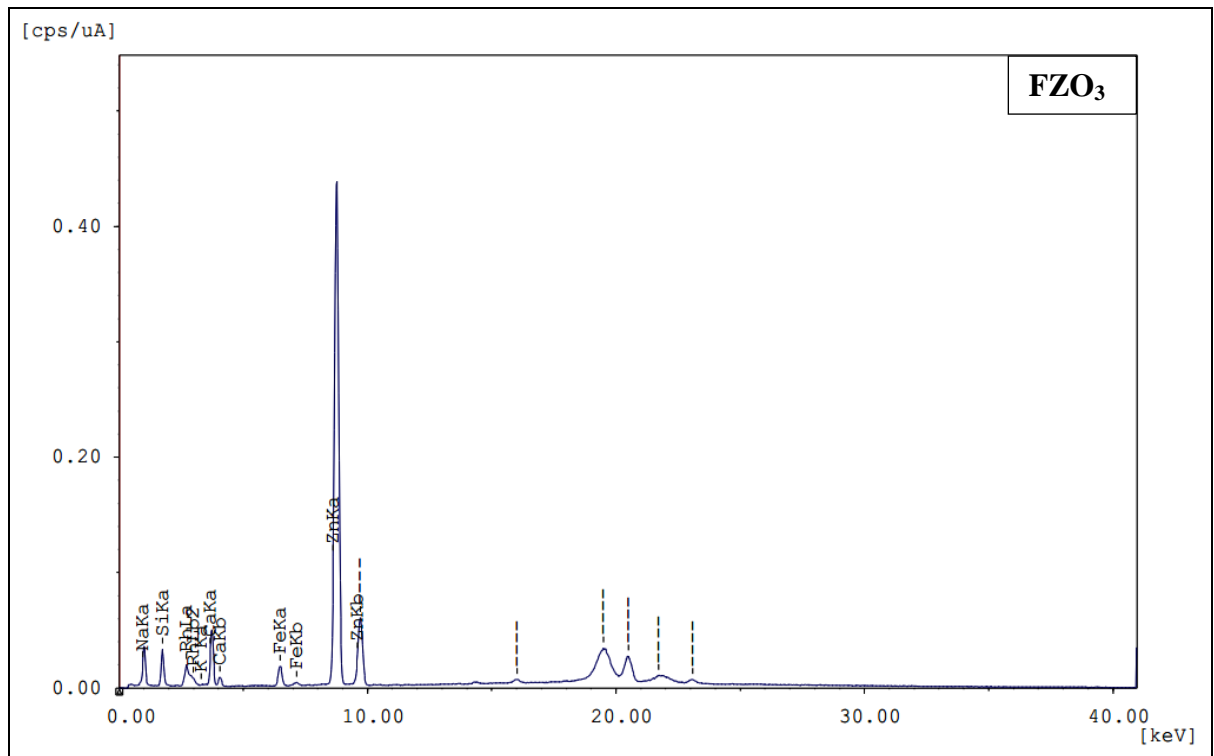


Figure IV.6: Analyse d'EDS de nos films de ZnO.

**Tableau IV.3:** Rapport atomique Fe/Zn.

<b>Echantillon</b>	<b>Fe/Zn</b>
<b>ZO</b>	0.0107
<b>FZO<sub>1</sub></b>	0.0776
<b>FZO<sub>3</sub></b>	0.123
<b>FZO<sub>5</sub></b>	0.15

Les spectres EDS montrent bien l'existence des raies d'absorptions de Fe et Zn, ce qui indique d'une part l'incorporation de fer. Et d'autre part confirme la formation de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  observée par DRX. Les éléments Ca, Na, K, Rh et Si proviennent des substrats de verre. Le tableau ci-dessus montre le rapport atomique Fe/Zn pour tous les échantillons. A partir de ce tableau, il est évident que le rapport atomique Fe/Zn augmente de 0.07 jusqu'à 0.15 lorsque la concentration de Fe augmente de 1% à 5%. Cela signifie que le  $\text{Fe}^{2+}$  substitue le  $\text{Zn}^{2+}$ . Par conséquent, le fer est incorporé dans la matrice de ZnO.

### IV.4.2. Résultats d'analyse par AFM

En général, la rugosité de surface est une caractéristique fondamentale dans la plus part des solides et joue un rôle très important dans la physique des couches minces. Particulièrement dans le domaine optique.

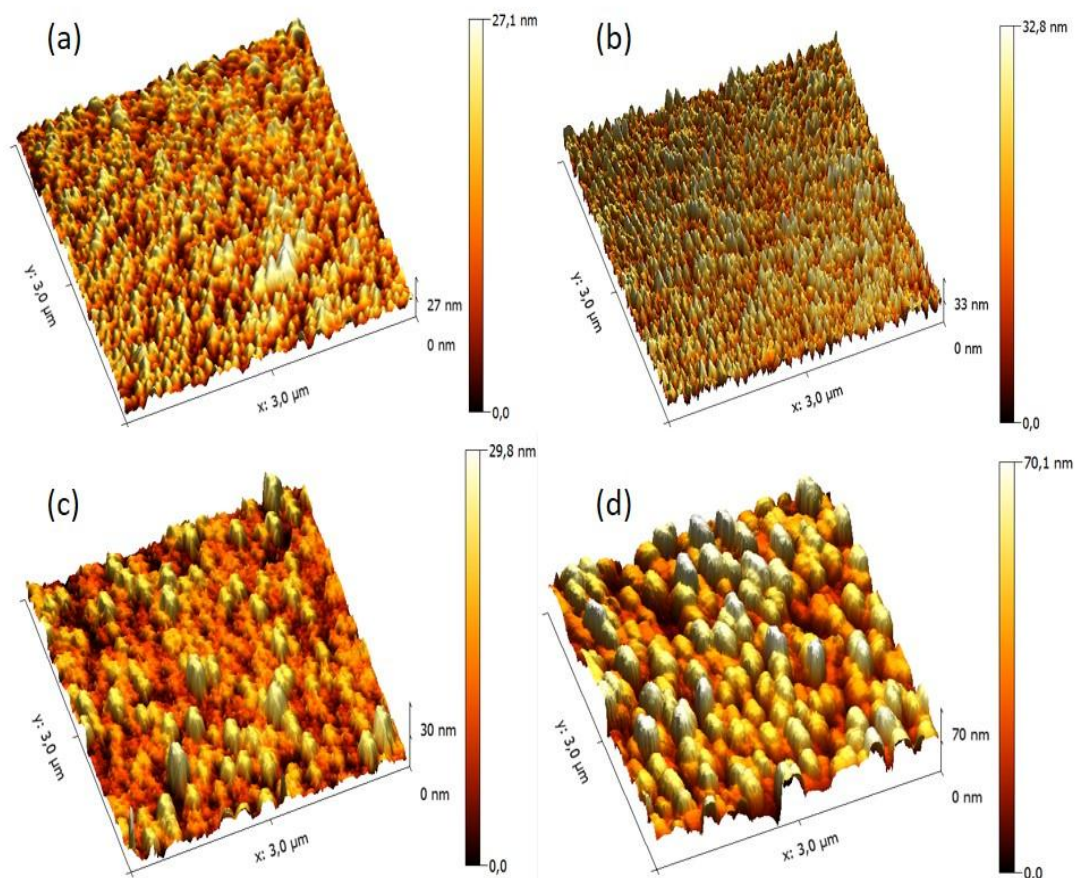
Dans notre travail de thèse l'état de surface des couches ZnO non dopé et dopé au Fer est investigué par microscopie à force atomique A100-AFM A.P.E research en mode contact. Cette technique de mesure permet également de visualiser la surface des couches de ZnO. La texture extérieure de FZO-NWs a été analysée par AFM dans une aire de ( $9 \mu\text{m}^2$ ) comme le montre la figure IV.7. La dépendance de la rugosité de surface en fonction de la concentration de dopage de Fer a été étudiée par le traitement statistique de topographie l'AFM en utilisant le logiciel Gwyddion. La valeur moyenne RMS (Root Mean Square) de la rugosité de surface de ces couches a été estimée à partir de la moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope.

On constate que le dopage influe énormément sur l'état de surface des couches minces. Les images AFM des films de ZnO non dopé et dopé au Fer montrent que toutes les couches représentent une agglomération de matière en forme sphérique. A partir de ces images, on remarque que le dopage par 1% donne une couche texturée et homogène. L'augmentation du taux de dopage 3 jusqu'à 5% donne lieu à une coalescence par la formation de structures interconnectées qui renferment un assemblage de petites cristallites et s'étendent sur toute la surface de la couche.

L'augmentation du taux de dopage est à l'origine des changements morphologiques des couches.

Les paramètres de la rugosité RMS en fonction du dopage sont rapportés dans le tableau IV.4. Les valeurs de RMS augmentent de 7.57 à 43.9 nm avec l'augmentation de la concentration de dopage au Fe. Ce qui est indiquée par l'amélioration de la cristallinité des couches minces de ZnO. Ceci est en parfait accord avec les résultats de l'analyse DRX. En effet nous avons noté que la taille moyenne des grains croit à partir de 36 nm jusqu'à 66 nm sous l'effet de la concentration de Fe (Figure IV.8). D'autre part, dans le cas de FZO<sub>5</sub> la diminution de la taille de grain 60 nm est due à la détérioration de la cristallinité des films minces de ZnO [15].

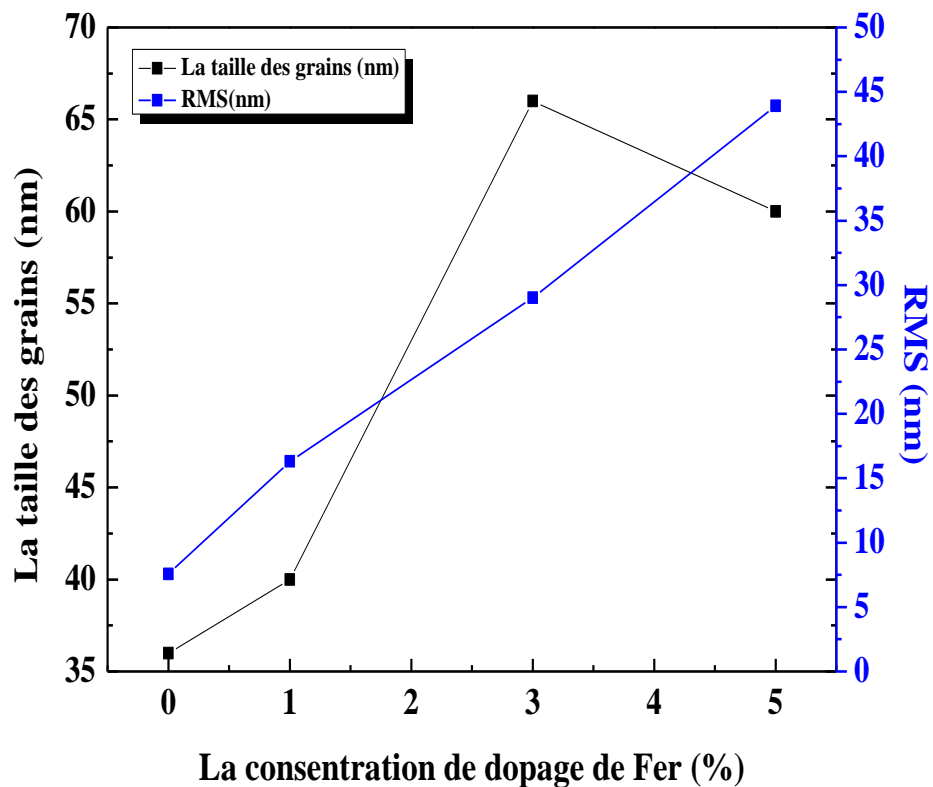
Nous pouvons conclure que les résultats de la caractérisation par MEB et AFM corroborent parfaitement avec ceux obtenus par DRX.



**Figure IV.7 :** Visualisation 3D des observations par microscopie à force atomique de la surface des couches minces ( $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ ) de ZnO dopés au fer : (a) ZO et (b) FZO<sub>1</sub>, (c) FZO<sub>3</sub> et (d) FZO<sub>5</sub>.

**Tableau IV.4:** Analyses morphologiques.

Echantillon	Fe (wt %)	RMS (nm)	D (nm)
ZO	0	7.57	36
FZO <sub>1</sub>	1	16.3	40
FZO <sub>3</sub>	3	29	66
FZO <sub>5</sub>	5	43.9	60



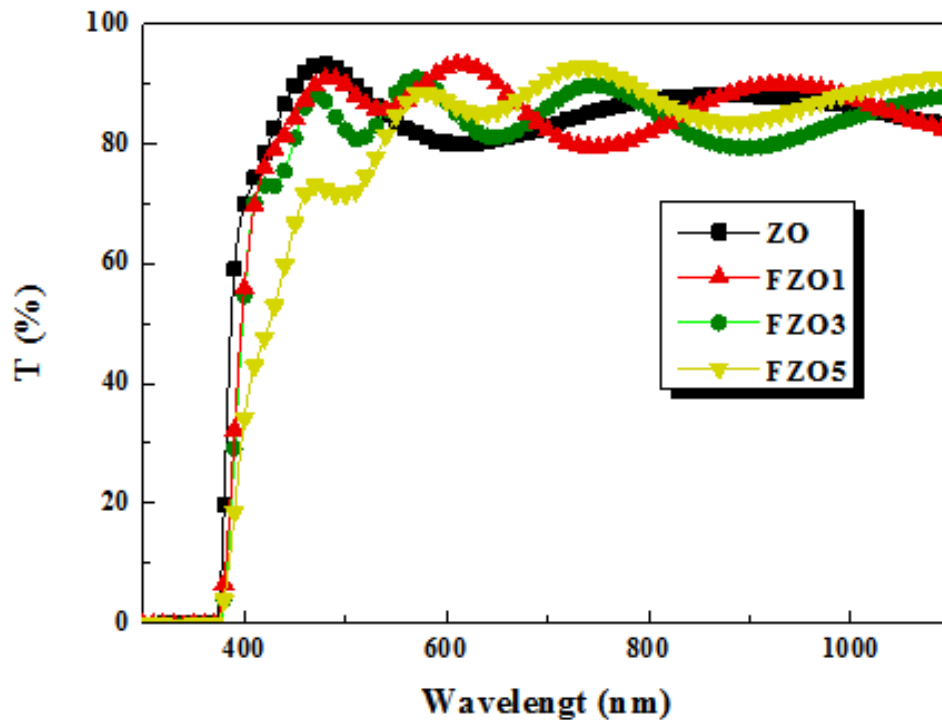
**Figure IV.8 :** Caractéristiques morphologiques des couches minces de ZnO: ZO, FZO<sub>1</sub>, FZO<sub>3</sub> et FZO<sub>5</sub>.

#### IV.5. Caractérisation optique

##### IV.5.1. Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible

Comme il a été déjà indiqué dans le premier chapitre I, l'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes en raison de ses nombreuses applications technologiques. On rappelle que les principales grandeurs optiques sont le coefficient d'absorption, le gap optique et l'indice de réfraction. La transmission optique dans le domaine spectral UV-visible constitue une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées. Elle doit être maximale dans le visible.

Les spectres de transmittance optique des couches minces de ZnO dopé et non dopé sont présentés dans la figure IV.9.



**Figure IV.9 :** Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO dopés au fer : ZO, FZO<sub>1</sub>, FZO<sub>3</sub> et FZO<sub>5</sub>.

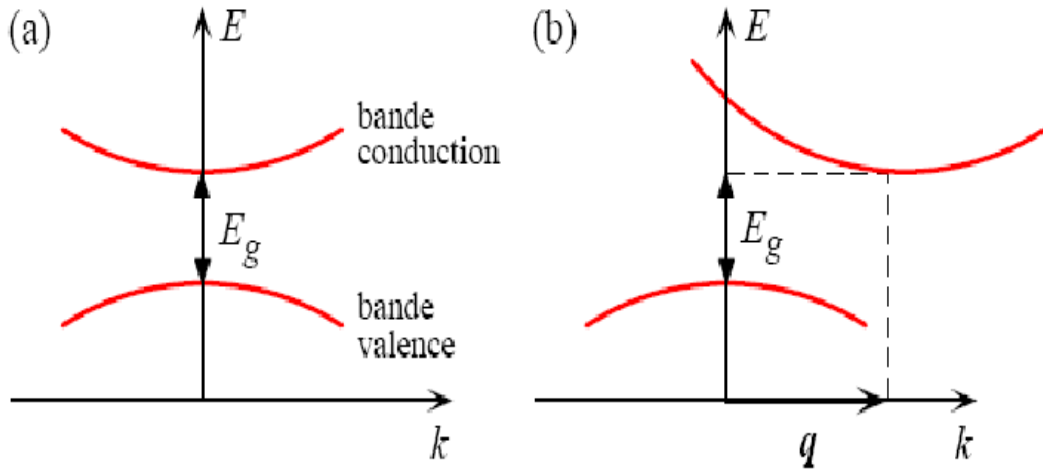
La transmission, dans la région 200 à 1200 nm, des couches minces de ZnO recuites à une température de 400 °C sont représenté dans la figure IV.9. La valeur de la transmittance moyenne des couches minces dans la gamme visible est de l'ordre de 93%. Ceci indique que les films préparés dans ces conditions ont une bonne transparence [17].

Cependant, nous avons observé un décalage de seuil d'absorption vers des faibles énergies (redshift) avec l'augmentation de la concentration de dopage de Fe.

A partir des courbes de transmission obtenues, nous avons pu déterminer les paramètres optiques suivants : l'énergie de gap, l'énergie d'Urbach.

### III.5.2. gap optique

Le gap optique nous informe sur la structure électronique des couches déposées. Il exprime les transitions énergétiques permises entre la bande de valence et la bande de conduction. On distingue deux types de semi-conducteurs : à gap direct et à gap indirect (figure IV.10).



**Figure IV.10** : Structure de bande schématique d'un semi-conducteur :  
 (a) à gap direct (b) à gap indirect [18].

La bande interdite d'un semi-conducteur correspond à l'énergie minimale entraînant le phénomène d'absorption de photons. L'absorption fondamentale correspond à l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et ce seuil brutal de l'absorption peut être utilisé pour déterminer la valeur de la bande interdite (gap) [19].

A partir du spectre de transmission de la couche mince on peut calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$ , en utilisant les relations suivantes par l'Eq (IV.2, IV.3) :

$$T = \exp(-\alpha d) \quad \text{(IV.2)}$$

$$\alpha = 1/d \ln(100/T(\%)) \quad \text{(IV.3)}$$

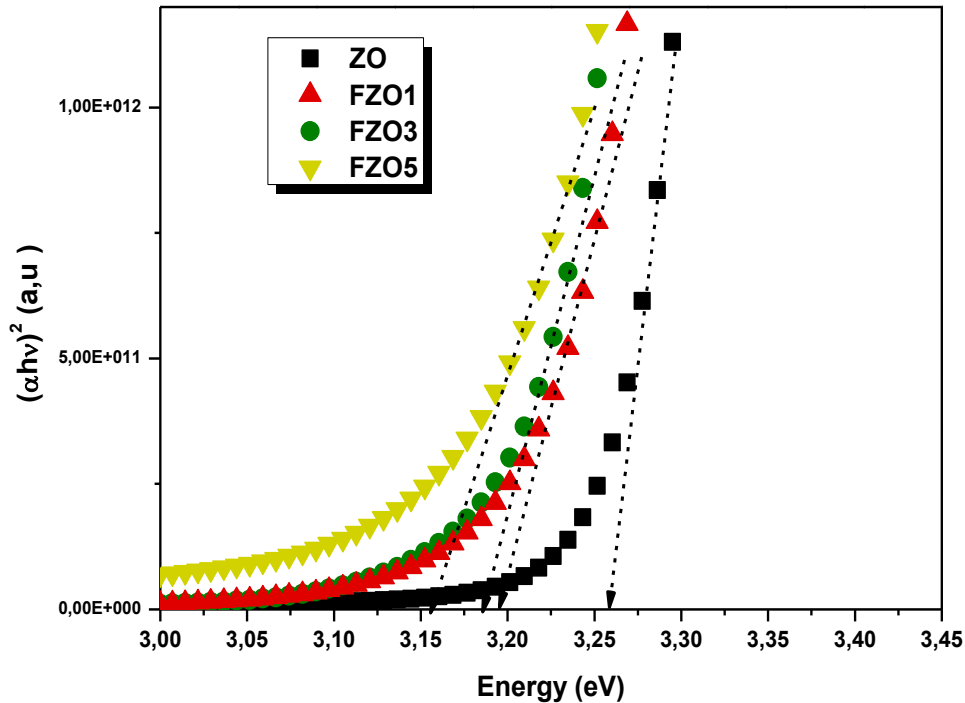
Où  $d$  est l'épaisseur de la couche et  $T$  étant la transmittance.

Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, pour un grand nombre de semi-conducteurs, nous pouvons déterminer l'énergie de gap optique à partir de la relation de Bardeen, qui relie le coefficient d'absorption à l'énergie de la lumière incidente  $h\nu$  par l'Eq (IV.4) [19,20].

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{(IV.4)}$$

Où  $A$  est une constante indépendante de l'énergie entre  $10^7$  et  $10^8 \text{ m}^{-1}$ ,  $E_g$  est largeur de la bande interdite optique,  $h\nu$  est l'énergie du photon en eV ( $h\nu = hc/\lambda = 1240/\lambda(\text{Å})$ ).

Les valeurs d' $E_g$  à bande optiques directes ont été obtenues à partir de l'extrapolation de  $(\alpha h\nu)^2$  par rapport aux courbes  $h\nu$  tracée. Les valeurs déterminées sont donnés dans la figure IV.11.

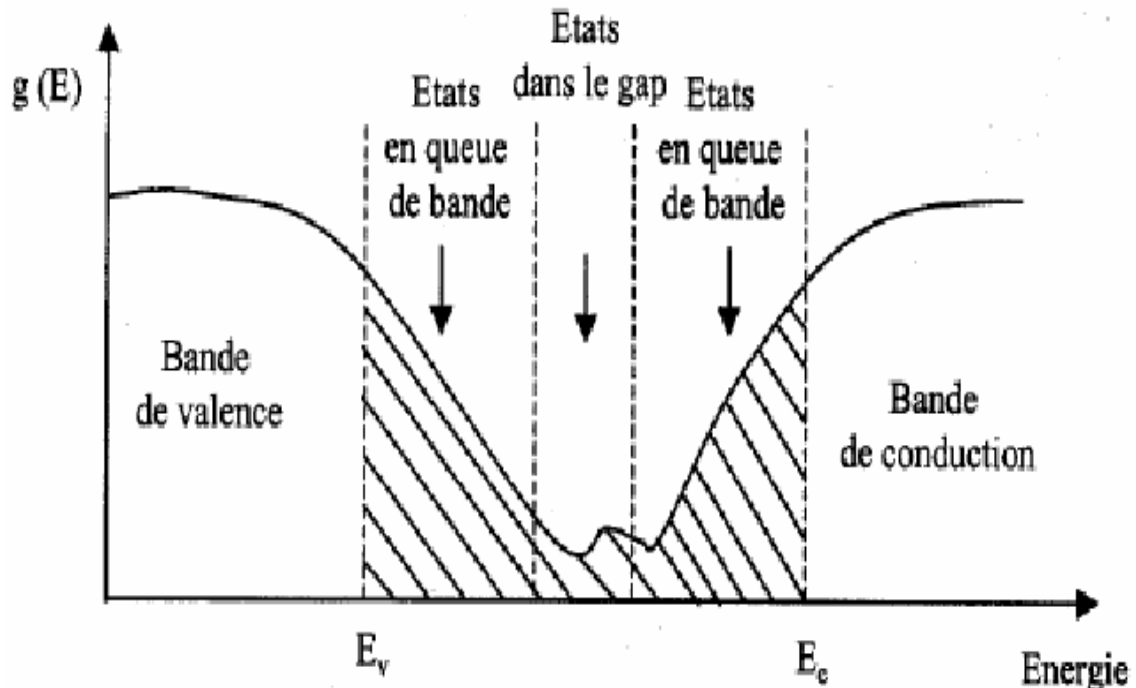


**Figure IV.11 :** La dépendance spectrale du coefficient d'absorption  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  de FZO-NWs avec différentes concentrations de dopage de Fer.

Le gap optique des films ZnO diminue avec l'augmentation de la concentration de Fer de 3.26 eV jusqu'à 3.15eV.

### IV.5.3. Energie d'Urbach

Lors du dopage du ZnO par un métal, le gap optique est directement affecté, induisant la possibilité de disparition des frontières de la bande de valence ( $E_v$ ) et de conduction ( $E_c$ ). Ceci engendre la formation d'états localisés en queue de bande aux frontières de la bande interdite limitée par la bande de valence et la bande de conduction (figure IV.12). Cet écart exprime le désordre dans un matériau connu sous le nom d'énergie d'Urbach.



**Figure IV.12 :** Fonction de distribution des états d'énergie dans la bande de conduction et de valence [21].

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption (7) [20] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp [(h\nu - E_I) / E_U] \quad (\text{IV.5})$$

Où  $E_U$  est l'énergie d'Urbach,  $E_I$  et  $\alpha_0$  sont constants.  $h\nu$  doit être linéaire

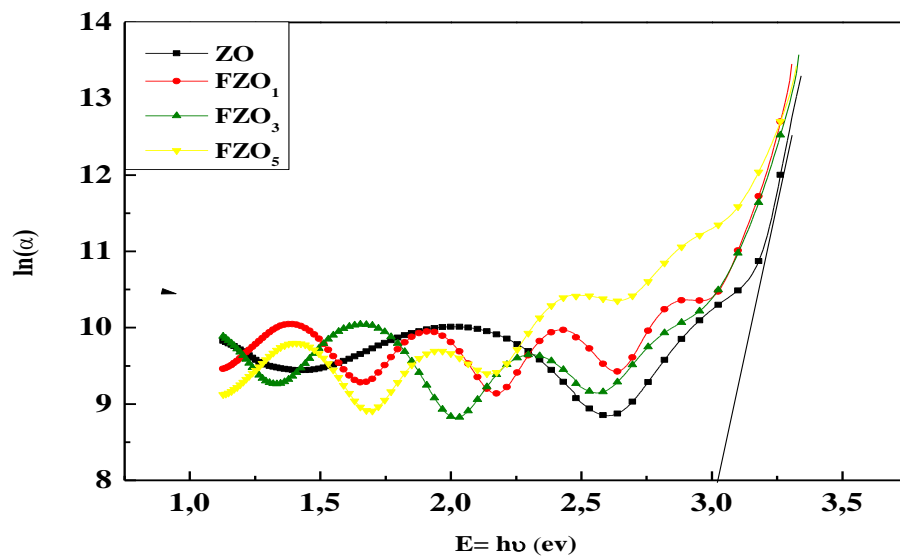
Dans notre cas, on a observé que l'énergie du gap du ZnO dopé est inférieure à celle du ZnO. Ceci est attribué au désordre engendré par les défauts dans la matrice de ZnO. Afin de confirmer cette hypothèse, on a calculé l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach [22], l'expression du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) est donné par l'Eq. (IV.6) (figure IV.13).

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + h\nu/E_U \quad (\text{IV.6})$$

$E_U$  : l'énergie d'Urbach en eV.

$h\nu$  : l'énergie du photon en eV.

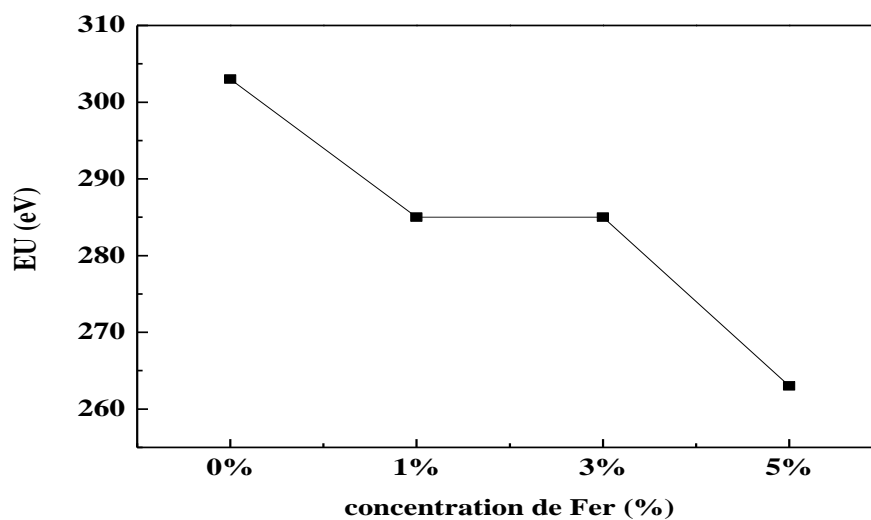
$E_U$  est défini en traçant le logarithme du coefficient d'absorption, et en suite en prenant l'inverse de la pente de la partie linéaire de la courbe tracée.



**Figure IV.13 :** Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$  de FZO-NWs avec différentes concentrations de dopage de Fer.

Les valeurs d'énergie d'Urbach sont rapportées dans le tableau IV.5. La figure IV.14 représente la variation de l'énergie d'Urbach en fonction du pourcentage de dopage.

La réduction de l' $E_U$  suggère que le désordre structural atomique de ZnO diminue quand la concentration de dopage de Fer augmente.



**Figure IV.14 :** variation d'énergie d'Urbach par rapport à la concentration de dopage: FZO, FZO<sub>1</sub>, FZO<sub>3</sub>, FZO<sub>5</sub>.

La figure IV.14 montre que le dopage du ZnO au Fer (FZO<sub>1</sub>, FZO<sub>3</sub> et FZO<sub>5</sub>) a produit une diminution significative de la largeur de la queue de bande (énergie d'Urbach) par rapport aux couches ZO non dopées, ceci est un signe indiquant la diminution du désordre structural, confirmé par d'autres travaux [23-25].

L'épaisseur des films déposés est obtenue en adaptant les spectres expérimentaux de transmittance par la formulation employant le modèle théorique de Swanepoel de la transmittance et de la description de Forouhi-Défaite des indices optiques [26, 27]. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.5.

On constate que plus l'épaisseur, des couches ZnO dopées au Fe, augmente (de 247 nm à 568 nm) plus les valeurs de l'énergie d'Urbach diminue. Ceci peut être due à la formation d'une nouvelle phase cristalline, donc le désordre structural diminue [28-30].

**Tableau IV.5:** SEM, l'AFM et les paramètres de transmittance : taille de microfibers, taille de NWS, espace de bande d'énergie  $E_g$  et épaisseur optique d'énergie par exemple, d'Urbach.

<b>Samples name</b>	<b>Fe (wt %)</b>	<b>Fibers-size (µm)</b>	<b>NWs-size (nm)</b>	<b><math>E_g</math> (eV)</b>	<b><math>E_U</math> (meV)</b>	<b>d (nm)</b>
<b>ZO</b>	0	1,21	117,64	3,26	303	247
<b>FZO<sub>1</sub></b>	1	–	–	3,20	285	366
<b>FZO<sub>3</sub></b>	3	0,9	90	3,18	285	499
<b>FZO<sub>5</sub></b>	5	0,75 – 3.93	88,9	3,15	263	568

### Partie IV.B :

#### Application : Dégradation photocatalytique de l'O-II

Dans cette seconde partie de ce chapitre, nous allons étudier la performance photocatalytique des couches ZnO irradiées à l'aide d'une lumière UV. Pendant la dernière décennie, la majeure partie de recherche s'est concentrée sur une nouvelle classe des techniques de dégradation de colorant tels que les processus avancés d'oxydation [ 12-14, 31], les traitements biologiques [ 15 ] et la photocatalyse hétérogène en utilisant les semi-conducteurs d'hétérojonction [ 32-36 ] aussi bien les semi-conducteurs dopé et non dopé [ 37-40 ]. Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement des polluants organiques toxiques et biologiquement récalcitrants. Récemment, tous les travaux ont été concentrés sur le développement des activités photocatalytiques du système hétérogène qui augmente la réponse photocatalytique et la séparation croissante de charge telle que  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiOCl}$  [ 33 ],  $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$  [ 34 ],  $\text{Cu}_9 - \text{Mg}_7 \text{A}_5 - \text{LDA}$  [ 32 ],  $\text{Cu}_2 \text{O}/\text{TiO}_2$  [ 41 ],  $\text{Ag}_2 \text{S}/\text{ZnS}$  [ 42 ] et  $\text{CuBi}_2 \text{O}_4 / \text{SnO}_2$  [ 43 ]. Parmi tous les oxydes métalliques, en plus de son abondance sur terre et son non toxicité, le ZnO présente le rendement photocatalytique le plus élevé dans la dégradation des polluants en raison son activité photocatalytique la plus élevée. Pour améliorer l'efficacité photocatalytique du ZnO, de divers dopants ont été ajoutés pour diminuer la Recombinaison de pair d'électrons/trou et l'améliorer de la photoréponse de ZnO lors de son irradiation par la lumière UV/Visible- [44,45]. Le fer (donneurs d'électrons) agit comme un puits pour la recombinaison des paires électron-trou qui résulte d'une production élevée de radicaux de  $\text{HO}^\bullet$  conduisant à de plus grands mécanismes de décomposition. Par conséquent, l'effet dopage au Fe sur l'activité photocatalytique de ZnO a été étudié.

#### IV.6. Activité Photocatalytique

##### IV.6.1. Effet de la concentration de dopage de Fe

Les activités photocatalytiques des échantillons FZO-NWs sont évaluées en employant l'O-II comme contaminant. L'influence de la concentration de dopage au

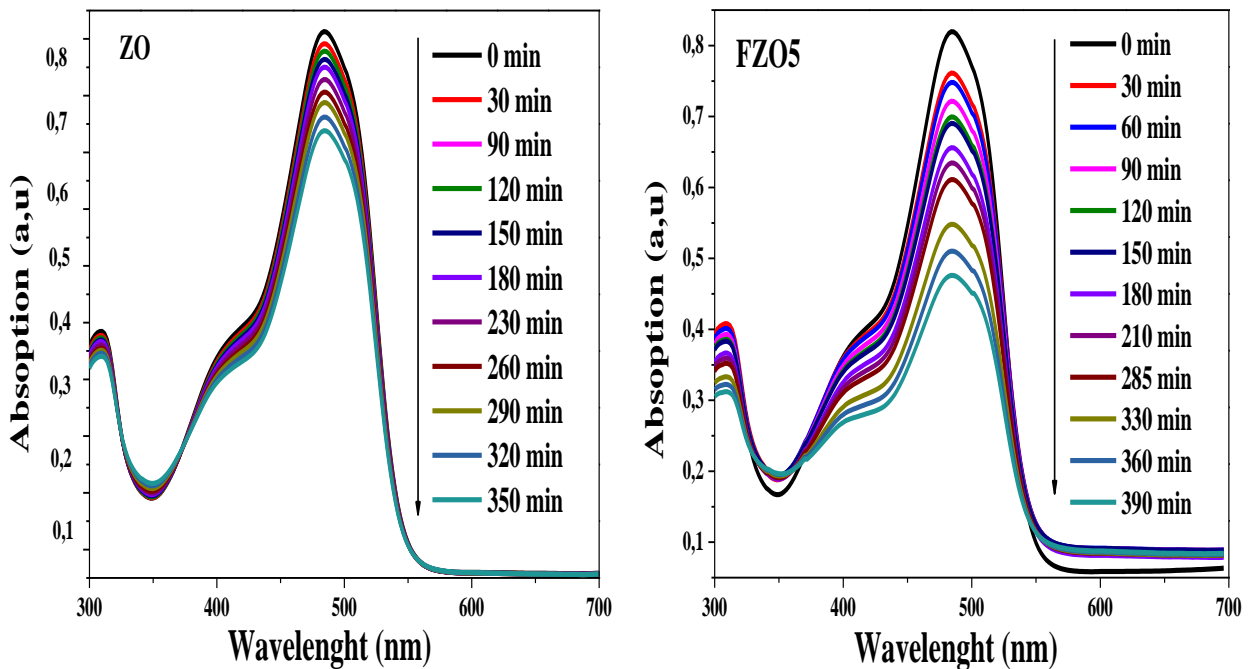
Fe sur le procédé de décoloration du soluté d'O-II à la température ambiante sous l'irradiation la lumière UV a été étudiée en fonction de temps d'irradiation. La figure IV.15 montre l'évolution temporelle de l'absorption d'O-II à moins de 350 min. Nous pouvons observer dans le cas des échantillons ZO et FZO<sub>5</sub> que l'intensité d'absorbance d'O-II diminue graduellement en fonction du temps d'irradiation, confirmant le mécanisme de décomposition d'O-II. Cependant, FZO<sub>5</sub>-NWs montre une activité plus élevée que les autres échantillons FZO<sub>i</sub>-NWs. Par conséquent, on peut conclure que la concentration élevée de fer a un effet fort sur la décoloration orange-II.

La cinétique de la décoloration d'O-II a été analysée comme une réaction de première d'ordre dans toutes les conditions, en utilisant les'Eqs.(IV.7, IV.8) :

$$C/C_0 = \exp^{-kt} \quad (\text{IV.7})$$

$$D(\%) = (C_0 - C)/C_0 \times 100 \quad (\text{IV.8})$$

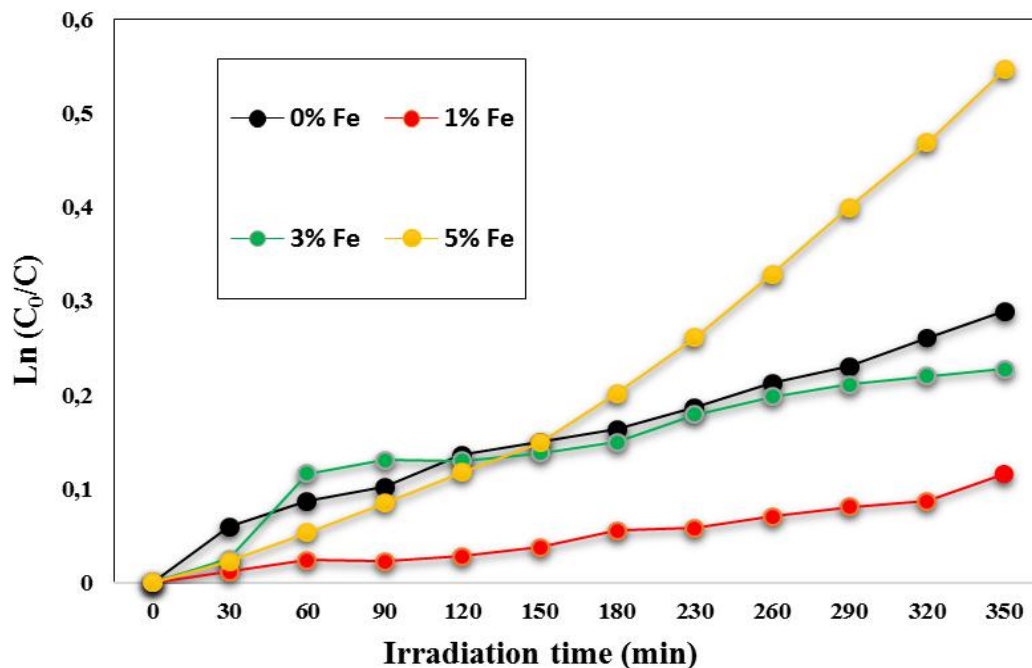
Ou ( $C_0$ ) : la concentration initiale, C la concentration variable, k la constante cinétique du pseudo premier ordre et D est le degré de la dégradation.



**Figure IV.15 :** Les spectres représentatifs d'absorbance d'UV-Vis changent pendant une dégradation d'O-II par FZO-NWs et FZO<sub>5</sub>-NWs. (Concentration d'orange-II = 12 mg/l, T = 25°C, pH-7.7, avec l'irradiation d'UV-365nm).

#### IV.6.2. Cinétique de dégradation d'O-II

Les concentrations calculées des données d'absorbance d'O-II ont été employées pour le traçage du  $\ln(C_0/C)$  on fonction du temps, qui sont représentés dans la figure IV.16. La cinétique de la disparition d'O-II se produit d'une manière très lente, qui est due peut être à la basse quantité de catalyseur (couches minces). Celles-ci devraient être accompagnées par un nombre restreint d'emplacements d'adsorption/absorption, qui mène à la basse décoloration de colorant. Bien que, une augmentation de la concentration de dopage de Fe à 5 % en poids devrait être accompagnée avec une augmentation de la rugosité extérieure (RMS) et de la concentration d'électrons ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{4+}$ ) par conséquent, une augmentation de la vitesse de la décomposition de colorant.

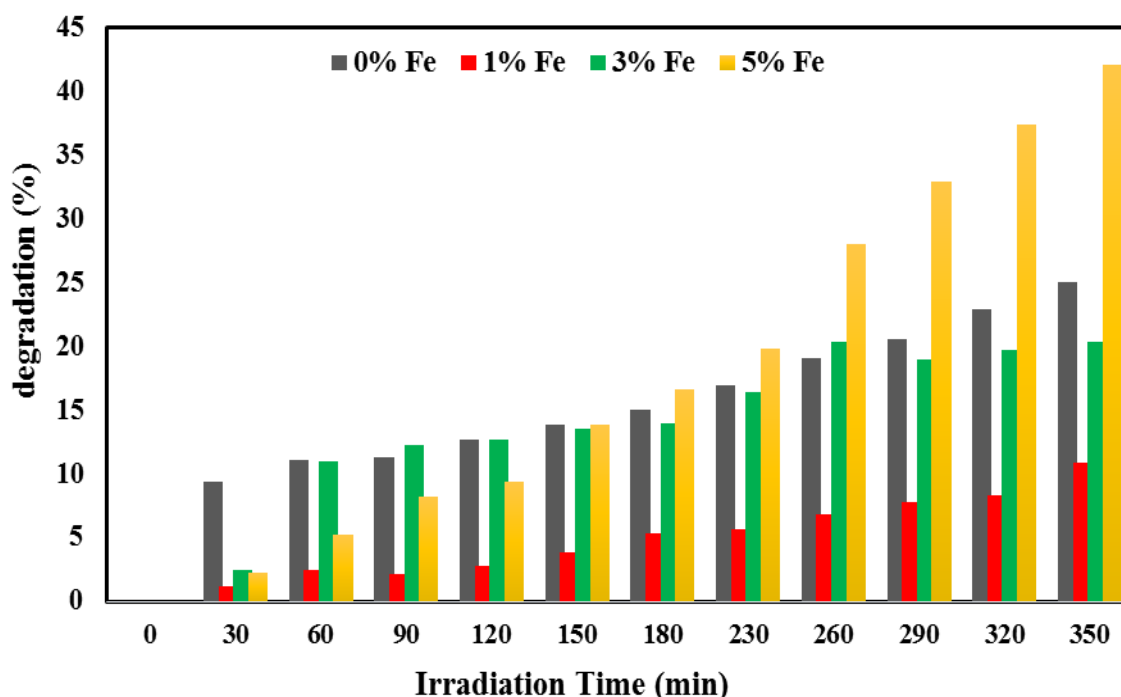


**Figure IV.16 :** Cinétique de dégradation d'O-II par FZO-NWs avec différentes concentrations de dopage de Fe (concentration d'orange II = 12 mg/l, T = 25C, pH- 7.7, avec l'irradiation d'UV-365nm).

#### IV.6.3. Dégradation sur les couches dopées en Fer

Les taux de photodégradation D% ont été calculés à partir d'Eq (IV.8). La figure IV.17 présente le pourcentage de la dégradation du colorant en fonction des concentrations de dopage au Fe. En ce qui concerne le temps par FZO-NWs, les

données montre clairement que ZO-NWs possède une activité photocatalytique significative pour la dégradation d'O-II, qui peut atteindre 25% après 350 minutes sous l'irradiation UV. On a observé le même comportement dans le cas de FZO<sub>1</sub>-NWs et de FZO<sub>3</sub>-NWs, dans lesquels la photodégradation a atteint 10.89% et 20.37% dans un délai de 350 minutes, respectivement. Vu que FZO<sub>5</sub>-NWs montre une meilleure dégradation photocatalytique 42% durant un temps de 350 minutes (meilleure dégradation par rapport aux autres échantillons). Nous pouvons conclure que la concentration élevée du Fe joue un rôle positif pendant la décomposition d'O-II. Donc la surface approximative de FZO<sub>5</sub>-NWs facilite la photodégradation dans le traitement d'eaux résiduaires.

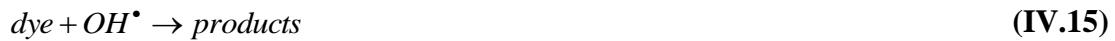
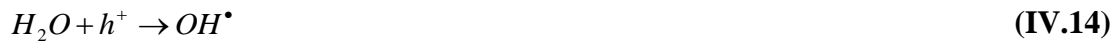


**Figure IV.17 :** Pourcentage de photodégradation d'O-II en fonction des concentrations de dopage de Fe en utilisant FZO-NWs.

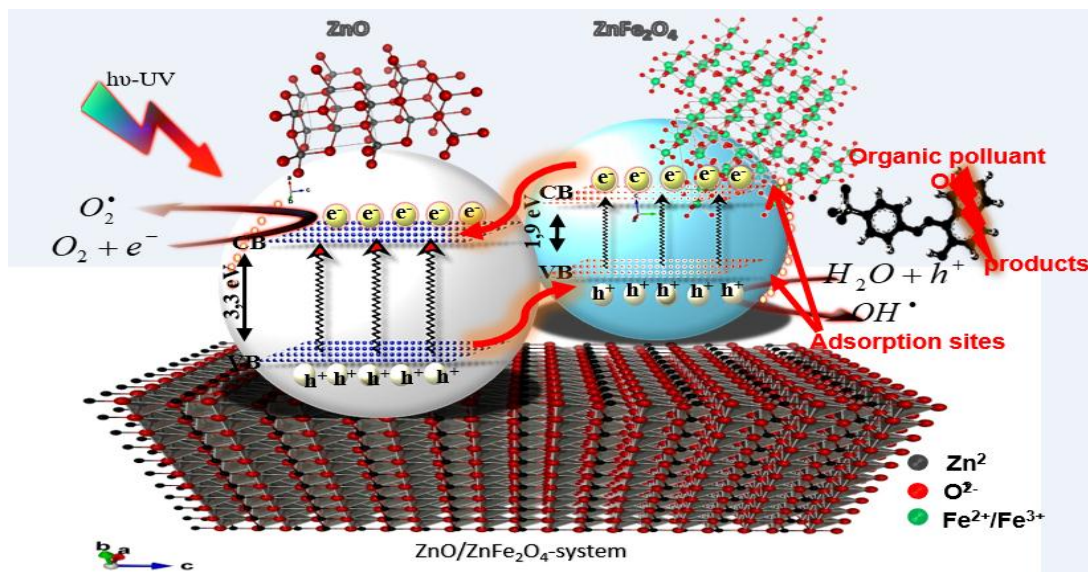
#### IV.6.4. mécanisme de la photodégradation d'O-II

Mécaniquement, comme le montre la figure IV.18, lorsque les FZO-NW en régime microfibreux sont irradiés par la lumière UV, les électrons sont excités de la bande de valence vers la bande de conduction du système à hétérojonction ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / ZnO. Ainsi, les électrons générés sont capturés par O<sub>2</sub> pour produire O<sub>2</sub><sup>•</sup>. Ensuite, les

radicaux du colorant sont décomposés ultérieurement par attaque par ces espèces actives ( $O_2^{\bullet -}$ ). D'autre part, les trous générés  $h^+$  sont également capturés par  $H_2O$  pour produire les radicaux d'hydroxyle  $OH^{\bullet}$ . Enfin, le colorant se décompose; les équations de mécanisme proposées selon le schéma de la figure IV.18 peuvent être décrites comme suit [39, 46]:



Lorsque la concentration du dopant, la quantité de  $Fe^{2+}$ , est élevée donc plus d'électrons seront produits et plus  $Fe^{3+}$  impliqués seront générés, et par conséquent l'activité photocatalytique sera améliorée.



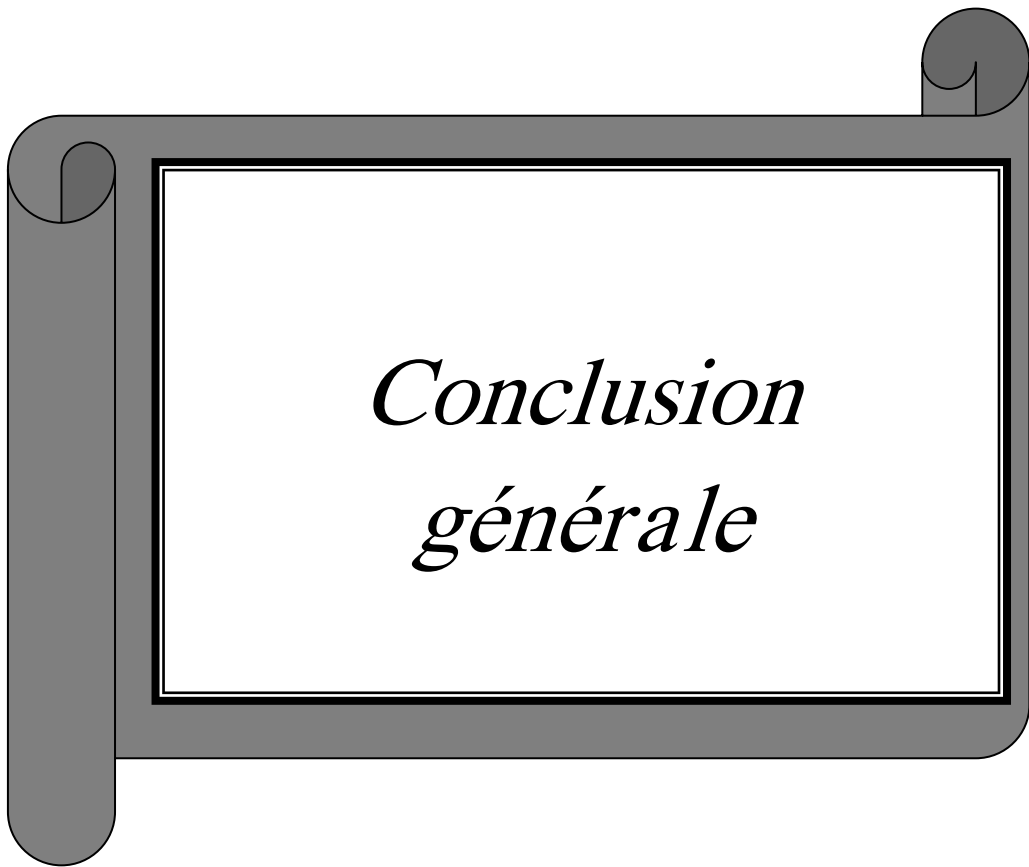
**Figure IV.18** : Le mécanisme de la photodégradation d'O-II en utilisant l'hétérojonction  $ZnFe_2O_4 / ZnO$ -NWs dans le système microfibre. La structure

crystalline de cellules par la représentation de boule et de bâton de ZnO et de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a été dessinée en employant le logiciel de VESTA 2.x.

### IV.7. conclusion

Les nanofils ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / ZnO ont été déposés avec succès sur des substrats en verre. Ils sont fabriqués uniquement par une technique de trempage simple, rapide et peu coûteuse. L'effet de la concentration de dopage Fe sur les activités photocatalytiques ZnO a été étudié. La confirmation de phases de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et de ZnO a été faite en employant l'analyse de DRX. L'augmentation de la taille des grains avec le taux du dopage (D = 48.83 nm) a été observé ainsi que l'orientation préférentielle selon la direction (002).

Les observations des FZO-Nanofils ont été faites en employant les images MEB, la largeur de ces fibres et le diamètre des nanofils a été estimé dans la gamme de [1,21 – 3,93 µm] et [88,9 – 171,64 nm] respectivement. La rugosité (RMS) a fortement augmenté de 7.57 à 43.9 nm. L'activité photocatalytique a été étudiée en dégradant l'O-II comme contaminant. Enfin nous avons noté que l'augmentation du dopage au Fe mène à un pourcentage élevé de dégradation (42 %).



*Conclusion  
générale*

### Conclusion Générale

Cette étude a pour objectif principal la synthèse et la caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc sur des substrats de verre obtenues par voie sol-gel par dip-coating à avec différentes concentrations de dopage de Fer : ZO et FZO<sub>1</sub>, FZO<sub>3</sub> et FZO<sub>5</sub>.

Nous avons focalisé notre étude sur la détermination des propriétés pouvant avoir une influence sur l'amélioration de la qualité du matériau dans le but de son utilisation dans le domaine optique.

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons plusieurs techniques d'analyse ont été mises en œuvre pour caractériser les couches minces de ZnO. Elles sont essentiellement divisées en trois catégories. Les caractérisations optiques a été faite par UV-Visible. L'analyse de la structure et de la morphologie des couches ont été réalisées par diffraction des rayons X, par microscopie à force atomique et par Microscopie Électronique à Balayage.

Les analyses optiques ont montré que la valeur de la transmittance moyenne des couches minces dans la gamme visible est (~ 93%), avec un décalage de seuil d'absorption vers des énergies inférieures avec l'augmentation de la Concentration de dopage de Fer. En effet, pour les couches de FZO-NWs, l'énergie de gap optique diminue avec l'augmentation de la concentration de Fer de 3.26 eV jusqu'à 3.15eV, La réduction de l'EU variant entre 263 et 303.

D'après ces analyses, le calcul des épaisseurs des couches déposées sur des substrats de verre montre que ces couches ont des épaisseurs variant entre 247 et 568 nm.

L'analyse par des rayons X en ( $\theta$ ,  $2\theta$ ) a montré, à partir des pics du spectre, que tous les échantillons de ZnO obtenus ont une structure hexagonale wurtzite avec une orientation préférentielle suivant l'axe C correspondant à un plan cristallographique (002), et de grains nanométriques et correspond au une phase ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO [numéro 22-1012 de carte de JCPDS].

Les images AFM obtenues en mode contact et à l'air ambiant, suggèrent que nos échantillons ont une morphologie sphérique Les couches déposées présentent une grande rugosité RMS due à la porosité des couches entre 7.57 à 43.9 nm avec l'augmentation de la concentration de dopage de Fer. La microscopie électronique de

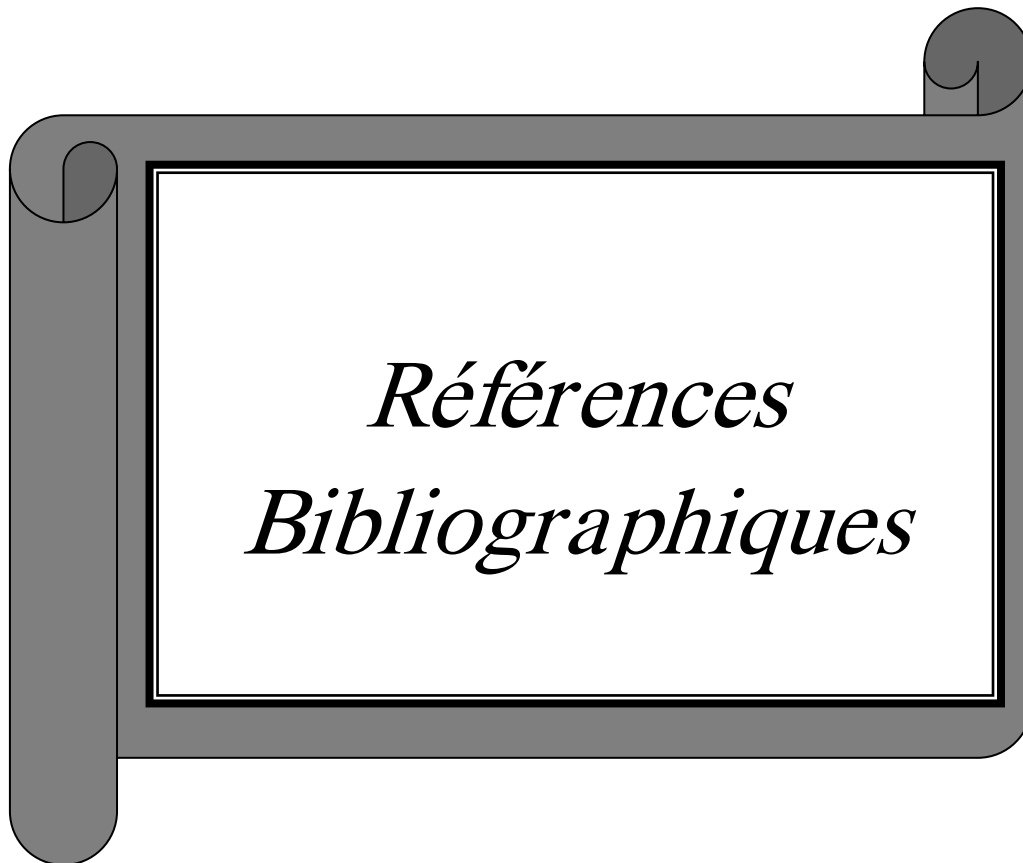
## Conclusion Générale

---

balayage (SEM) a montré que le diamètre moyen de FZO-NWs a été estimé dans la gamme [88.9 - 117.64 nm].

Afin d'étudier les applications photocatalytiques concernant différents types de polluants, nous avons étudié la dégradation de l'Orange -II.

Nos résultats expérimentaux montrent que l'efficacité photocatalytic a été étudiée en dégradant l'O-II comme contaminant de cible, et FZO<sub>5</sub>-NWs montre le pourcentage de dégradation le plus élevé (42 %) a dopage de Fer 5%.



*Références  
Bibliographiques*

### Introduction générale

---

- [1]: M. Ebelmen, *Compt. Rendus Acad. Sci.*, 21 (1845) 502.
- [2]: Liu Zhifeng, Jin Zhengguo, Li Wei, Qiu Jijun. Preparation of ZnO porous thin films by sol–gel method using PEG template. *Mater Lett* 2005;59:3620–5.
- [3]: Liu YC, Tung SK, Hsieh JH. Influence of annealing on optical properties and surface structure of ZnO thin films. *J Cryst Growth* 2006;287:105–11.
- [4]: Lu YF, Ni HQ, Mai ZH, Ren ZM. The effects of thermal annealing on ZnO thin
- [5]: K. Rajeshwar, *Journal of Applied Electrochemistry*, 25 (1995) 1067.
- [6]: Shan FK, Liu GX, Lee WJ, Lee GH, Kim IS, Shin BC, Kim YC. Transparent conductive ZnO thin films on glass substrates deposited by pulsed laser deposition. *J Cryst Growth* 2005;277:284–92.
- [7]: Zhang XT, Liu YC, Zhi ZZ, Zhang JY, Lu YM, Shen DZ, Xu W, Zhong GZ, Fan XW, Kong XG. Resonant Raman scattering and photoluminescence from highquality nanocrystalline ZnO thin films prepared by thermal oxidation of ZnS thin films. *J Phys D Appl Phys* 2001;34:3430
- [8]: U. Ozgur, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, , *J. Appl. Phys.* 98 (2005) p041301.
- [9]: Bundesmann C, Ashkenov N, Schubert M, Spemann D, Butz T, Kaidashev EM, Lorenz M, Grundmann M. Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li. *Appl Phys Lett* 2003;83:1974
- [10]: Amirhaghi S, Craciun V, Craciun D, Elders J, Boyd IW. Low temperature growth of highly transparent c-axis oriented ZnO thin films by pulsed laser deposition. *Microelectron Eng* 1994;25:321–6.
- [11]: Lehraki N, Aida MS, Abed S, Attaf N, Attaf A, Poulain M. ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: influence of precursor solution properties. *Curr Appl Phys* 2012;12:1283–7.

---

## Références bibliographiques

---

[12]: Zaier A, Oum El az F, Lakfif F, Kabir A, Boudjadar S, Aida MS. Effects of the substrate temperature and solution molarity on the structural opto-electric properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis. *Mater Sci Semicond Process* 2009;12:207–11.

[13]: Jiwei Zhai, Liangying Zhang, Xi Yao. The dielectric properties and optical propagation loss of c-axis oriented ZnO thin films deposited by sol–gel process. *Ceram Int* 2000;26:883–5

[14]: D. Mondelaers, G. Vanhoyland, J. Sol–Gel Sci. Technol. 26 (2003) 523–526.

[15]: Sagar P, Kumar M, Mehra RM, Okada H, Wakahara A, Yoshida A. Epitaxial growth of zinc oxide thin films on epi-GaN/sapphire (0001) by sol–gel technique. *Thin Solid Films* 2007;515:3330–4.

[16]: Sagar P, Shishodia PK, Mehra RM, Okada H, Wakahara A, Yoshida A. Photoluminescence and absorption in sol–gel-derived ZnO films. *J Lumin* 2007;126:800– 6.

---

## Références bibliographiques

---

### Chapitre I

---

- [1]: M.A. Kastner, *Physics Today* 24 (1993) 46–51.
- [2] : Z. SOFIANI « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », Thèse de Doctorat, Université d'Angers, (2007).
- [3] : A. TAABOUCHE, « contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser », thèse Magister, l'université Constantine, (2010).
- [4] : R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, *Thin.*
- [5] : M. Maache Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse (2005).
- [6] :Géraldine HUERTAS « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Microbatteries au Lithium » Thèse de doctorat.
- [7]: K. L. Chopra. S. Major, D.K. Panday, *Thin Solid Films* 1983, 102-105.
- [8] : Bouzid Khadîdja, Spécialité : Physique Option Sciences Des Matériaux, Thèse De Doctorat, L'université De Kasdi Merbah - Ouargla, 23 / 02 / 2012.
- [9] : G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France, (2002).
- [10] : J. L. Deschanvres, B. Bochu et J. C. Joubert, *J.Phy.I. III France* 4, (1994)1243-1251.
- [11]: A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61 (2000) 15019– 15024.
- [12]: T.L.Chu, S.S.Chu, *Solid-State Electronics* 38 (1995) 533–536.
- [13]: Y. Igasaki and H. Saito, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 2190–2195.
- [14] : J. Joussot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris 1962.

---

## Références bibliographiques

---

- [15]: A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, Euro. Polym. J., 38 (2002) 1349.
- [16] : AMRANI Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », thèse de magister, université des sciences et de la technologie d'Oran (2003).
- [17]: T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping, physica status solidi b, 229, 2, 911(2001).
- [18]: W.H. HIRSCHWALD et al, Current Topics in Materials Science, Vol(7), pp. 143-482 (1981).
- [20] : A. Mosbah, « élaboration et caractérisation de couches mince d'oxyde de zinc », Thèse doctorat de Univ. Mentouri Constantine » (2009).
- [21]: Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).
- [22]: E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 165 (1999) 348.
- [23] : T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Cryst. Res. Technol, 35 (2000) 193.
- [24]: M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, App. Phys. Lett, 80 (2002) 3518
- [25]: F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys., 31 (1998) 71.
- [26]: J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K.sohail Ind. Eng. Chem. Res., 34, 2981 (1995).
- [27]: T. R. Rubin, J. G. Calvert, G. T. Tankin, W. Mac-Nevvin, J. Am . Chem. Vol. 57 (1953) 2850.
- [28] Y. Iida, AIST today. Vol. 3 (2003) 14.
- [29]: A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, Phys.Rev. B 50, 10715(1994).

---

## Références bibliographiques

---

- [30]: C.S. Chen, C.T. Kuo, T.B. Wu, I.N. Lin, Jpn. J. Appl. Phys. (Part 1- Regular Papers, Short Notes and Review Papers), 36, 1169 (1997).
- [31] : [http://web.ujfgrenoble.fr/PHY/intra/Formations/M2/EEATS/CSEE/PGEL53A2/Guide\\_Conception\\_reseaux/05\\_surtensions\\_coordination\\_de\\_l\\_isolement/Conce05f.PDF](http://web.ujfgrenoble.fr/PHY/intra/Formations/M2/EEATS/CSEE/PGEL53A2/Guide_Conception_reseaux/05_surtensions_coordination_de_l_isolement/Conce05f.PDF).
- [32] : C. TROPIS, « Couches minces d'oxydes spinelles et de nanocomposites spinelle-CuO a propriétés semi-conductrices destinées a la réalisation de capteurs de gaz », thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, (2009).
- [33]: J. X. WANG, X. W. SUN, Y. YANG, Y. C. LEE, O. K. TAN, L. Vayssieres, Nanotechnology, 17.4995, (2006).
- [34]: V. Khenov, M. Klapper, M. Koch, K. Müllen, Macromolecular ChemistryPhysics, 95, 206(2005).
- [35]: K. Westermark, H. Rensmo, A.C. Lees, J.G. Vos, H. Stiegbahn, J. Phys. Chem. B, 106 10108(2002).
- [36]: J.A. Anna Selvan, H. Keppner, A. Shah, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 426, 497 (1996).
- [37] : sciences Des Matériaux, Semi-Conducteurs, Contribution A L'étude Des Propriétés De Films ZnO, Sarah Menakh, Universite Mentouri Constantine, 13 / 12 /2010.
- [38]: N. Kiyoshi, H. Tanoaka, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32, pp. 2333-2336(1993).
- [39]: S. Yasutaka, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32, pp. 2183-2187 (1993).
- [40] : G. Torres Delgado, C. I. Zuñiga Romero, S. A. Maye'nHerna'ndez, R. Castanedo Pe´ rez, O. Zelaya Angel, Solar Energy Materials & Solar Cells. Vol. 93 (2009) 55– 59.
- [41] T. Jia, W. Wang\*, F. Long, Z. Fu, H. Wang, Q. Zhang, Journal of Alloys and Compounds.Vol. 484 (2009) 410–415.

---

## Références bibliographiques

---

- [42]: Y. Nosaka, and M. A. Fox, "Kinetics for Electron Transfer from Laser-Pulse-Irradiated Colloidal Semiconductors to Adsorbed Methylviologen. Dependence of the Quantum Yield on Incident Pulse Width," J. Phys. Chem., vol. 92, 1988, pp. 1893.
- [43]: S. Banerjee, J. Gopal, P. Muraleedharan, A. K. Tyagi and B. Raj, "Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal.
- [44]: D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar and A. A. Beenackers, "Photocatalytic degradation for environmental applications—a review," J. Chem. Technol. Biotechnol., vol. 77, 2001, pp. 102-116.
- [45]:[https://fr.wikipedia.org/wiki/Magn%C3%A9tor%C3%A9sistance\\_g%C3%A9ant\\_e](https://fr.wikipedia.org/wiki/Magn%C3%A9tor%C3%A9sistance_g%C3%A9ant_e).
- [46]: F. Pan, C. Song, X. J. Liu, Y. C. Yang, F. Zeng, Mater. Sci. Eng. R 62 (2008) 1-35.
- [47]: T. Diehl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert D. Ferrand, Science 287 (2000) 1019.
- [48]: K. Okuyama, and I.Wuled Lenggorro, Chemical Engineering Science 58(2003)537-547.
- [49] : K. Daoudi, thèse de doctorat en cotutelle, Université Claude Bernard-Lyon 1 (2003).
- [50] : [www.librecours.org/document/4/402.pdf](http://www.librecours.org/document/4/402.pdf).

---

## Références bibliographiques

---

### Chapitre II

---

- [1] : Benelmadjat Hannane, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", thèse magister, Constantine (2007).
- [2]: K. L. CHOPRA. 'Thin films phenomena', Ed. McGraw-Hill Company London (1975).
- [3]: J. J. BESSOT ' Dépôts par pulvérisation cathodique' Techn. Ing. M 1 657 (1985).
- [4]:<http://www.ecampus.uvsq.fr/claroline/backends/download.php?url=L0NvdXJzX1RFQ0hOSVFVRVNfREVfREVQT1QucGRm&cidReset=true&cidReq=MATEC>
- [5]: S. J. Chen and all : Journal of Crystal Growth 240, 467-472 (2002).
- [6] : D. Dijkkamp, Y. H. Min-Lee et W.L.Mc, Appl. Phys.Lett.51, 619 (1987).
- [7]: H. Koinuma, N. Kanda, J. Nishino, A. Ohtomo, H. Kuboto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto. App. Surf. Sci, **514** (1997) 109-110.
- [8]: P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, L. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, T. Tanabe, H. Takasu. App. Phys. Lett, **77** (2000) 1801.
- [9]: [http://foton.insa-rennes.fr/documents/poster\\_epitaxie.pdf](http://foton.insa-rennes.fr/documents/poster_epitaxie.pdf)
- [10]: P. Scherrer, Gottinger Nachrichten, Vol. 2,p. 98. (1918).
- [11]: J L Pau, J Piqueras, D J Rogers, F H Teherani, K Minder, and R Mcclintock. "On the interface properties of ZnO/Si electroluminescent diodes". Journal of Applied Physics, Vol.107,pp.:033719–033725,( 2010).
- [12] : Les procédés sol-gel, revue du verre, Vol 6, N° 5, Octobre (2000).
- [13]: J. Zhang, b. Li, z. Wang, g. Cheng and s. Dong, analytica chemica acta,p388, 71, (1999).
- [14] : J.p. Boilot, f. Chaput, l. Malier, a. Brun, y. Levy et j.p. Galaup, images de la Physique, Presse Universitaire de France, (1998).

---

## Références bibliographiques

---

- [15] : B. Darracq, f. Chaput, k. Lahlil, j.p. Boilot, y. Levy, v. Alain, l. Ventelon and m. Blancharddesce, optical materials, Vol 9, p265, (1998).
- [16]: D.b. Wolfe, j.c. Love, k.e. Paul, m.l. Chabinye and g.m whitesides, appl. Phys. Let., p12, 80, (2002).
- [17]: L.C. Klein, Sol-gel Optics: Processing and applications, Kluwer academic publishers, London (1994).
- [18]: D. Meyerhofer, J. of Appl. Phys.p 49, 3993, (1978).
- [19]: I. Wuled Lengoro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiyama, Kikuo, Okuyama and Noboro Tohge, Jpn. J. Appl. Phys (1998) L288-L290.
- [20]: C. D. Poweleit, L. m. Smith and B. T. Jonker: Physical Review B 55(8) (1997) 5062-5064.
- [21] : P. Gastaldo, Thèse de doctorat, Grenoble (1999).
- [22] : C. Mazon, J. Muci, A. Sa- Neto, A. Ortiz- Conde and F.J.Garcia, CH 2953- 8 / 91/1000 1156.
- [23] : S. Zerkout, « Etude des propriétés des couches de TiNx et TiN-Fe élaborées par pulvérisation magnétron réactive », Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [24] : J. EL GHOUL, "élaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO dopées Vanadium", Mémoire master, université de Tunis El MANAR (2007).
- [26] : Benelmadjat Hannane, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", thèse magister, Constantine (2007).
- [25] : dossier technique : le procédé sol gel. <http://rescoll.fr/blog/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1pdf>.

---

## Références bibliographiques

---

### Chapitre III

---

- [1] : L.E. Scriven, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 27 (1992) 724-31.
- [2] : C.M. Ghimbeu, thèse de l'université Paul Verlaine de Metz (2007).
- [3]: H. K. Pulker, Coating on glass, Elsevier N.Y, (1984).
- [4] : Hafdallah Abdelkader : Etude du dopage des couches minces de ZnO élaboré par Spray Ultrasonique. Mémoire de magister, Université Mentouri- Constantine, Spécialité : Sciences des matériaux, présentée et soutenue publiquement en (2007).
- [5]: The recommended form of citation is: David R. Lide, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2006, <<http://www.hbcnetbase.com>>, Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2006. If a specific table is cited, use the format: "Physical Constants of Organic Compounds", in CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2006, David R. Lide, ed., Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2006.
- [6] : Z. Sofiani, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nano particules en couches minces à base de ZnO, Thèse Doctorat, (2007).
- [7] : M. Othmane, Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par Spray pyrolyse Ultrasonique, mémoire de magistère, université de Biskra, (2010).
- [8] : M. Khachane, Étude des matériaux ferroélectriques céramiques et couches minces à base de nimbâtes alcalino-terreux et multicouches ferroélectriques-catalytiques pour capteur de gaz, Thèse doctorat. Université du Sud Toulon- Var, (2007).
- [9] : C. M. Lampert, (1981), 6-11.
- [10] : X.jiwei, Z.Liangying, Y.Xi, Ceram.Int.26 (2000)883.
- [11] : École Polytechnique De Montréal, Nguwuo Petuenju Eric , Thèse Présentée En Vue De L'obtention Du Diplôme De Philosophiae Doctor (Génie Métallurgique), © Eric Nguwuo Petuenju, 2015.

---

## Références bibliographiques

---

[12] : Croissance et propriétés optiques des nanostructures de ZnO, Amor toumiat, spécialité physique des matériaux option céramique.

[13] : G. Huertas « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium », Thèse de doctorat, université de Bordeaux, (2006).

[14] : Mémoire De Magister En Chimie, Université Mentouri De Constantine  
Faculté Des Sciences Exactes, Analytique, Physique Et Environnement, Mr lamri  
naidja, 02 Décembre 2010.

[15] : Nadjat Hadj Salah, l'Université de Grenoble et l'Université Mentouri de  
Constantine, Spécialité : Chimie, le 6 janvier 2005 -7 août 2006.

### Chapitre IV

---

- [1]: T. Saidani, M. Zaabat, M.S. Aida, B. Boudine, Effect of copper doping on the photocatalytic activity of ZnO thin films prepared by sol-gel method, *Superlattices and Microstructures* 88 (2015) 315- 322.
- [2]: T. Saidani, M. Zaabat, M.S. Aida, A. Benaboud, S. Benzitouni, A. Boudine, Influence of annealing temperature on the structural, morphological and optical properties of Cu doped ZnO thin films deposited by the sol-gel method, *Superlattices and Microstructures* 75 (2014) 47–53.
- [3]: Lucio-Lopez M A, Luna-Arias M A, Maldonado A, et al.” Double layer indium doped zinc oxide for silicon thin-film solar cell prepared by ultrasonic spray pyrolysis”. *Solar Energy Mater Solar Cells*, Vol. ,( 2006).
- [4]: Ratheesh Kumar P M, SudhaKantha C Vijayakumar K P. “Doping of spray - pyrolyzed ZnO thin films through direct diffusion of indium: structural optical and electrical studies”. *J Appl Phys*, Vol.98: 023509,( 2012).
- [5]: Y.Q. Wang, L. Su, L. Liu, Z.M. Tian, T.Q. Chang, Z. Wang, S.Y. Yin, S.L. Yuan, Ferromagnetism in Fe-doped ZnO bulk samples with additional Cu doping, *Phys. Status Solidi A Appl. Mater. Sci.* 207 (2010) 2553–2557.
- [6]: C.S. Barrett, T.B. Massalski, *Structure of Metals*, Pergamon Press, Oxford (1980).
- [7]: J.E. Jaffe, J.A. Snyder, Z. Lin, A.C. Hess, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 1660.
- [8]: Y. Mao, J. Zhong, Y. Chen, *Physica E* 40, 499-502 ( 2008).
- [9]: S. Limpijumnong, S. Jungthawan, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 054104.
- [10]: J. Sun, H.T. Wang, J.L. He, Y.J. Tian, *Phys. Rev. B* 71, 125,132 (2005).
- [11]: S. Benramache, B. Benhaoua, *Superlattices and Microstructures* 52 (2012) 807-815.
- [12]: M. Luo, L. Lv, G. Deng, W. Yao, Y. Ruan, X. Li, A. Xu, *J. Applied Catalysis A: General* 469 (2014) 198– 205.

---

## Références bibliographiques

---

- [13]: M. Dukkancı, M. Vinatoru, T. J. Mason, J. Ultrasonics Sonochemistry 21 (2014) 846–853.
- [14]: J. Wang, H. Zhu, C. Hurren, J. Zhao, E. Pakdel, Z. Li, X. Wang, Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 3, Issue 3, September 2015, Pages 1437-1443
- [15]: S. Sultana, Rafiuddin, M. Z. Khan, M. Shahadat, Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 3, Issue 2, June 2015, Pages 886-891.
- [16]: J. Ma, K. Wang, L. Li, T. Zhang, Y. Kong, S. Komarnenib, J. Ceramics International 41 (2015) 2050–2056.
- [17]: J.I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Prentice-Hall Inc, Englewood Cliffs, NJ, 1971.
- [18]: O. Kluth, G. Schöpe, J. Hüpkes, C. Agashe, J. Müller, B. Rech, Thin Solid Films 442 (2003) 80.
- [19]: G. Kim, J. Bang, Y. Kim, S.K. Rout. S.I. Woo, Appl. Phys. A 97 (2009) 821–828.
- [20]: J. Tauc, Amorphous and Liquid Semiconductors, Plenum Press, New York, 1974.
- [21]: Hafdallah Abdelkader, thèse de magister en physique intitulée : « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique », université Mentouri- Constantine (2007) 75.
- [22]: F. Urbach, Phys. Rev. **92** (1953) 1324.
- [23]: A. Gahtar, S. Benramache, B. Benhaoua, F. Chabane, Journal of Semiconductors 34 (2013) 073002-1.
- [24]: B. Benhaoua, A. Rahal, S. Benramache, Superlattices and Microstructures 68 (2014) 38.
- [25]: F. Chouikh, Y. Beggah, M. S. Aida, J Mater Sci: Mater Electron 22 (2011) 499.
- [26]: A. R. Forouhi and I. Bloomer, Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics, Phys. Rev. B 34 (1986) 7018.

---

## Références bibliographiques

---

- [27]: S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar, Determination of the thickness and optical constants of transparent indium-doped ZnO thin films by the envelope method, *Materials Science-Poland* 25 (2007) 709-718.
- [28]: J. L. Z. Yu, W. Xue, T. Zhang, Y. Jiang, J. Zhang, D. Zhang, *Journal of applied physics* 108 (2010) 073109.
- [29]: M. Shirazi, M. T. Hosseinnejad, A. Zendehtnamc, M. Ghoranneviss, G. R. Etaati, *Journal of Alloys and Compounds* 602 (2014) 108.
- [30]: L. Miao, S. Tanemura, M. Tanemura, S. P. Lau, B. K. Tay, *J Mater Sci: Mater Electron* 18 (2007) S343.
- [31]: S. N. Ramjaun, Z. Wang, R. Yuan, J. Liu, Can electrochemical oxidation techniques really decontaminate saline dyes wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 3, Issue 3, September 2015, Pages 1648-1653.
- [32]: J. Ma, K. Wang, L. Li, T. Zhang, Y. Kong, S. Komarnenib, *J. Ceramics International* 41 (2015) 2050–2056.
- [33]: J. Ma, J. Ding, L. Li, J. Zou, Y. Kong, S. Komarnenib, *J. Ceramics International* 41(2015)3191-3196.
- [34]: Chunhua Cao, Ling Xiao, Chunhua Chen, Qihua Cao, Synthesis of novel Cu<sub>2</sub>O/BiOCl heterojunction nanocomposites and their enhanced photocatalytic activity under visible light, *Applied Surface Science* 357 (2015) 1171–1179.
- [35]: Rong Li, Yuefa Jia, Naijing Bu, Jun Wu, Qiang Zhen, Photocatalytic degradation of methyl blue using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite *Ceramics, Journal of Alloys and Compounds* 643 (2015) 88–93.
- [36]: A. N. Ejhieh, S. Khorsandi, *J. Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 937–946.
- [37]: P. K. Chen, G. J. Lee, S. Anandana, J. J. Wua, *J. Materials Science and Engineering B* 177 (2012) 190–196.
- [38]: L.R. Hou, L. Lian, L. Zhou, L.H. Zhang, C.Z. Yuan, *J. Materials Research Bulletin* 60 (2014) 1–4.
- [39]: H. Moualkia, G. Rekhila, M. Izerrouken, A. Mahdjoub, M. Trari, *J. Materials Science in Semiconductor Processing* 21 (2014) 186–193.

---

## Références bibliographiques

---

- [40]: H. Wang, X. Gao, G. Duan, X. Yang, X. Liu, J. Environmental Chemical Engineering 3 (2015) 603–608.
- [41]: D. Praveen Kumar, N. Lakshmana Reddy, M. Mamatha Kumari, B.Srinivas, V. Durga Kumari, B.Sreedhar, V. Roddatis, O. Bondarchuk, M. Karthik, B. Neppolian, M. V. Shankar, J. Solar Energy Materials & Solar Cells 136 (2015) 157–166.
- [42]: Xiaodan Zhang, Xiaojing Liu, Ling Zhang, Deliang Li, Shanhu Liu, Novel porous Ag<sub>2</sub>S/ZnS composite nanospheres: Fabrication and enhanced visible-light photocatalytic activities, Journal of Alloys and Compounds 655 (2016) 38-43.
- [43]: A. Elaziouti, N. Laouedj, A. Bekka, J. King Saud University – Science (2015) 27, 76–91.
- [44]: R. Saleh, N. F. Djaja, J. Superlattices and Microstructures 74 (2014) 217–233.
- [45]: C. Klett, A. Barry, I. Balti, P. Lelli, F. Schoenstein, N. Jouini, Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 2, Issue 2, June 2014, Pages 914-926
- [46]: R. Rahmatollah, H.G. Mahdi, R. Mahboubeh, Preparation and photocatalytic application of ZnAF<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ZnO core–shell nanostructures, Superlattices and Microstructures 85 (2015) 497–503.



Article Publié



Original research article

## Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO-nanowires synthesis by dip-coating for Orange II-dye photodegradation



A. Benaboud<sup>a,\*</sup>, M. Zaabat<sup>a</sup>, M.S. Aida<sup>b,\*</sup>, B. Boudine<sup>c</sup>, S. Benzitouni<sup>a</sup>, T. Saidani<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux (LCAM), Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi 04000, Algérie

<sup>b</sup> Department of physics faculty of sciences King Abdulaziz, University Djeddah, Saudi Arabia

<sup>c</sup> Laboratoire de Cristallographie, Université de Constantine 1, Constantine 25000, Algérie

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 18 March 2017

Received in revised form 11 May 2017

Accepted 26 June 2017

#### Keywords:

Nanowires

Photocatalytic

Dip-coating

### ABSTRACT

Fe-doped ZnO nanowires (FZO-NWs) in microfibrillar regime were successfully synthesized via a facile dip-coating method. The post deposited films were characterized by X-Ray diffraction (XRD) analysis, scanning electron microscope (SEM), Atomic Force microscope (AFM) and UV-vis spectrophotometer. Besides this, their photocatalytic activities were investigated through orange II dye (O-II) degradation. XRD analysis showed that FZO-NWs have been attached to the bulk wurtzite ZnO and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystalline phases. SEM images clearly show the perfect hexagonal geometry of NWs in microfibrillar regime, with a width size ranged from 0.75 to 3.93 μm. The RMS surface roughness are varied in a wide range (7.57–4.9 nm). The UV-vis absorption threshold is shifted from 3.25 eV to 3.15 eV. The recorded data demonstrated that FZO possessed significant photocatalytic activity. Especially, 5% Fe-ZnO-NWs gave the best degree of decolorization 42% then pure ZnO 25% within 350 min.

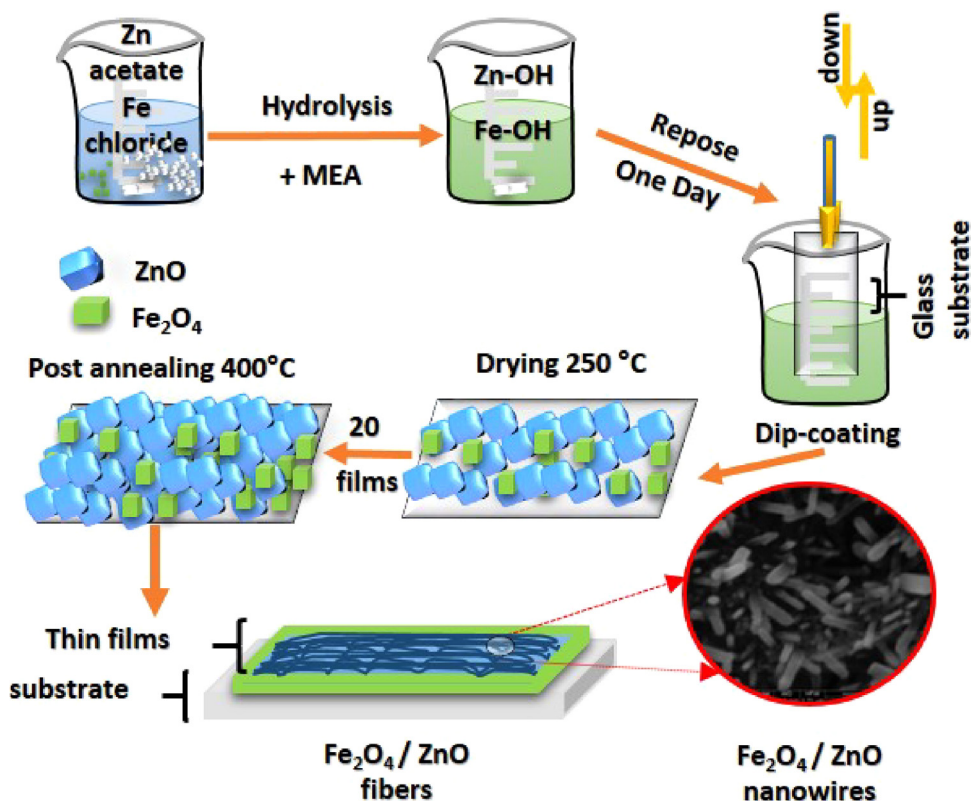
© 2017 Published by Elsevier GmbH.

## 1. Introduction

During the last decade, most of research has focused on a new class of dye degradation techniques such as advanced oxidation processes [1–5], biological treatments [6] and heterogeneous photocatalysis using heterojunction semiconductors [7–11] as well as doped and codoped semiconductors [12–15]. These technologies have already shown their potential application in the treatment of toxic organic pollutants and “biologically recalcitrant”. Recently, all works have been focused on the development of photocatalytic activities of heterogeneous-system that enhances photocatalytic response and increase charge separation such as Cu<sub>2</sub>O/BiOCl [8], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> [9], Cu<sub>9</sub>-Mg<sub>7</sub>A<sub>5</sub>-LDA [7], Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> [16], Ag<sub>2</sub>S/ZnS [17] and CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> [18]. Among of all metal oxides, ZnO as a photocatalyst shows high performance in degradation of pollutants because of its low cost, high photocatalytic activity and no-toxic nature. To improve the photocatalytic efficiency of ZnO, various dopants have been adopted to extend the photoresponse of ZnO into UV/Visible-irradiation and suppression of electron/hole pair recombination such as a works [19,20]. The iron dopant as electron donors and donor states (oxygen vacancies/defect) act like a sink to electron-hole pair recombination that results a higher production of HO<sup>•</sup> radicals leads to

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [ah\\_benaboud@yahoo.com](mailto:ah_benaboud@yahoo.com) (A. Benaboud), [aida\\_salah2@yahoo.fr](mailto:aida_salah2@yahoo.fr) (M.S. Aida).



**Fig. 1.** Schematic view of the procedure for stepwise fabrication of FZO-NWs in fibrous regime; the sol-gel solution preparation, Dip-coating the glass substrate into a solution to fabricate the thin film, and finally annealing treatment.

greater decomposition mechanisms. In other hand, the Fe dopant used to enhance the texture properties of ZnO. Therefore, the doping effect of Fe on photocatalytic activity of ZnO was investigated.

In this study, Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO-nanowires were grown successfully on glass substrate without any additional seed layer as well as pressure and temperature control. It is only fabricated by a simple, rapid and inexpensive dip-coating technique. The effect of Fe-doping concentration on the ZnO-photocatalytic activities has been investigated.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Zinc acetate dehydrate, ACS reagent,  $\geq 98\%$  | Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O | Sigma-Aldrich, Iron (III) chloride anhydrous, reagent grade,  $\geq 97\%$  | FeCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O | Sigma-Aldrich, absolute ethanol  $\geq 99.8\%$  | C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH | Sigma-Aldrich and Monoethanolamine  $\geq 99\%$  | NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH | Sigma-Aldrich were used for preparing Fe-doped ZnO thin films in order to degrade of an azo-dye Orange II [4-hydroxyl-1-naphthylazo, 99%, MERCK].

### 2.2. Preparation of Fe-doped ZnO thin films

Fe-doped ZnO thin films (FZO) were prepared by sol-gel dip-coating method using materials previously mentioned [21,22]. These materials were dissolved in absolute ethanol with a total molarity of 0.3 M. Monoethanolamine (MEA) was added to the mixture as a stabilizer with molar ratio of 0.85. The mixture was stirred at 60 °C for 2 h. The glass substrates were cleaned in an ultrasonic bath in acetone, ethanol and distilled water successively. The layers were deposited by immersing a substrate in the solution using a computer controlled dip-coater (KSVDCX2) Instrument with a pulling speed of 0.41 cm s<sup>-1</sup>, and then dried at high temperature (250 °C) for 3 min in an electric furnace (Nabertherm B-180). The procedure from immersing to drying was repeated 20 times. The films were then annealed at 400 °C for 2 h. To investigate the effect of iron-doping concentration on the photocatalytic activities of ZnO thin films, zinc oxide was fabricated at several contents of Fe: (0, 1, 3, 5 wt%), in the following their samples are labeled ZO, FZO1, FZO3 and FZO5, respectively. Fig. 1 shows the procedure for stepwise fabrication of FZO-NWs in fibrous regime (Fig. 2).

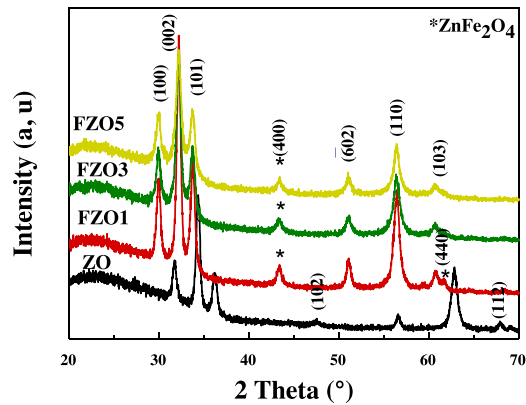


Fig.2. X-Ray Diffraction Patterns of FZO-thin films with different Fe-doping concentrations.

### 2.3. Analysis techniques

Various characterization techniques have been performed to study the influence of Fe-doping on ZnO films. Structural characterization studies have been performed by X-ray diffractometer (type Bruker AXS-8D) with monochromatic  $\text{CuK}\alpha$  radiation ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) as X-ray source, operating at 45 kV and 40 mA and using the  $2\theta$  data angle range of  $20\text{--}70^\circ$ . The morphological features and surface roughness of ZnO thin films were studied using scanning electron microscopy (SEM, Resolution is 30 KV; JEOL 6360 and atomic force microscopy AFM (A100 model of A.P.E. Research), respectively. The AFM measurements were taken in contact mode, 0.65 Hz scan rate in air at room temperature; root mean square (rms,  $R_q$ ) roughness values were obtained using Gwyddion software version 2.34. All the images were taken from an area of  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ . films Optical transmission was recorded over a specific wavelength range from 200 to 1100 nm using UV–vis spectrophotometer (UV–vis, Jasco V-630).

### 2.4. Photocatalytic testing

The photodegradation of Orange II (O-II) by FZO thin films was realized. Firstly, these films were dispersed in 60 ml of O-II aqueous solution ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ). Then, the mixture was irradiated at room temperature for 350 min using a fluorescent lamp (VL – 6.L, 6W – 365 nm). Finally, the OII aqueous solution without catalyst was analyzed by UV–vis absorption spectra in the range of 350–700 nm.

## 3. Results and discussion

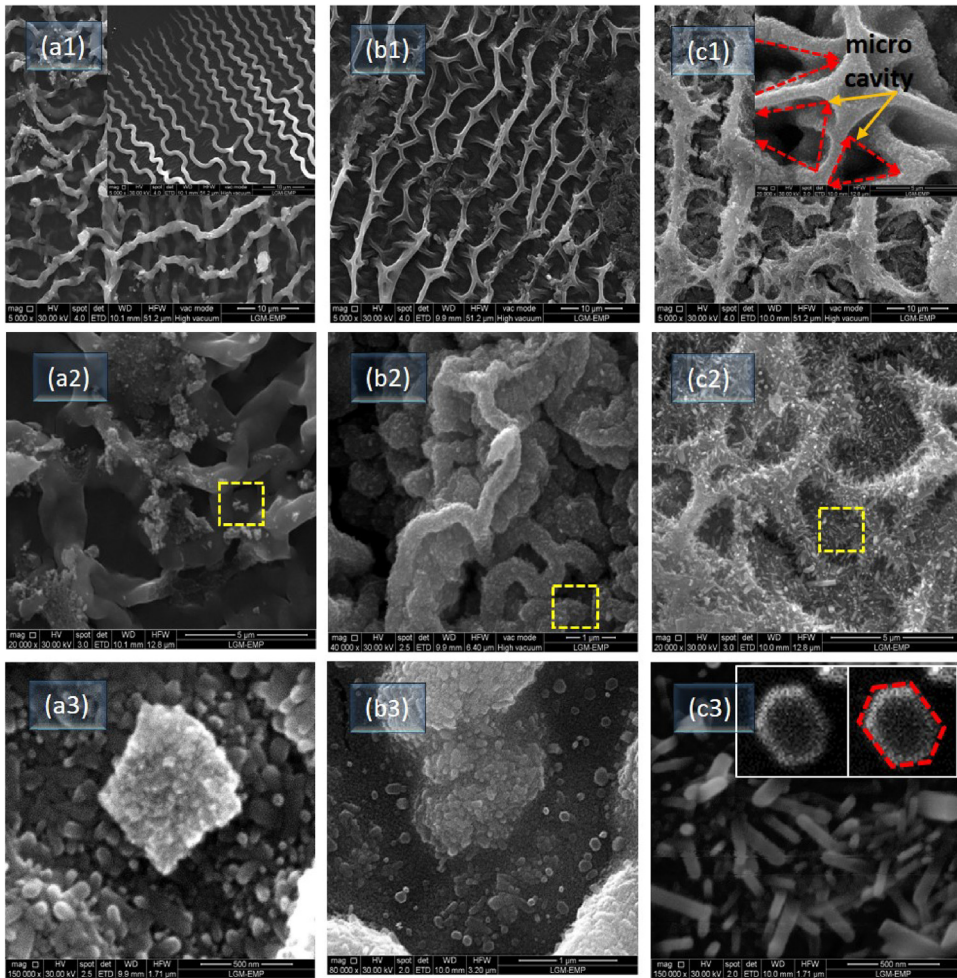
### 3.1. Structural analysis

Fig. 1 shows the diffraction patterns of FZO thin films. As can be seen, all samples have the hexagonal wurtzite structure [JCPDS Card No. 36–1451]. However, the samples doped with 1%, 3%, 5 wt% Fe display additional small diffraction peaks (400) and (440) compared to undoped one. These peaks are assigned to  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  crystalline phase [JCPDS Card No. 22–1012]. Therefore, the deposited films are composed with oxides mixture  $\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  nanostructures. Furthermore, a shift is clearly observed in (100), (002), (101), (103) peaks position towards lower angles, indicating that there is a contraction on the ZnO lattice; this may be due to the substitution of Zn atoms by Fe and the smaller ionic radius of  $\text{Fe}^{2+}$  (0.55 Å) by comparison to  $\text{Zn}^{2+}$  (0.74 Å).

### 3.2. Morphological analysis

The morphological features and surface roughness of FZO films were studied using scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM), respectively. Fig. 3 shows low and high magnification SEM images of FZO-NWs. The influence of iron on ZnO films surface morphology is clearly seen. Precisely, both microfibers width and surface structure have been changed. Besides this, the fibers are clustered in such a way that they form a network-like structure with micro cavity distribution (inset Fig. 3(C1)). The fibers sizes are reported in Table 1. The microfiber width increases with Fe doping from  $1.21 \mu\text{m}$  to  $3.93 \mu\text{m}$ . The same behavior is observed in the case of In-ZnO fibers [1], ZnO-PES fibers mats [2] and Mn doped ZnO fibers prepared by sol gel method [3].

The individual fiber is composed by large quantity of nanowires structure (NWs), as confirmed in high magnification images of Fig. 3 (a3, b3, c3). As can be seen, these nanowires have a perfect hexagonal geometry with a flat surface (inset Fig. 3(c3)). The nanowires orientation growth is preferentially along the direction of c-axis (002) perpendicular to the



**Fig. 3.** low and high magnification SEM images of FZO-NWs: (a1, a2, a3) ZO, (b1, b2, b3) FZO3 and (c1, c2, c3) FZO5.

**Table 1**

SEM, AFM and Transmittance parameters: microfibers-size, NWs-size, surface roughness RMS, energy band gap  $E_g$ , Urbach energy  $E_U$  and thickness  $d$ .

Samples name	Fe (wt%)	Fibers-size ( $\mu\text{m}$ )	NWs-size (nm)	RMS (nm)	$E_g$ (eV)	$E_U$ (meV)	$d$ (nm)
ZO	0	1.21	117.64	7.57	3.26	303	247
FZO1	1	–	–	16.3	3.20	285	366
FZO3	3	0,9	90	29	3.18	285	499
FZO5	5	3.93	88.9	43.9	3.15	263	568

plane substrate. However, Fe doping concentration induces randomly oriented nanowires (NWs) as shown in Fig. 3(c3). The randomization of the nanowires is due to the mismatch between the  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  and ZnO phases, which changes the growth direction of the NWs at the final stage of the deposition process. The average diameter of FZO–NWs at the tip was estimated in range of (88.9–117.64 nm). Fe-dopant concentration leads to finer nanowires diameters size  $\sim$  88.9 nm. This result is in agreement with the reported results in the literatures [23–29].

The surface morphology of FZO–NWs was analyzed by AFM on an area of  $9 \mu\text{m}^2$ , as shown in Fig. 4. The dependence of the RMS surface roughness as a function of Fe-doping concentration was revealed by statistical processing of AFM-topography using Gwyddion 2.34. The films morphology is altered by Fe doping. The RMS values increases from 7.57 to 43.9 nm with increasing Fe-doping concentration. This roughness increasing may be due the fact that Fe incorporation may increases the nucleation centers during film growth. This is consistent with the reduction of nanowires diameter with Fe doping. Moreover, the roughness increasing can be due also to the fiber size increase with Fe doping as reported in Table 1.

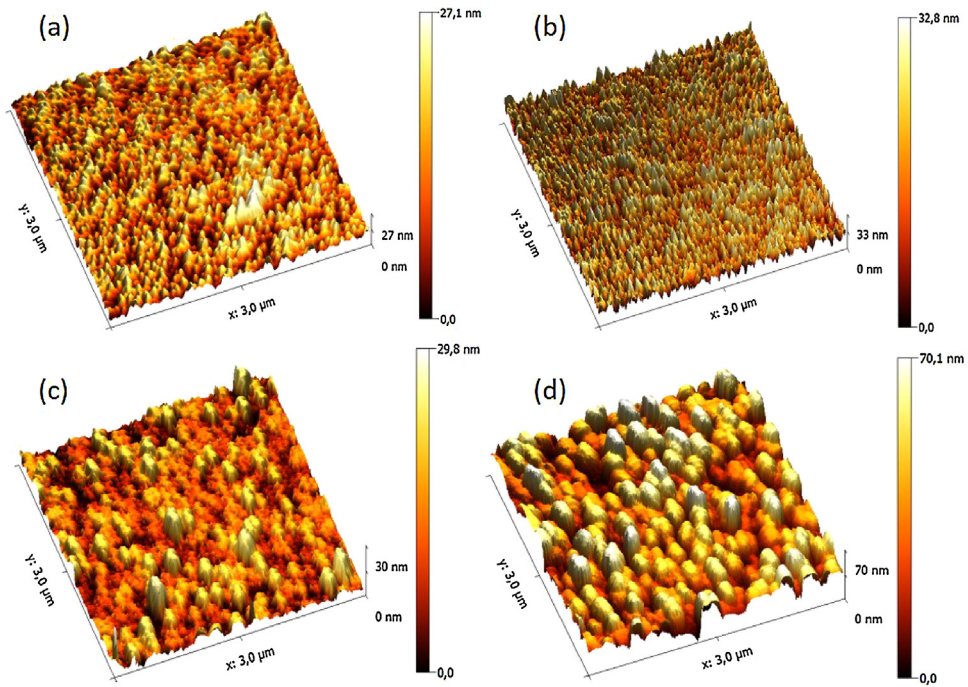


Fig.4. 3D-AFM topography of FZO-NWs with different Fe-doping concentrations. (a) ZO, (b) FZO1, (c) FZO3, (d): FZO5.

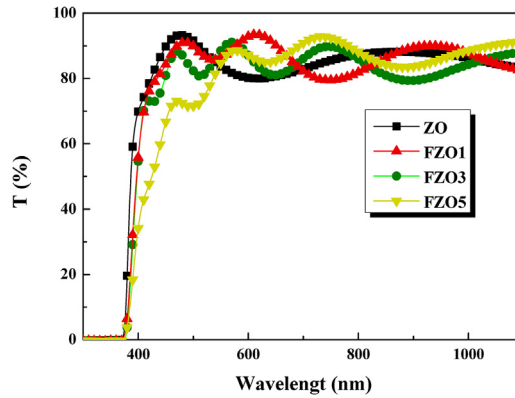


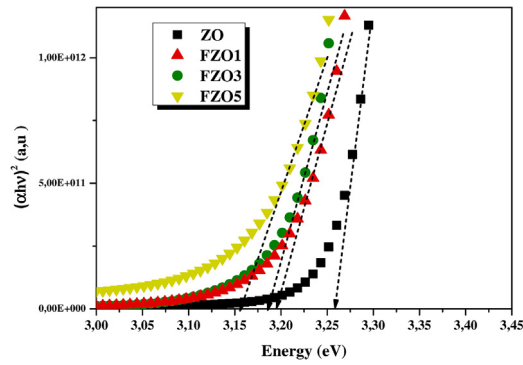
Fig.5. UV-vis Transmission Spectra of FZO-NWs with different Fe-doping concentrations.

### 3.3. Optical analysis

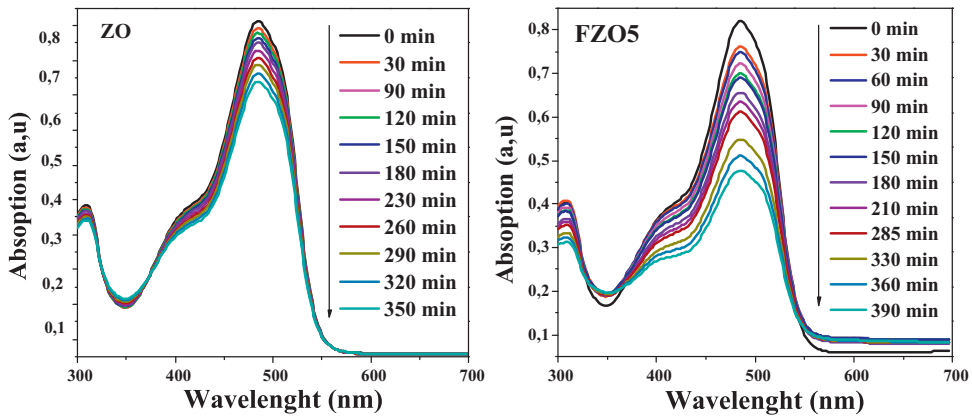
Fig. 5 shows the optical transmission spectra of FZO-NWs prepared with different Fe-doping concentration (0, 1, 3, 5 wt%). As can be seen, films exhibit high transparency (~93%) in the visible range. Interference fringes are also present in films optical spectra. These fringes are due to multiple reflections on both interfaces of the layers. This indicates that films prepared under these conditions are smooth and uniform [30]. However, we observed a shift of absorption threshold towards lower energies with increasing Fe-doping concentration. The optical band gap of the thin films is determined by Eq. (1) [31] as shown in Fig. 6.

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

Where A is a constant,  $h\nu$  is the photon energy and  $E_g$  is the optical band gap. The evolution of optical band gap as a function of Fe-doping concentrations is reported in Table 1. The band gap of ZnO decreases with increasing Fe concentration from 3.25 eV to 3.15 eV.



**Fig. 6.** Spectral dependence of the absorption coefficient  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  of FZO-NWs with different Fe-doping concentrations.



**Fig. 7.** Representative UV–vis absorbance spectra change during an OII degradation by FZO-NWs with different Fe-doping concentration. (Orange II concentration = 12 mg/l,  $T = 25^\circ\text{C}$ , pH=7.7, with UV–365 nm irradiation). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

The impurities incorporation into semiconductor often yields to a structural disorder in films network that causes the appearance of tail states in bands structures, these defects are responsible of low energy photons absorption. This disorder can be expressed by Urbach rule Eq. (2) [31].

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_u) \quad (2)$$

Where  $\alpha_0$  is a constant, the  $E_u$  is Urbach energy.

The film disorder is generally characterized by Urbach energy. Urbach energy values are reported in Table 1. The reduction in the  $E_u$  suggests that ZnO film disorder decreases with iron doping concentration increases.

The films thickness is obtained by fitting the transmittance experimental spectra by the theoretical model using Swanepoel formulation of the transmittance and the Forouhi-Bloomer description of optical indices [32,33]. As shown in Table 1, the optical thickness increases when Fe-doping concentration increases from 247 nm to 568 nm. Actually, the introduced Fe atoms during films growth may act as new nucleation centers yielding to a thicker films.

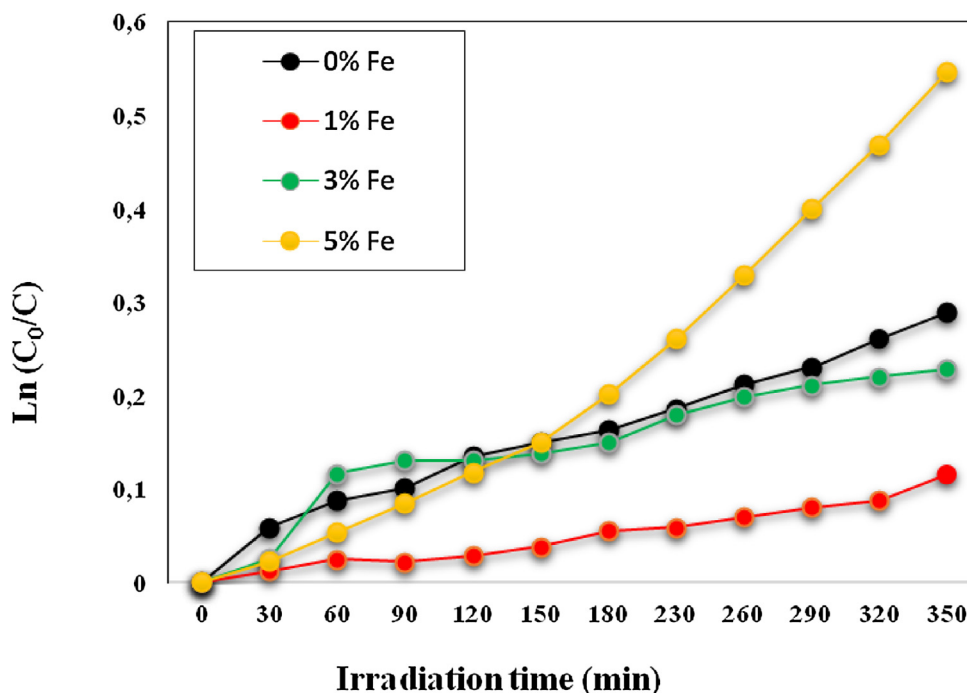
### 3.4. Photocatalytic performance

The photocatalytic activities of as prepared samples FZO-NWs are evaluated by using the O-II as target contaminant. The influence of Fe-doping concentration on the decolorization process of O-II aqueous solution under UV-light irradiation was investigated as the function of irradiation time. Fig. 7 shows the temporal evolution of the O-II absorption within 350 min. As seen, the absorbance intensity of O-II decreases gradually with irradiation time, confirming the decomposition mechanism of O-II. However, FZO5 sample displays higher activity than other samples: ZO, FZO1, FZO3-NWs. Therefore, one can conclude that high Fe concentration has a strong effect on the orange-II decolorization.

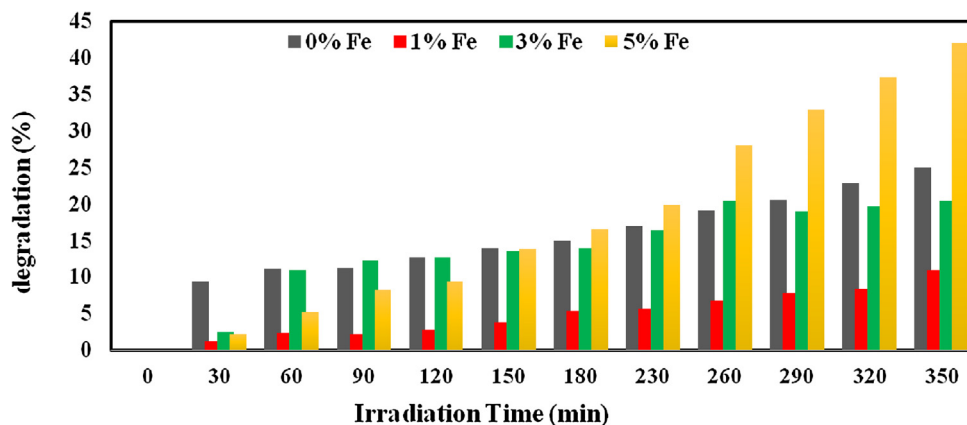
The kinetic of the O-II decolorization was analyzed as a first order reaction under all conditions, using the relationship Eq. (3) and (4)

$$C/C_0 = \exp^{-kt} \quad (3)$$

$$D(\%) = (C_0 - C)/C_0 \times 100 \quad (4)$$



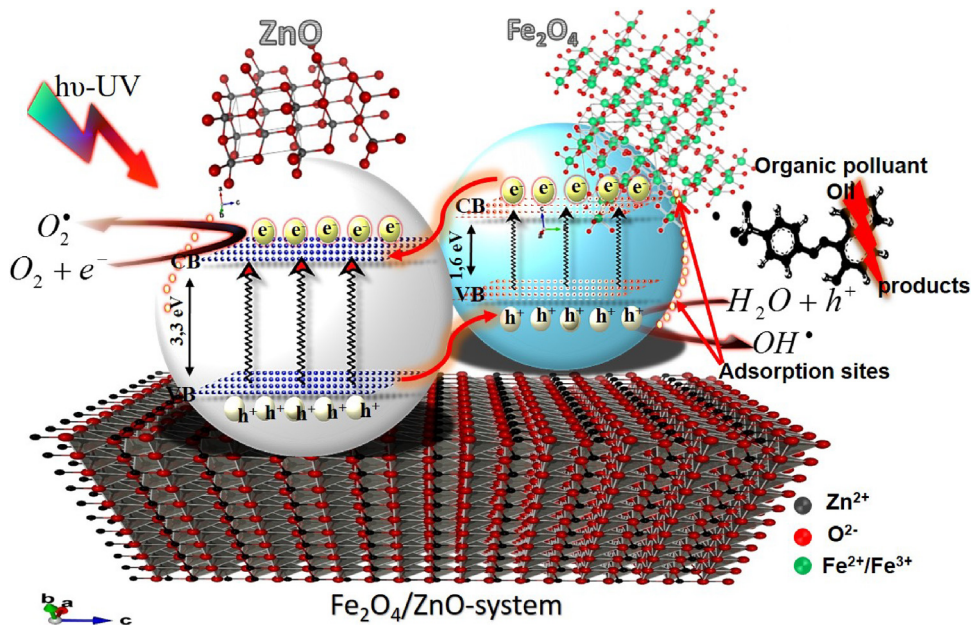
**Fig.8.** Degradation Kinetics of O-II by FZO-NWs with different Fe-doping concentrations. (Orange II concentration = 12 mg/l, T = 25 °C, pH = 7.7, with UV–365 nm irradiation). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



**Fig.9.** Photodegradation percentage of O-II as a function of Fe-doping concentrations using FZO-NWs.

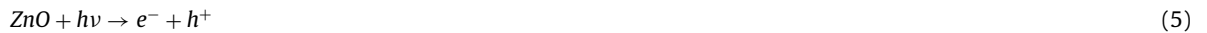
Where ( $C_0$ ): initial concentration, ( $C$ ) denotes a variable concentration, ( $k$ ) is the pseudo first order kinetic constant and  $D$  is the degradation degree. The calculated concentrations from absorbance data of O-II have been used for plotting  $\ln(C_0/C)$  versus time, which are shown in Fig. 8. The kinetic constant  $K$  can be estimated from the slope of the plot  $\ln(C_0/C)$ . According to this slope (Fig:8) we concluded that at low Fe doping the degradation kinetic increases slightly. However at 5%wt Fe doping the degradation kinetic is enhanced significantly.

The photodegradation rates  $D\%$  were calculated from Eq. (4). Fig. 9 represents the percentage of dye degradation with respect to time by FZO-NWs. The data demonstrated that ZO-NWs possessed significant photocatalytic activity for the OII degradation, which can be reached 25% after 350 min under UV-light irradiation. The same behavior was observed in the case of FZO1-NWs and FZO3-NWs, in which the photodegradation has reached 10.89% and 20.37% within 350 min, respectively. However, the FZO5-NWs film exhibits better photocatalytic performance 42% within 350 min than other samples, suggesting that high Fe-concentration plays a positive role as electron donors for decomposition O-II dye. The enhancement of photocatalytic activity with Fe doping can be due to the influence of Fe doping upon film morphology. As mentioned above, Fe incorporation yields to reduction of Nanowires diameter and to increase of surface films roughness. Consequently the specific surface of interaction with polluted water is enhanced with Fe doping. This may explain then the observed improvement in photocatalytic activity.



**Fig. 10.** The mechanism of O-II photodegradation using heterojunction  $\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ -NWs in microfibrinous system. Cell crystalline structure by ball and stick representation of both  $\text{ZnO}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  were drawn by using VESTA 2.x. software.

As depicted in Fig. 10, once FZO-NWs in microfibrinous are irradiated by UV-light, the electrons were being excited from valence band to the conduction band of  $\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  heterojunction system. Thus, the generated electrons are captured by  $\text{O}_2$  to produce  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . Then, the dye action radicals are decomposed subsequently via attack by these oxygen active species. In the other hand, the generated holes  $h^+$  are also captured by  $\text{H}_2\text{O}$  to produce the hydroxyl radicals  $\text{OH}^{\bullet}$ . Finally, the dye is decomposed. The proposed equations of mechanism according to the scheme of Fig. 10 can be described as follows [14,34]:



The amount of  $\text{Fe}^{2+}$  is increased as Fe doping atoms concentration increases. Then, more electrons will be produced and more involved  $\text{Fe}^{3+}$  will be generated; consequently the photocatalytic activity is enhanced.

#### 4. Conclusion

$\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ -nanowires were grown successfully on glass substrate without any additional seed layer as well as pressure and temperature control. It is only fabricated by a simple, rapid and inexpensive dip-coating technique. The effect of Fe-doping concentration on  $\text{ZnO}$ -photocatalytic activities has explored.  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnO}$  phases confirmation have been done by using XRD analysis. FZO-Nanowires in microfibrinous regime-surface confirmation have been done also by using SEM images. The fibers width and nanowires diameter were estimated in the range of (1.21–3.93  $\mu\text{m}$ ) and (88.9–171.64 nm), respectively. The RMS surface roughness were being found highly increased from 7.57 to 43.9 nm the photocatalytic efficiency was investigated by degrading the orange II. The photocatalytic activity measurement suggested that Fe doping results in improvement of pollutant degradation. The best results was reached after 5% Fe doping.

#### Acknowledgement

Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux (LCAM), Université d'Oum El Bouaghi 04000, Algérie have supported this work. The authors are grateful to the Algerian MESRS (Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique) for the financial support. A. Benaboud thanks particularly M. Toubane (URMPE, =Université M'hamed Bougara Boumerdes

d'algerie=) for the XRD measurements and University of Sciences and Technology Houari BOUMEDIENE – Algiers for SEM measurement.

## References

- [1] M. Luo, L. Lv, G. Deng, W. Yao, Y. Ruan, X. Li, A. Xu, J. Applied Catalysis A: General 469 (2014) 198–205.
- [2] H. Li, Y. Li, L. Xiang, Q. Huang, J. Qiu, H. Zhang, M.V. Sivaiah, F. Baron, J. Barrault, S. Petit, S. Valange, Hazard. Mater. 287 (2015) 32–41.
- [3] S.N. Ramjaun, Z. Wang, R. Yuan, J. Liu, Can electrochemical oxidation techniques really decontaminate saline dyes wastewater, J. Environ. Chem. Eng. 3 (September (3)) (2015) 1648–1653.
- [4] M. Dukkanci, M. Vinatoru, T.J. Mason, Ultrason. Sonochem. 21 (2014) 846–853.
- [5] J. Wang, H. Zhu, C. Hurren, J. Zhao, E. Pakdel, Z. Li, X. Wang, J. Environ. Chem. Eng. 3 (September (3)) (2015) 1437–1443.
- [6] S. Sultana, Rafiuddin, M.Z. Khan, M. Shahadat, J. Environ. Chem. Eng. 3 (June (2)) (2015) 886–891.
- [7] J. Ma, K. Wang, L. Li, T. Zhang, Y. Kong, S. Komarnenib, Ceram. Int. 41 (2015) 2050–2056.
- [8] J. Ma, J. Ding, L. Li, J. Zou, Y. Kong, S. Komarnenib, Ceram. Int. 41 (2015) 3191–3196.
- [9] Chunhua Cao, Ling Xiao, Chunhua Chen, Qihua Cao, Synthesis of novel Cu<sub>2</sub>O/BiOCl heterojunction nanocomposites and their enhanced photocatalytic activity under visible light, Appl. Surf. Sci. 357 (2015) 1171–1179.
- [10] Rong Li, Yuefa Jia, Naijing Bu, Jun Wu, Qiang Zhen, Photocatalytic degradation of methyl blue using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite Ceramics, J. Alloys Compd. 643 (2015) 88–93.
- [11] A.N. Ejhieh, S. Khorsandi, Ind. Eng. Chem. 20 (2014) 937–946.
- [12] P.K. Chen, G.J. Lee, S. Anandana, J.J. Wu, Mater. Sci. Eng. B 177 (2012) 190–196.
- [13] L.R. Hou, L. Lian, L. Zhou, L.H. Zhang, C.Z. Yuan, Mater. Res. Bull. 60 (2014) 1–4.
- [14] H. Moualkia, M. Izerrouken G. Rekhila, M. Trari A. Mahdjoub, Mater. Sci. Semicond. Process. 21 (2014) 186–193.
- [15] H. Wang, X. Gao, G. Duan, X. Yang, X. Liu, Environ. Chem. Eng. 3 (2015) 603–608.
- [16] N. Praveen Kumar, M. Lakshmana Reddy, B. Mamatha Kumari, V. Srinivas, B. Durga Kumari, V. Sreedhar, O. Roddatis, M. Bondarchuk, B. Karthik, M.V. Neppolian, Solar Energy Mater. Solar Cells 136 (2015) 157–166.
- [17] Xiaodan Zhang, Xiaojing Liu, Ling Zhang, Deliang Li, Shanhu Liu, Novel porous Ag<sub>2</sub>S/ZnS composite nanospheres: fabrication and enhanced visible-light photocatalytic activities, J. Alloys Compd. 655 (2016) 38–43.
- [18] A. Elaziouti, N. Laouedj, A. Bekka, King Saud University, Science 27 (2015) 76–91.
- [19] R. Saleh, N.F. Djaja, Superlattices Microstruct. 74 (2014) 217–233.
- [20] A. Klett, I. Barry, P. Balti, F. Lelli, J. Environ. Chem. Eng. 2 (June (2)) (2014) 914–926.
- [21] T. Saidani, M. Zaabat, M.S. Aida, B. Boudine, Effect of copper doping on the photocatalytic activity of ZnO thin films prepared by sol-gel method, Superlattices Microstruct. 88 (2015) 315–322.
- [22] T. Saidani, M. Zaabat, M.S. Aida, A. Benaboud, S. Benzitouni, A. Boudine, Influence of annealing temperature on the structural, morphological and optical properties of Cu doped ZnO thin films deposited by the sol-gel method, Superlattices Microstruct. 75 (2014) 47–53.
- [23] Mujdat Caglar, Saliha Ilcan, Yasemin Caglar, Influence of dopant concentration on the optical properties of ZnO: In films by sol-gel method, Thin Solid Films 517 (2009) 5023–5028.
- [24] G. Ognibene, D.A. Cristaldi, R. Fiorenza, I. Blanco, G. Cicala, S. Scire, M.E. Fragala, Photoactivity of hierarchically nanostructured ZnO/PES fibre mats for water treatments, RSC Adv. 6 (2016) 42778.
- [25] U.N. Maiti, P.K. Ghosh, S. Nandy, K.K. Chattopadhyay, Effect of Mn doping on the optical and structural properties of ZnO nano/micro-fibrous thin film synthesized by sol-gel technique, Physica B 387 (2007) 103–108.
- [26] S. Kanchana, M. Jay Chithra, Suhashini Ernest, K. Pushpanathan, Violet emission from Fe doped ZnO nanoparticles synthesized by precipitation method, J. Lumin. 176 (2016) 6–14.
- [27] Changzheng Wang, Zhong Chen, Ying He, Lanying Li, Dong Zhang, Structure, morphology and properties of Fe-doped ZnO films prepared by facing-target magnetron sputtering system, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 6881–6887.
- [28] Vasile Postica, Iris Hölken, Viktor Schneider, Victor Kaidas, Oleksandr Polonskyi, Vasiliu Cretu, Ion Tiginyanu, Franz Faupel, Rainer Adelung, Oleg Lupan, Multifunctional device based on ZnO:Fe nanostructured films with enhanced UV and ultra-fast ethanol vapor sensing, Mater. Sci. Semicond. Process. 49 (2016) 20–33.
- [29] Karmvir Singh, Vanita Devi, Rakesh Dhar, Devendra Mohan, Structural, optical and electronic properties of Fe doped ZnO thin films, Superlattices Microstruct. 85 (2015) 433–437.
- [30] J.I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Prentice-Hall Inc, Englewood Cliffs, NJ, 1971.
- [31] J. Tauc, Amorphous and Liquid Semiconductors, Plenum Press, New York, 1974.
- [32] A.R. Forouhi, I. Bloomer, Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics, Phys. Rev. B 34 (1986) 7018.
- [33] S. Ilcan, M. Caglar, Y. Caglar, Determination of the thickness and optical constants of transparent indium-doped ZnO thin films by the envelope method, Mater. Sci.-Poland 25 (2007) 709–718.
- [34] R. Rahmatollah, H.G. Mahdi, R. Mahboubeh, Preparation and photocatalytic application of ZnAFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ZnO core-shell nanostructures, Superlattices Microstruct. 85 (2015) 497–503.

## Résumé

Ce travail de thèse a pour objectif l'élaboration et la caractérisation des films d'Oxyde de Zinc (ZnO) pour l'application photocatalytique. Nous avons utilisé la technique sol gel pour élaborer ces couches à cause de sa simplicité et son faible cout. Les échantillons ont été élaborés en variant, séparément, la concentration du dopage de Fe. Après leur élaboration, les films ont subi diverses caractérisations : structurales, morphologiques et optiques. La caractérisation structurale montre que les films ZnO ont une structure hexagonale d'orientation préférentielle sur le plan (002), on plus les films minces dopés FZO<sub>1</sub>, FZO<sub>3</sub>, FZO<sub>5</sub> affiché des pics de diffraction supplémentaires (400), (440) correspond au une phase ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO par rapport à celle de film de ZO. La caractérisation optique a montré que tous les films présentent une transmittance des couches minces dans la gamme visible sont (~ 93%). La valeur du gap optique et variant entre 3.26 eV jusqu'à 3.15eV. La photocatalyse des couches minces ZnO élaborées a été étudiée pour la dégradation du colorant de l'Orange II sous la lumière UV, ou nous avons montré que la concentration du colorant de l'OII( 12mg.L<sup>-1</sup>)donnait l'efficacité photocatalytic pour FZO5-NWs montre le pourcentage de dégradation le plus élevé (42 %).

L'introduction de dopage de FZO5-NWs dans les couches minces ZnO, permet d'augmenter la performance photocatalytique de ces dernières sous irradiation UV.

**Mots clefs :** Oxyde de zinc, Sol gel, Couches minces, Photocatalytique.

## Abstract

This thesis deals with the deposition and characterization of zinc oxide thin film for the photocatalytic application. Films were synthesized by sol gel method due to its simplicity and low cost. Sets of films were prepared by varying several the concentration of the Fe. After preparation films were subjected of various characterizations: structural, morphological and optical. The structural characterization indicates that ZnO films have a hexagonal structure with a preferential orientation along the (002) plane, one more doped thin films FZO<sub>1</sub>, FZO<sub>3</sub>, FZO<sub>5</sub> posted of the additional peaks of diffraction (400), (440) corresponds to phase ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / ZnO compared to that of film of ZO. The optical characterization showed that all the films present a transmittance of the thin layers in the visible range are (~ 93%). Varying gap between 3.26 eV until 3.15 eV. The photocatalysis of the thin layers ZnO elaborate was studied for the degradation of the dye of Orange II pennies light UV, or we showed that the concentration of the dye of the OII ( 12mg.L<sup>-1</sup> )gave the photocatalytic effectiveness for FZO5-NWs shows the highest percentage of degradation (42 %).

The introduction of FZO5-NWs in the thin layers ZnO makes it possible to increase the photocatalytic performance of these last under irradiation UV.

**Key Words:** Zinc oxide, Sol gel, Thin films, Photocatalytic.

## تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك

### ملخص

من أجل تطبيقات إزالة الصبغات الأزوكية (ZnO) في هذه المذكرة قمنا بتحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك الصولوفينية من المياه. لتحضير هذه الشرائح استخدمنا تقنية سائل-جامد، لأنه سهل الاستخدام وغير مكلف. العينات المحضرة رتبت إلى سلاسل وفقا لتركيز تطعيم الحديد. بعد تحضير العينات قمنا بدراسة خصائصها باستخدام تقنيات تشخيص مختلفة، إنعراج الأشعة السينية (DRX)، المجهر الماسح الإلكتروني (MEB)، مجهر القوة الذرية (AFM)، أطيف الأشعة فوق بنفسجية (UV-Visible) على التوالي.

الدراسة البنيوية بينت أن شرائح أكسيد الزنك المحضرة ذات بنية سداسية وفق المستوى المفضل (002)، بالإضافة إلى ظهور مستويات إنعراج إضافية (440)، (400)، توافق الطور  $ZnFe_2O_4 / ZnO$ . نتائج الدراسة الضوئية وضحت أن شرائح أكسيد الزنك ذات امتصاص في المجال المرئي للضوء (93% ~). وقيمة العصابة الممنوعة تتراوح بين 3.26 eV إلى غاية 3.15 eV.

في نهاية هذا البحث قمنا بدراسة كفاءة شرائح أكسيد الزنك ومدى قدرتها في امتصاص الصبغة البرتقالية بتطبيق طريقة الأكسدة المتقدمة (التحفيز الضوئي الغير متجانس)، حيث وضحت النتائج بان شرائح أكسيد الزنك المطعمة بالحديد 5% أثبتت كفاءة عالية في امتصاص الصبغة البرتقالية بالتحفيز الضوئي بالمقارنة مع الشرائح المطعمة بالحديد 1% و 3% و الغير مطعمة 0%.

### الكلمات المفتاحية:

أكسيد الزنك، الشرائح الرقيقة، التحفيز الضوئي، الأكسدة المتقدمة.