

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Larbi Ben M'hidi, Oum el Bouaghi  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département des Sciences de la Matière



Ordre N°:.....

## **Thèse**

Présentée en vue de l'obtention du

**Diplôme de Doctorat 3<sup>ème</sup> cycle**

Filière: **Physique**

Spécialité: **Physique des matériaux**

**Intitulée:**

**Elaboration par «spray pyrolyse» et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques semi-conducteurs utilisables pour des applications optoélectroniques**

Présentée par:

**MOUSSA Zohra**

Soutenue le...18/12/2024.....devant le jury composé de:

<b>N°</b>	<b>Nom et prénom</b>	<b>Grade</b>	<b>Etablissement</b>	<b>Qualité</b>
01	Louardi Remache	Prof.	Univ.Larbi BenM'hidi- Oum El Bouaghi	Président
02	Lazhar Hadjeris	Prof.	Univ.Larbi BenM'hidi- Oum El Bouaghi	Rapporteur
03	Labidi Herissi	MCA	Univ.Larbi Tebessi–Tebessa	Co-rapporteur
04	Abdelkader Djelloul	Prof.	Univ.Abbes Laghrour-Khenchela	Examineur
05	Sara Ben zitouni	MCA	Univ.Larbi BenM'hidi- Oum El Bouaghi	Examineur

## *Dédicace*

*Le chemin était très difficile et presque impossible.*

*Mais à la fin, je suis là.*

*A tous ceux qui m'ont aidé sur ce chemin*

*Je vous remercie du fond du cœur.*

*Je n'oublierai jamais vos sacrifices*

*A la mémoire de mon père.*

*En fin je suis **Docteur** comme tu veux*

*Mais ce n'est que le début*

**Zahra**

## Remerciements

Je remercie en premier lieu Dieu «**Allah**» qui m'a donné le courage, la volonté, la santé, la patience et la force durant toutes ces années pour réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au *Laboratoire des Matériaux et Structure des Systèmes Électromécaniques et leur Fiabilité (LMSSEF)*, de la faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie, Université Larbi ben M'hidi Oum El Bouaghi.

Tout d'abord, je tiens à présenter mes remerciements à monsieur *Lazhar Hadjeris*, professeur à l'université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, et le directeur de mon travail, pour ses directives, son aide et ses conseils pendant la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement, monsieur *Labidi Herissi*, maître de conférences A à l'université Larbi Tébessi de Tébessa, qui a également encadré ce travail de recherche, pour son encouragement, et son soutien scientifique et moral, tout au long de ces années.

J'adresse mes vifs remerciements à l'ensemble des membres du jury: Professeur *Louardi Remache*, Professeur *Abdelkader Djelloul* et Docteur *Sara Benzitouni*, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie vivement, monsieur *Attaf Nadir*, professeur à l'université de Constantine 1 ainsi que le docteur Belaidi Itidal pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire et pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Mes sincères remerciements vont également à tous les membres du laboratoire (LMSSEF), en particulier monsieur *Louardi Remache.*, responsable du laboratoire, et monsieur *Djarmman Ali*, l'ingénieur du laboratoire (LMSSEF) pour l'aide et les conseils qu'ils m'ont donnés durant toutes ces années

Enfin, je n'oublie jamais de remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES	
Liste des tableaux	I
Liste des figures	II
Introduction générale	01
<b>Chapitre I:Oxydes métalliques, technique de dépôt et photocatalyse</b>	
Introduction	
A. Les oxydes métalliques	6
A.1. Les deux types d'oxydes métalliques	6
A.1.1.Oxydes métalliques de types n et de types p	6
A.1.2.Oxydes métalliques simples et complexes	7
A.2.Applications des oxydes métalliques	7
B. Méthodes de dépôt des couches minces	7
B.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	7
B.1.1. Pulvérisation cathodique	7
B.1.2. Épitaxie par jet moléculaire(MBE)	8
B.1.3. Ablation laser (pulse laser déposition PLD)	9
B.2. Les méthodes chimiques	10
B.2.1. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)	10
B.2.2. Dépôt chimique en phase liquide (CSD)	11
B.2.2.1. Méthode Sol-Gel	11
B.2.2.2. Électrodéposition	12
B.2.2.3. Dépôt par bain chimique	12
B.2.2.4. Spray pyrolyse	13
B.2.2.4.1. Principe général du procédé spray (pulvérisation)	15
B.2.2.4.2. Solution de départ (source)	15
B.2.2.4.3. Génération des gouttelettes (transport)	16
B.2.2.4.4. Réaction chimique sur le substrat (dépôt)	16

C- La photocatalyse	17
C.1. Le principe de base de la photocatalyse	17
C.2. Photocatalyse des semi-conducteurs	20
C.3. Production d'hydrogène	21
<b>Chapitre II: Oxyde de zinc, oxyde de nickel, oxyde de cuivre et oxyde de fer</b>	27
A-l'oxyde de Zinc	28
A.1.Propriétés structurales de ZnO	28
A.1.1.Propriétés cristallographiques de ZnO	28
A.1.2.Structure électronique des bandes de ZnO	30
A.2.Propriétés optiques de ZnO	31
A.3.Propriétés électriques de ZnO	33
B-L'oxyde de Nickel	35
B.1.Propriétés structurales de NiO	36
B.2.Propriétés optiques de NiO	36
B.3.Propriétés électriques de NiO	37
B.4.Les propriétés physico-chimiques de NiO	37
C-L'oxyde de Cuivre	38
C.1.Propriétés structurales de CuO	38
C.2.Propriétés optiques de CuO	39
C.3.Propriétés électriques de CuO	40
C.4.Les applications de CuO	40
D-L'oxyde de Fer	41
D.1.Généralités sur les oxydes de fer	41
D.2. L'hématite ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	42
D.2.1.Structure cristallographique de l' $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43
D.2.2.Propriétés optiques de l' $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43

D.2.3. Propriétés électriques de l' $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$	44
D.3. Magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	44
D.3.1. Propriétés structurales	45
D.4. Relation entre les différentes phases d'oxyde de fer.	46
D.4.1. Transformation de phase : $\text{Fe}_3\text{O}_4$ en $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$	46
D. 4.2. Transformation de phase: $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ en $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$	46
D.4.3. Transformation de phase: $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ en $\text{Fe}_3\text{O}_4$	47
D.5. Les applications de l'oxyde de fer	47
<b>Chapitre III: Méthode de synthèse et techniques de caractérisation</b>	55
A. Méthodes de synthèse	56
A.1. Le montage expérimental	56
A.2. Eléments du montage	56
A.3. Les paramètres de dépôt	57
A.4. Préparation des substrats	57
A.5. Préparation des solutions de dépôt	58
A.5.1. Précurseurs	58
A.5.2. Méthode de préparation	58
A.6. Procédure de dépôt	59
B. Les techniques de caractérisation	59
B.1 Caractérisation structurale (DRX)	60
B.1.1 Principe	60
B.1.2 Étude des phases cristallines	61
B.1.3 Exploitation des spectres DRX	62
B.1.3.1. Détermination de la taille des grains	63
B.1.3.2. Détermination des paramètres de maille	63
B.1.3.3. Détermination de la microdéformation et la densité de dislocations	64

B.1.4.Appareillage	64
B.2.Caractérisation morphologique	65
B.2.1.Microscope électronique à balayage(MEB)	65
B.2.1.1. Principe	65
B.2.1.2 Préparation des échantillons	66
B.2.2.Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie(EDS)	66
B.3.Caractérisation optique (spectrophotométrie UV-Visible)	67
B.3.1.Principe	67
B.3.2.Calcul du gap optique	68
B.3.3.Appareillage	69
B.4.Caractérisation électriques (la technique des deux pointes)	70
B.4.1.Mesure de la conductivité	71
B.4.2.Mesure de l'énergie d'activation	72
B.5.Test photo-catalytique	73
B.5.1.Polluant	73
B.5.1.1.Choix des composés	74
B.5.2.Source d'irradiation	74
B.5.3.Etalonnage	75
<b>Chapitre IV: Résultats et discussion</b>	<b>80</b>
A-L'oxyde de Zinc (ZnO)	81
A.1.Propriétés structurales de ZnO non dopé	81
A.1.1.Etude des diagrammes de diffraction des rayons X	81
A.1.2.La taille des cristallites	82
A.1.3.Les paramètres de maille	82
A.1.4.La microdéformation et la densité de dislocations	82
A.2.Propriétés optiques de ZnO non dopé	83

A.2.1.Le gap optique	84
A.2.2.L'énergie d'Urbach	84
A.2.3.L'épaisseur du film et l'indice de réfraction	85
A.3.Propriétés électriques de ZnO non dopé	86
A.4.Propriétés photocatalytiques de ZnO non dopé	87
A.4.1.Photo-transformation directe du VM	87
A.4.2.Adsorption du VM sur les couches minces de ZnO non dopé	89
A.4.3.Dégradation photo-catalytique du VM sous irradiation UV en présence des couches minces de ZnO non dopé	90
B-L'oxyde de zinc dopé nickel (ZnO:Ni)	91
B.1.Propriétés structurales de ZnO:Ni	91
B.1.1.Etude des diagrammes de diffraction des rayons X	91
B.1.2.La taille des cristallites	93
A.1.3.La microdéformation et la densité de dislocations	94
B.2. Propriétés optiques de ZnO:Ni	94
B.3.Propriétés électriques de ZnO:Ni	97
B.4.Propriétés photocatalytiques de ZnO:Ni	98
B.4.1.Adsorption du VM sur les couches minces de ZnO: Ni	98
B.4.2.Dégradation photo-catalytique du VM sous irradiation UV en présence des couches minces de ZnO:Ni	100
C-L'oxyde de zinc dopé cuivre (ZnO:Cu)	102
C.1.Propriétés structurales	102
C.1.1.Etude des diagrammes de diffraction des rayons X	102
C.1.2. La taille des cristallites	103
C.1.3.La microdéformation et la densité de dislocations	103
C.2.Propriétés optiques de ZnO:Cu	104
C.3.Propriétés électriques de ZnO:Cu	106

C.4. Propriétés photocatalytiques	108
C.4.1. Adsorption du VM sur les couches minces de ZnO: Cu	108
C.4.2. Dégradation photo-catalytique du VM sous irradiation UV en présence des couches minces de ZnO:Cu	109
D-L'oxyde de zinc dopé fer (ZnO:Fe)	111
D.1. Propriétés structurales de ZnO:Fe	111
D.1.1. Etude des diagrammes de diffraction des rayons X	111
D.1.2. La taille des cristallites	112
D.1.3. La microdéformation et la densité de dislocations	113
D.2. Propriétés optiques de ZnO:Fe	114
D.3. Propriétés électriques de ZnO:Fe	116
D.4. Propriétés photocatalytiques de ZnO:Fe	117
D.4.1. Adsorption du VM sur les couches minces de ZnO :Fe	117
D.4.2. Dégradation photo-catalytique du VM sous irradiation UV en présence des couches minces de ZnO:Fe	119
E-L'oxyde de fer dopé zinc ( $Fe_xO_y:Zn$ )	121
E.1. Propriétés structurales de $Fe_xO_y:Zn$	121
E1.1. Etude des diagrammes de diffraction des rayons X	121
E.1.2. La taille des cristallites et les paramètres de maille	124
E.1.3. La micro déformation et la densité de dislocations	126
E.2. Propriétés morphologiques de $Fe_xO_y:Zn$	128
E.2.1. Analyse des images MEB	129
E.2.2. Microanalyse EDS	130
E.3. Propriétés optiques de $Fe_xO_y:Zn$	131
E.4. Propriétés électriques de $Fe_xO_y:Zn$	134
E.5. L'activité photocatalytique de $Fe_xO_y:Zn$	137
F. Recapitulation	139

F.1.Films minces de ZnO	<i>139</i>
F.2.Films minces de Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	<i>140</i>
F.3.Perspectives	<i>140</i>
Conclusion Générale	<i>145</i>

<b>Fig.I.1.</b> Schéma de principe de la pulvérisation cathodique	8
<b>Fig.I.2.</b> Schéma de principe et le bâti d'épitaxie par jet moléculaire	9
<b>Fig.I.3.</b> Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser	9
<b>Fig.I.4.</b> Illustration des diverses étapes du procédé CVD	10
<b>Fig.I.5.</b> Schéma représentant le principe de sol-gel a)de la centrifugation (spin-coating) b) du trempage (dip-coating) pour la préparation de film mince	11
<b>Fig.I.6.</b> Dispositif expérimental de dépôt par électro déposition	12
<b>Fig.I.7.</b> Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique	13
<b>Fig.I.8.</b> Présentation des différents processus spray en fonction de la température de dépôt	15
<b>Fig.I.9.</b> Schéma de principe des systèmes photocatalytiques	18
<b>Fig.I.10.</b> Positions des bandes des semi-conducteurs couramment utilisés	21
<b>Fig.I.11.</b> Production d'hydrogène à partir d'eau à l'aide d'un photocatalyseur à poudre	22
<b>Fig.II.1.</b> Représentation des différentes structures cristallines du ZnO	29
<b>Fig.II.2.</b> Structure des bandes d'énergie de ZnO	31
<b>Fig.II.3.</b> Spectres de transmittance optique pour les couches minces de ZnO.	32
<b>Fig.II.4.</b> Poudre d'oxyde de nickel	35
<b>Fig.II.5.</b> La structure cristalline de nickel et de l'oxyde de nickel	36
<b>Fig.II.6.</b> Spectre de transmittance pour une couche mince de NiO	36
<b>Fig.II.7.</b> Structure cristallographique de Cuivre et Cu <sub>2</sub> O, et CuO	38
<b>Fig.II.8.</b> Transmittance optique pour une couche mince de CuO	39
<b>Fig.II.9.</b> Structure de bande électronique de couches minces de CuO	40
<b>Fig.II.10.</b> Schéma des occurrences, sources et applications de l'oxyde de fer	41
<b>Fig.II.11.</b> Les différents oxydes de fer	42
<b>Fig.II.12.</b> Structures cristallines de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43
<b>Fig.II.13.</b> Transmittance optique pour une couche mince de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43
<b>Fig.II.14.</b> Caractéristique I=f(V) pour une couche mince de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44
<b>Fig.II.15.</b> Représentation des interstices définis par l'empilement des ions oxygène	45
<b>Fig.II.16.</b> Structures cristallines de Magnétite	45

<b>Fig.III.1.</b> Montage expérimental du système de dépôt par spray pyrolyse ultrasonique.	56
<b>Fig.III.2.</b> Les étapes de préparation des substrats.	58
<b>Fig.III.3.</b> Principe de diffraction DRX.	61
<b>Fig.III.4.</b> Exemple de déterminer la taille des cristallites selon la méthode de Debye Scherrer.	62
<b>Fig.III.5.</b> Le diffractomètre l'ARL-EQUINOX100, du laboratoire (LMSSEF), del'universitéLarbibenM'hindiOumEl Bouaghi.	64
<b>Fig.III.6.</b> Poire de diffusion et distribution spatiale des différents rayonnements émergeant.	65
<b>Fig.III.7.</b> Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visiblea double faisceau.	68
<b>Fig.III.8.</b> Spectrophotomètre UV-Visible de type JASCOV-750 de l'Université Larbi Ben M'hidid'OumElBouaghi.	70
<b>Fig.III.9.</b> Système des deux pointes (LCMI-UniversitéConstantine1).	71
<b>Fig.III.10.</b> La caractéristique courant-tension pour des couches minces de ZnO non dopées.	72
<b>Fig.III.11.</b> Détermination de l'énergie d'activation pour un film mince d'oxyde de fer dopé à10 at.% Zn.	73
<b>Fig.III.12.</b> Les pectre de la lampe SYLVANIA fluorescence F20wat	75
<b>Fig.IV.1.</b> Diffractogramme de la couche mince de ZnO non dopé.	81
<b>Fig.IV.2.</b> Transmittance optique pour une couche mince de ZnO non dopé.	83
<b>Fig.IV.3.</b> Détermination de la valeur $E_g$ à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en Fonction de l'énergie $h\nu$ pour la couche mince de ZnO non dopé.	84
<b>Fig.IV.4.</b> Variation de $\log(\alpha)$ en fonction de $h\nu$	85
<b>Fig.IV.5.</b> Détermination des paramètres optiques: n, d et $E_g$ .	86
<b>Fig.IV.6.</b> Caractéristique courant-tension de la couche mince de ZnO non dopé.	87
<b>Fig.IV.7.</b> Evolution du spectre UV-visible de photo transformation directe d'une solution $[VM]=5 \times 10^{-5}M$ .	87
<b>Fig.IV.8.</b> Cinétique de la photo transformation directe d'une solution $[VM]=5 \times 10^{-5}M$ .	88
<b>Fig.IV.9.</b> Variation de $\ln(DO)_0/(DO)$ en fonction du temps, lors de la phototransformation directe d'une solution $[VM]=5 \times 10^{-5}M$ .	88
<b>Fig.IV.10.</b> Evolution du spectre UV-visible d'adsorption du VM sur les couches minces de ZnO non dopé.	89
<b>Fig.IV.11.</b> Evolution du spectre UV-visible de photocatalyse pour les couches minces de ZnO non dopé.	90

<b>Fig.IV.12.</b> Variation de $\ln (DO)_0 / (DO)$ en fonction du temps,lors de la photocatalyse des couches minces non dopé.	91
<b>Fig.IV.13.</b> Diffractogrammes des couches minces de ZnO non dopé et dopé (3,5et10)%Ni.	92
<b>Fig IV.14.</b> Décalage du pic dans les couches minces de ZnO:Ni.	92
<b>Fig.IV.15.</b> Evolution de la taille des cristallites des couches minces de ZnO:Ni en fonction de dopage.	93
<b>Fig.IV.16.</b> Variation de la microdéformation <b>(a)</b> et la densité de dislocation, <b>(b)</b> pour les couches minces de ZnO:Ni.	94
<b>Fig.IV.17.</b> Variation de la transmittance optique pour les couches minces de ZnO:Ni.	95
<b>Fig.IV.18.</b> Variation des paramètres optiques en fonction du taux de dopage <b>a)E<sub>g</sub>, b)E<sub>Urb</sub>, c)Epaisseur, d)indice de réfraction.</b>	96
<b>Fig.IV.19.</b> Caractéristique courant-tensiondescouchesmincesde ZnO:Ni.	97
<b>Fig.IV.20.</b> La variation de la conductivité électrique pour les couches minces de ZnO:Ni.	98
<b>Fig.IV.21.</b> Spectre UV-visible d'adsorption du VM pour une couche mince de ZnO:Ni(5%).	99
<b>Fig.IV.22.</b> Variation du taux d'adsorption avec le taux de dopage pour les films minces de ZnO:Ni.	100
<b>Fig.IV.23.</b> Evolution du spectre UV-visible de la photocatalyse pour les couches minces de ZnO:Ni (5%).	100
<b>Fig.IV.24.</b> Evolution des paramètres photocatalytiques avec le dopage pour les couches minces de ZnO:Ni.	101
<b>Fig.IV.25.</b> Diffractogrammes des couches minces de ZnO non dopées et dopées (3, 5et 10)% Cu.	102
<b>Fig.IV.26.</b> La taille des cristallites pour les couches minces de ZnO:Cu.	103
<b>Fig.IV.27.</b> Variation de la microdéformation <b>(a)</b> et la densité de dislocation <b>(b)</b> Pour les couches minces de ZnO:Cu.	104
<b>Fig.IV.28.</b> Variation de la transmittance optique pour les couches minces de ZnO:Cu.	105
<b>Fig. IV.29.</b> Variation des paramètres optiques pour les couches mincede ZnO : Cu en fonction du taux de dopage ; <b>(a)</b> E <sub>g</sub> , <b>(b)</b> E <sub>Urb</sub> , <b>(c)</b> Epaisseur, et <b>(d)</b> indice de réfraction.	106
<b>Fig.IV.30.</b> Caractéristique courant-tension pour les couches minces de ZnO:Cu.	107
<b>Fig.IV.31.</b> Lavariationdelaconductivitéélectriquepourles couches minces de ZnO:Cu.	108
<b>Fig.IV.32.</b> Evolution du spectre UV-Visible d'adsorption du VM sur les couches minces de ZnO:Cu (5%).	108

<b>Fig.IV.33.</b> Variation du taux d'adsorption avec le taux de dopage pour les films minces de ZnO:Cu.	109
<b>Fig.IV.34.</b> Evolution duspectre UV-visible de la photocatalyse pour les couches minces de ZnO:Cu (5%).	110
<b>Fig.IV.35.</b> Evolution des paramètres photocatalytiques avec le dopage pour les couches minces de ZnO:Cu.	111
<b>Fig.IV.36.</b> Diffractogramme des couches minces de ZnO:Fe.	112
<b>Fig.IV.37.</b> Taille des cristallites des couches minces de ZnO:Fe.	113
<b>Fig.IV.38.</b> Variation de la microdéformation et la densité de dislocation pour les couches minces de ZnO:Fe.	114
<b>Fig.IV.39.</b> Variation de la transmittance optique pour les couches minces de ZnO:Fe.	114
<b>Fig.IV.40.</b> Variation des paramètres optiques pour les couches mince de ZnO:Fe avec le taux de dopage; (a)Eg, (b) EUrb,(c) d,(d)n	115
<b>Fig.IV.41.</b> Caractéristique courant-tension des couches minces de ZnO:Fe.	116
<b>Fig.IV.42.</b> La conductivité électrique pour les couches minces de ZnO:Fe.	117
<b>Fig.IV.43.</b> Spectre UV-visible d'adsorption duVM sur les couches minces de ZnO:Fe (5%).	118
<b>Fig.IV.44.</b> Taux d'adsorption des films minces de ZnO:Fe.	119
<b>Fig.IV.45.</b> Evolution du spectre UV-visible de la photocatalyse pour les couches minces de ZnO:Fe (5%).	120
<b>Fig.IV.46.</b> Paramètres photocatalytiques des couches minces de ZnO:Fe.	121
<b>Fig.IV.47.</b> Evolution des spectres de DRX pour les couches minces de $Fe_xO_y:Zn$ .	122
<b>Fig.IV.48.</b> Décalage du pic dans les couches minces de $Fe_xO_y$	123
<b>Fig.IV.49.</b> Fractions nominales des phases présentes dans les couches minces.	124
<b>Fig.IV.50.</b> Variation de la taille des cristallites pour les deux phases de $Fe_xO_y:Zn$ .	126
<b>Fig.IV.51.</b> Variation de la microdéformation pour deux phases de $Fe_xO_y:Zn$ .	127
<b>Fig.IV.52.</b> Variation de la densité de dislocations pour deux phases de $Fe_xO_y:Zn$ .	127
<b>Fig.IV.53.</b> Image MEB des couches minces de $Fe_xO_y:Zn$ .	129
<b>Fig.IV.54.</b> Courbes EDS, donnant les pourcentages des composants, obtenus à partir d'imagesMEB, des couches minces de $Fe_xO_y: Zn$ (2%), selon les deux directions (001) et (002).	130
<b>Fig.IV.55.</b> Variation de la transmittance optique pour les couches minces de $Fe_xO_y:Zn$ .	132

<b>Fig.IV.56.</b> Variation de l'énergie de gap et de l'énergie d'Urbach avec le taux de dopage.	133
<b>Fig.IV.57.</b> Variation de l'épaisseur du film et de l'indice de réfraction avec le taux de dopage.	133
<b>Fig.IV.58.</b> Variation de la conductivité électrique de $\text{Fe}_x\text{O}_y:\text{Zn}$ avec le taux de dopage.	135
<b>Fig.IV.59.</b> Détermination de l'énergie d'activation pour un film mince d'oxyde de fer dopé à 10 at.% Zn.	136
<b>Fig.IV.60.</b> Variation de l'énergie d'activation des films minces avec le taux de dopage.	137
<b>Fig.IV.61.</b> Spectres d'absorption du colorant VM pour un film mince $\text{Fe}_x\text{O}_y$ non dopé.	137
<b>Fig.IV.62.</b> Tracé linéaire de $-\ln(\text{DO}/\text{DO}_0)$ en fonction du temps d'irradiation.	138

<b>Tableau I.1.</b> Liste des principaux oxydes métalliques	7
<b>Tableau I.2.</b> Présentation des différents processus spray	14
<b>Tableau II.1.</b> Propriétés générales de ZnO	28
<b>Tableau II.2.</b> Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO	29
<b>Tableau II.3.</b> Propriétés optiques de ZnO	32
<b>Tableau II.4.</b> Propriétés électriques de ZnO	33
<b>Tableau II.5.</b> Propriétés électriques d'oxyde de nickel	36
<b>Tableau II.6.</b> Propriétés physico-chimiques d'oxyde de nickel	36
<b>Tableau II.7.</b> Les principales caractéristiques cristallographiques de CuO	39
<b>Tableau II.8.</b> Différent oxyde de fer connus	42
<b>Tableau III.1:</b> Les paramètres de dépôt	56
<b>Tableau III.2.</b> Propriétés chimiques et physiques du vert de méthyle	72
<b>Tableau IV.1.</b> Paramètres optiques des couches minces de ZnO non dopé.	86
<b>Tableau IV.2.</b> Taille des cristallites des films minces de ZnO:Ni	92
<b>Tableau IV.3.</b> La microdéformation et la densité de dislocation pour les films minces de ZnO: Ni	93
<b>Tableau IV.4.</b> L'énergie de gap, l'énergie d'Urbach, l'indice de réfraction et l'épaisseur pour les films minces de ZnO:Ni	94
<b>Tableau IV.5.</b> La résistance et la conductivité électrique pour les films minces de ZnO: Ni	96
<b>Tableau IV.6.</b> Taux d'adsorption pour les couches minces de ZnO:Ni	98
<b>Tableau IV.7.</b> Les paramètres photocatalytique pour les couches minces de ZnO:Ni	99
<b>Tableau IV.8.</b> Taille des cristallites des films minces de ZnO:Cu	102
<b>Tableau IV.9.</b> La microdéformation et la densité de dislocation des films minces de ZnO: Cu	103
<b>Tableau IV.10.</b> L'énergie de gap, l'énergie d'Urbach, l'indice de réfraction Et l'épaisseur pour les films minces de ZnO:Cu	104
<b>Tableau IV.11.</b> La résistance et la conductivité électrique pour les films minces de ZnO: Cu	106
<b>Tableau IV.12.</b> Taux d'adsorption pour les couches minces de ZnO:Cu	108
<b>Tableau IV.13.</b> Les paramètres photocatalytique pour les couches minces de ZnO:Cu	109
<b>Tableau IV.14.</b> Taille des cristallites des films minces de ZnO:Fe	111
<b>Tableau IV.15.</b> La micro déformation et la densité de dislocation des films minces de ZnO: Fe	112
<b>Tableau IV.16.</b> L'énergie degap, l'énergie d'Urbach, l'indice de réfraction et l'épaisseur des films minces de ZnO : Fe	114
<b>Tableau IV.17.</b> La résistance et la conductivité électrique pour les films minces de ZnO: Fe	115
<b>Tableau IV.18.</b> Taux d'adsorption pour les couches minces de ZnO:Fe	117

<b>Tableau IV.19.</b> Paramètres photocatalytique des couches minces de ZnO:Fe	<i>118</i>
<b>Tableau IV.20.</b> Valeurs des fractions nominales pour les couches minces non dopées et dopées	<i>122</i>
<b>Tableau IV.21.</b> Variation du paramètre de réseau et du volume de cellule unitaire pour les deux phases.	<i>123</i>
<b>Tableau IV.22.</b> Taille des cristallites, microdéformation et densité de dislocation pour chaque phase	<i>125</i>
<b>Tableau IV.23.</b> Taille des cristallites, microdéformation et densité de dislocation pour les couches minces non dopées et dopées.	<i>125</i>
<b>Tableau IV.24.</b> Pourcentages des composants, pour toutes les couches minces de FexOy:Zn	<i>128</i>
<b>Tableau IV.25.</b> Énergie de gap, énergie d'Urbach, épaisseur de film et indice de réfraction pour les films minces non dopé et dopé	<i>131</i>
<b>Tableau IV.26.</b> Valeurs de conductivité électrique et d'énergie d'activation pour les couches minces non dopées et dopées	<i>133</i>
<b>Tableau IV.27.</b> Paramètres de photodegradation calculés avec des films minces d'oxyde de fer non dopés et dopés au Zn (120 min d'irradiation)	<i>135</i>
<b>Tableau IV.28.</b> Efficacité de dégradation pour différents échantillons de la littérature.	<i>136</i>
<b>Tableau IV.29.</b> Résultats pour tous les films minces	<i>138</i>

# **Introduction générale**

## Introduction générale

Les eaux usées rejetées par certaines industries dans des conditions non contrôlées et inadaptées suscitent des préoccupations environnementales importantes [1]. Les colorants sont l'un des principaux constituants des eaux usées, leur rejet dans l'environnement peut entraîner de graves problèmes environnementaux et sanitaires, par conséquent, les méthodes pour les éliminer sont devenues l'un des défis sur lesquels travaillent les scientifiques.

Au cours des dernières années, des techniques d'oxydation comme le processus photocatalytique ont suscité un grand intérêt en raison de leur faible coût, de leur efficacité et de leur stabilité [1]. Le défi consiste alors à trouver un matériau économique, ayant une bonne performance photocatalytique et principalement facile à synthétiser au laboratoire.

Le ZnO (oxyde de zinc) possède des caractéristiques optiques, électriques et électroniques intéressantes pour les usages optoélectroniques, en particulier dans la photocatalyse. Des études récentes ont démontré que l'efficacité photocatalytique du ZnO en films minces peut être augmentée par le dopage avec des éléments métalliques [1-4]. Le dopage du ZnO est le plus souvent réalisé avec les éléments métalliques tels que le nickel (Ni), le cuivre (Cu) et le fer (Fe). C'est grâce à leurs caractéristiques spécifiques comme leur disponibilité, leur facilité de préparation en laboratoire, et surtout leurs propriétés structurales (le diamètre atomique de ces éléments est similaire à celui du zinc) [5, 6,7].

Par ailleurs, l'oxyde de fer est un choix pertinent pour la photocatalyse grâce à sa disponibilité sur notre planète, son caractère non nocif et sa stabilité chimique face à la corrosion dans un environnement aqueux. En outre, il bénéficie d'une bande interdite favorable [8,9]. L'oxyde de fer existe sous diverses formes chimiques, notamment la wustite (FeO), la maghémite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O), l'hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [10]. Les deux dernières représentent les versions stœchiométriques standards de l'oxyde de fer. L'hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), qui représente la forme la plus stable de l'oxyde de fer, possède plusieurs propriétés notables telles que son caractère semi-conducteur de type n, sa stabilité thermodynamique, son haut rendement quantique et sa résistance chimique dans un milieu oxydant [11-13]. Toutefois, étant donné que l'activité catalytique des films minces d'oxyde de fer est limitée, l'ajout d'éléments métalliques est une option pour atténuer ces contraintes [14,15]. On a

rapporté que le dopage au zinc entraînait une activité accrue et une décoloration quasi totale de la solution de méthylorange [16]. De plus, il a été démontré que les films minces de fer dopés au zinc ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:Zn}$ ) provoquent une décomposition photocatalytique efficace contre le colorant rose bengale [17]. Par ailleurs, il a été observé que le test photocatalytique de l' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dopé au Zn sur le bleu de méthyle augmentait considérablement avec l'augmentation du taux de dopage [11].

La technique de spray pyrolyse, qui présente de nombreux avantages tels que sa simplicité, sa facilité d'utilisation, la possibilité de déposer divers matériaux et l'emploi simultané de plusieurs produits, est parmi les méthodes employées dans la production de films minces d'oxydes métalliques [18].

Le but de ce travail est de préparer des films minces d'oxyde métalliques de zinc et de fer par la technique de spray pyrolyse ultrasonique (USP) et d'étudier l'effet du dopage par différents éléments métalliques sur leurs propriétés structurales, optiques et électriques afin de les utiliser comme photocatalyseur efficace pour le colorant organique vert de méthyle.

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

- Le premier chapitre a été consacré aux notions d'oxydes métalliques et aux méthodes de dépôt de couches minces, et une brève description de la photocatalyse.
- Le deuxième chapitre présente une étude bibliographique sur les oxydes métalliques: ZnO, NiO, CuO, et  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ . Une partie de cette bibliographie sera consacrée aux propriétés structurales, électriques et optiques, qui rendent ces oxydes intéressants pour différents domaines d'applications.
- Le troisième chapitre a été consacré à la méthode de synthèse et les techniques de caractérisation.
- Le dernier chapitre présente un exposé des différentes propriétés (structurales, morphologiques, optiques, électriques et photocatalytiques) des divers films minces préparés ainsi que les résultats expérimentaux obtenus dans les différents cas étudiés : ZnO non dopé, ZnO:Ni, ZnO:Cu, ZnO:Fe,  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  non dopé et  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{:Zn}$ .

Nous terminerons par une conclusion générale qui résume les différentes étapes et les différents résultats obtenus dans ce travail.

## Références

- [1] F.Zaviska, P.Drogui, G.MercieretJ.F.Blais, «Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, Journal of Water Science, 4(2009)535-564.
- [2] N. Bouhssira, Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés, Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2013).
- [3] V. Srikant, D.R. Clarke, on the optical band gap of zinc oxide, J. Appl. Phys. 83 (1998) 5447–5451.
- [4] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra (2012).
- [5] S. Le PEVEDIC, Etude de la formation et de l'oxydation de couches minces d'alliages Al-Ni après dépôt d'Al sur un monocristal de Ni(111), Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-PARIS VI (2007).
- [6] C.Charissoux et D.Calaispppp, Hetero diffusion de l'or, de l'argent et du cuivre dans les phases cubiques  $\beta$  et du plutonium, Journal of Nuclear Materials 61(1976)317–323.
- [7] Z. Moussa, L. Hadjeris, L. Herissi, N. Attaf, N. Moussa, Zn-doped iron oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique and characterized for use as an efficient photocatalyst for methyl green organic dye, Nano Hybrids and Composites 35 (2022) 95–109.
- [8] A. Hojjati Najafabadi, R. Mozaffarinia, H. Rahimi, R. ShojaRazavi, E. Paimozd, Mechanical property evaluation of corrosion protection sol-gel nanocomposite coatings, Surf. Eng. 29 (2013) 249–254.
- [9] P. Bosso, A. Milella, G. Barucca, P. Mengucci, V. Armenise, F. Fanelli, R. Giannuzzi, V. Maiorano, F. Fracassi, Plasma-assisted deposition of iron oxide thin films for photoelectrochemical water splitting, Plasma Process. Polym. 18 (2020) pp 2000121-12.
- [10] N. Ajinkya, X. Yu, P. Kaithal, H. Luo, P. Somani, S. Ramakrishna, Magnetic iron oxide nanoparticle (IONP) synthesis to applications: Present and future, Mater. 13 (2020) pp 4644-35.
- [11] A. Hojjati-Najafabadi, A. Ghasemi, R. Mozaffarinia, Synthesis and evaluation of microstructural and magnetic properties of  $\text{Cr}^{3+}$  substitution barium hexaferrite

nanoparticles (BaFe<sub>10.5-x</sub>Al<sub>1.5</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>19</sub>), *J. Clust. Sci.* 27 (2016) 965–978.

[12] M.S.Ansari, M.H.D.Othman, M.O.Ansaric, S.Ansarid, H.Abdullah, Reactively sputtered halfmetallic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films at room temperature on polymethyl methacrylate: A perspective for flexible spintronics, *Ceram. Int.* 46 (2020) 19302–19310.

[13] M. Boufas, O. Guellat, A. Harat, D. Momodu, J. Dangbegnon, N. Manyala, M. Guerioune, Optical and electrochemical properties of iron oxide and hydroxide nano fibers synthesized using new template-free hydrothermal method, *J.Nanostructure Chem.* 10 (2020) 275–288.

[14] J.Joseph, S.B.Nair, S.John, S.Remillard, S.Shaji, R.R.Philip, Zinc-doped iron oxide nanostructures for enhanced photocatalytic and antimicrobial applications, *J. Appl. Electrochem.* 51 (2021) 521–538.

[15] C.Tian, W.Li, Y.Lin, Z. Yang, L.Wang, Y. Du, H.Xiao, L.Qiao, J.-Y.Zhang, L.Chen, D.-C.Qi, J.L.MacManus-Driscoll, K.H.L.Zhang, Electronic structure, optical properties and photoelectrochemical activity of Sn doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films, *J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 12548–12558.

[16] A. Lassoued, Synthesis and characterization of Zn-doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with enhanced photocatalytic activities, *J. Mol. Struct.* 1239 (2021) pp 130489-8.

[17] S.Suman, S.Chahal, A.Kumar, P.Kumar, Annealing effect on photocatalytic and magnetic properties of Zn doped hematite nanoparticles, *AIP Conf. Proc.* 2265 (2020) pp 030476-4.

[18] L. Herissi, L. Hadjeris, M.S. Aida, J. Bougdira, Properties of (NiO)<sub>1-x</sub>(ZnO)<sub>x</sub> thin films deposited by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 605 (2016) 116–120.

# **Chapitre I**

**Oxydes métalliques, techniques  
de dépôt et photocatalyse**

## A. Les oxydes métalliques

La plupart des métaux réagissent avec l'oxygène. Tout métal qui réagit au contact du dioxygène (à chaud ou à froid) subit une oxydation pour devenir un oxyde métallique [1,2]:



Les oxydes ont des propriétés diélectriques, magnétiques et optiques ainsi qu'une activité chimique qui leur donne un rôle déterminant dans des domaines variés, comme la catalyse, le stockage des données, la microélectronique, ou les matériaux nucléaires. La connaissance des propriétés structurales et électroniques des oxydes est un pas très important pour la réalisation de matériaux plus performants et fiable [3].

Un oxyde métallique est un matériau constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène ( $M_1xM_2yO_z$ ), où M est le symbole chimique de l'atome de métal considéré, O le symbole de l'atome d'oxygène, "x", "y" et "z" des entiers naturelles.

Nous pouvons classer les oxydes métalliques, soit selon la nature de la conduction par électrons ou par trous, ou selon que les oxydes métalliques soient simples ou complexes.

### A.1. Les deux types d'oxydes métalliques

#### A.1.1. Oxydes métalliques de types n et de types p

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques (Tableau I.1). La première famille concerne les types **p** (conduction par trous). Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types p sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température [3, 4,5].

La seconde famille regroupe les types **n** (conduction par électrons). Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption.

**Tableau I.1.**Liste des principaux oxydes métalliques [3].

Oxyde métallique de type n	Oxyde métallique de type p
SnO <sub>2</sub>	NiO
WO <sub>3</sub>	PdO
ZnO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
TiO <sub>2</sub>	TeO <sub>2</sub>
InO <sub>3</sub>	Ag <sub>2</sub> O
Ta <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaTiO <sub>3</sub>

### A.1.2. Oxydes métalliques simples et complexes

Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories:oxydes métalliques simples sont constitués par un métal comme : SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, et oxydes métalliques mixtes sont constitués par deux ou plusieurs métaux comme : BaTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

### A.2. Applications des oxydes métalliques

Les oxydes métalliques ont des applications liées directement à leurs propriétés. Ces applications sont nombreuses et elles concernent divers domaines de la technologie, notamment en microélectronique, industrie photovoltaïque, capteurs de gaz, anticorrosion, peintures, biotechnologie, nanotechnologie, et photocatalyse.

Les propriétés des oxydes métalliques sont aussi liées fortement aux méthodes d'élaboration, paramètres et conditions de préparation et de dépôt. La maîtrise de ces techniques et de ces paramètres permet l'obtention d'un oxyde métallique avec des propriétés physico- chimiques bien déterminées. [5].

## B. Méthodes de dépôt des couches minces

Les procédés de production des couches minces sont divisés en deux types, les méthodes physiques et les méthodes chimiques.

### B.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) comprend principalement l'évaporation, la pulvérisation sous toutes ses formes et l'ablation laser. Les méthodes PVD les plus utilisées sont l'épitaixie par jets moléculaires et la pulvérisation cathodique.

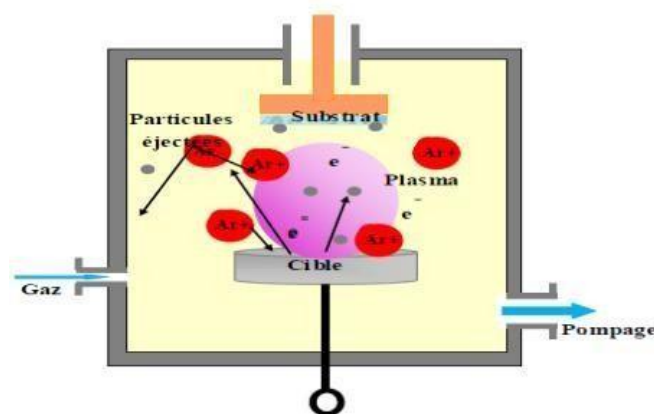
### B.1.1. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique utilisée pour déposer différents matériaux tels que les métaux, les matériaux réfractaires, diélectriques et céramiques.

Le principe de cette technique est le bombardement de la matière à déposer (cible) par des ions de gaz neutre généralement de l'argon, sous l'effet des atomes de bombardement arrachés à la cible et se déposent sur le substrat situé devant la cible. Si l'atmosphère (gaz) de la décharge est chimiquement neutre, la pulvérisation est appelée simple. Cependant, s'il est constitué de gaz actifs tels que l'oxygène ( $O_2$ ) ou l'azote ( $N_2$ ), la pulvérisation est ditréactive. Les schémas de fonctionnement de base de la pulvérisation cathodique est illustré à la figure I.1.

Il existe deux types de pulvérisation cathodique selon le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante): Pulvérisation cathodique directe (DC) uniquement dans le cas de la pulvérisation de matériaux conducteurs et de la pulvérisation radiofréquence (RF), qui permet la projection de matériaux conducteurs ou de matériaux isolants.

Il ya beaucoup de paramètres qui affectent le processus de dépôt tels que le vide de la base, la pression du gaz de pulvérisation lors du dépôt, puissance de pulvérisation, température de la cible et du substrat, etc. [6].

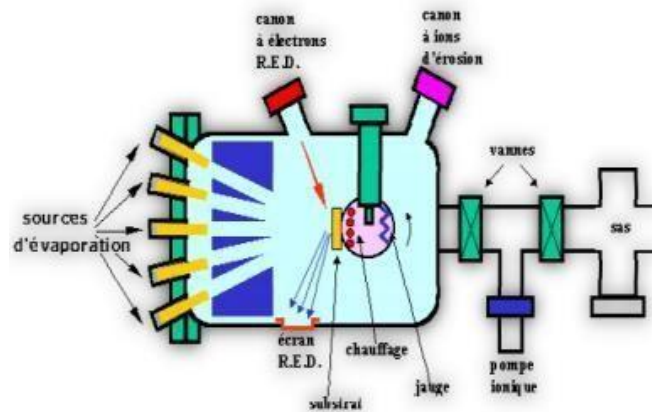


*Fig.I.1.* Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [7].

### B.1.2. Epitaxie par jet moléculaire (MBE)

L'épitaxie est définie comme la formation d'une couche monocristalline appelée (la couche épitaxiale) sur un monocristallin substrat [8]. L'épitaxie par jets moléculaires est une méthode de développement de couches minces à basse température avec excellente qualité cristalline et très faible rugosité sous très haut vide ( $< 10^{-10} \text{ torr}$ ).

Le principe de cette technique (figure I.2) repose sur la réaction de particules atomiques ou moléculaires flux sur un substrat monocristallin porté à une température adéquate [9].



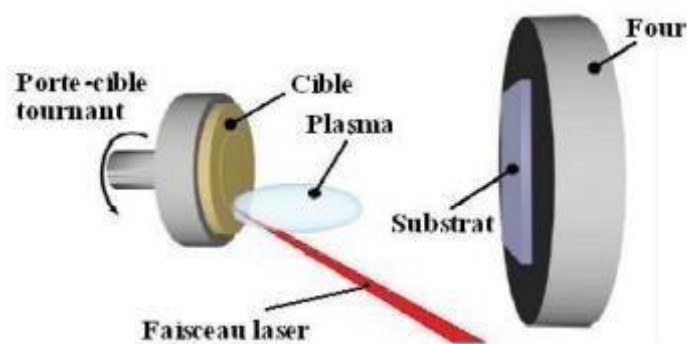
**Fig.I.2.** Schéma de principe et le bâti d'épitaxie par jet moléculaire [10].

Comme le montre la figure I.2, le processus de croissance de l'épitaxie par jet moléculaire peut être résumé dans les étapes suivantes [9] :

1. Dépôt d'atomes à la surface du substrat
2. Processus de nucléation (création d'îlots di-atomiques)
3. Croissance des îlots par coalescence
4. Formation d'une couche par coalescence d'îlots

### B.1.3. Ablation laser (PLD)

Le dépôt par laser pulsé (PLD : *Pulsed Laser Deposition*) est une technique de dépôt qui a l'avantage de transfert de la stœchiométrie de la cible à la couche préparée, dans ce procédé un faisceau laser concentré sur un matériau de dépôt (cible) placé dans une chambre à ultravide. Sous l'effet de ce faisceau laser, une quantité de matériau est retirée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et légère (plasma) et déposée sur le substrat placé en face comme présenté à la figure I.3 [11].



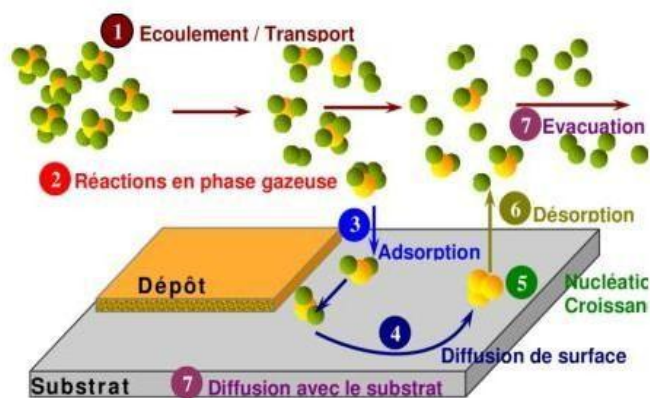
**Fig.I.3.** Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [11].

## B.2. Les méthodes chimiques

### B.2.1. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une méthode qui permet de déposer des couches minces métalliques, cristallines, polycristallines, amorphes, supra conductrices, diélectriques, ...etc.

Cette méthode permet de réaliser des dépôts solides sur un substrat chauffé résultant d'une réaction chimique, à partir d'un précurseur gazeux (figure. I.4). Ces derniers peuvent être, au départ, des gaz, ou provenir de la décomposition thermique ou de la réduction de fluorures, chlorures, iodures, organométalliques (y compris les carbonyles), hydrocarbures, etc. [12].



*Fig.I.4.* Illustration des diverses étapes du procédé CVD [13].

Les matériaux déposés sont denses, proches de la densité théorique (sauf si l'on désire une densité contrôlée inférieure). Ils adhèrent bien sur les substrats et peuvent recouvrir des pièces de formes complexes avec une bonne homogénéité en épaisseur. La structure granulaire et l'orientation peuvent être contrôlées. Il existe toutefois des limitations à l'emploi de la méthode CVD.

La plus importante est la limite de température que peut supporter un substrat. En effet, pour que les réactions chimiques voulues puissent avoir lieu, le substrat doit être chauffé à une température qui est en général comprise, selon les matériaux à déposer, entre 500 °C et 2000 °C. Or, de nombreux matériaux ne peuvent pas être chauffés à ces températures sans se détériorer, ou subir des modifications importantes de caractéristiques.

De plus, le substrat et le matériau déposé doivent avoir des coefficients de dilatation thermique très voisins pour éviter des contraintes destructives au moment du refroidissement.

### B.2.2. Dépôt chimique en phase liquide (CSD)

**B.2.2.1. Méthode Sol-Gel:** Le procédé Sol-Gel est une technique assez récente de synthèse des matériaux semi-conducteurs et céramiques à l'état solide sous forme de couche minces par exemple. Il consiste en l'hydrolyse et la condensation de précurseurs chimiques. L'idée de base du procédé sol-gel est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température.

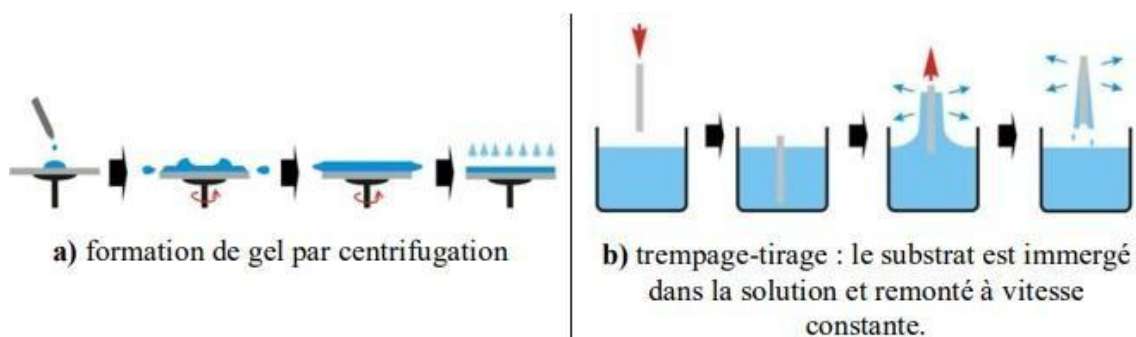
Deux familles de précurseurs sont fréquemment utilisées : les sels métalliques en solution aqueuse (nitrates, chlorures, ...) et les métal-organique (alcoxydes, acétates, ...).

Lorsqu'un substrat est recouvert par une solution, l'évaporation du solvant provoque le rapprochement des espèces chimiques qui, ensuite, peuvent réagir entre elles pour former un film.

Les techniques les plus utilisées pour le sol-gel sont : le spin-coating et le dip-coating (figure I.5) [14].

Pour le dip-coating, le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/min) et vertical d'un substrat immergé préalablement dans le sol de façon à y déposer une couche mince liquide qui conduira, après évaporation du solvant, drainage du liquide en excès et polymérisation du dépôt, à un film xérogel (gel contenant encore du solvant) [15].

Le spin-coating consiste à étaler le sol par centrifugation sur substrat tournant à une vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Ce procédé commence tout d'abord par dépôt d'un excès de sol sur le substrat immobile, puis ce dernier est mis en rotation, de cet effet le liquide est étalé et l'excédent du liquide déposé est évacué. L'évaporation continue du solvant et la polymérisation du dépôt conduit à une couche xérogel tout comme pour coating [16].

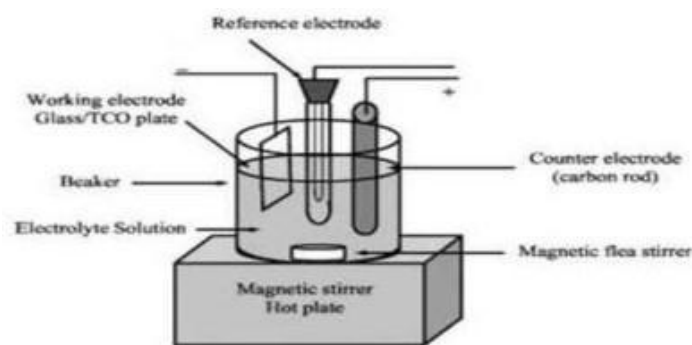


**Fig.I.5.** Schéma représentant le principe de sol-gel; a) de la centrifugation (spin-coating) b) du trempage (dip-coating) pour la préparation de film mince [16].

**B.2.2.2. Électrodéposition :** L'électrodéposition est une méthode électrochimique qui consiste à déposer une couche mince sur un substrat conducteur à partir d'un bain électrolytique contenant les éléments désirés (figure I.6). Le dépôt se fait électrolytiquement soit à courant imposé (0 et 200  $\mu\text{A}$  pour une tension variant de  $-10\text{ V}$  à  $+10\text{ V}$ ), soit à potentiel imposé [17,18]. Les dépôts ont été réalisés à la température ambiante et à la pression atmosphérique, c'est une méthode peu coûteuse.

La possibilité de contrôle de la composition de la solution fait espérer que l'on pourra aboutir à la production de couches de bonne qualité.

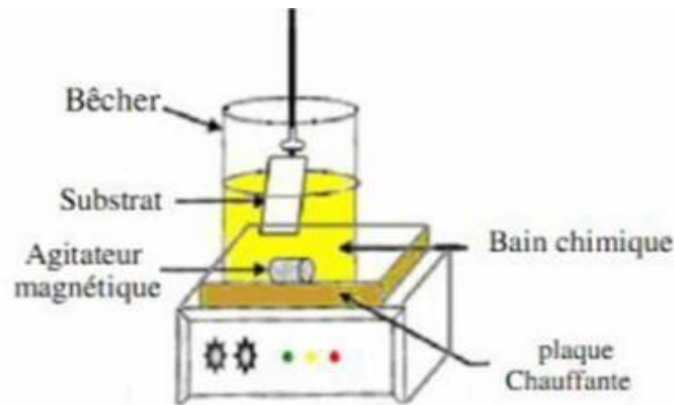
De plus, le dépôt se fait à basse température ce qui n'est pas le cas pour les techniques par voie sèche. Enfin, les matériaux précurseurs peuvent être purifiés par électrolyse et des couches uniformes et de grandes surfaces peuvent être obtenues [17].



**Fig.I.6.** Dispositif expérimental de dépôt par électrodéposition [17].

**B.2.2.3. Dépôt par bain chimique :** Le dépôt par bain chimique (CBD : *Chemical Bath Deposition*) se rapporte au dépôt des films sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse (figure I.7). Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution ou par hétéro-nucléation sur un substrat.

Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat. L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène [18].



*Fig.I.7.* Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique [18].

#### B.2.2.4. Dépôt par Spray pyrolyse

«Spray pyrolyse» est le nom le plus courant donné à cette technique. "Spray" est le mot anglais qui indique le jet et la pulvérisation d'un liquide entraînant le jet de fines gouttelettes. "pyrolyse" est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur, une dégradation de ses produits chimiques en de plus petites molécules volatiles. On aboutit à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé [19].

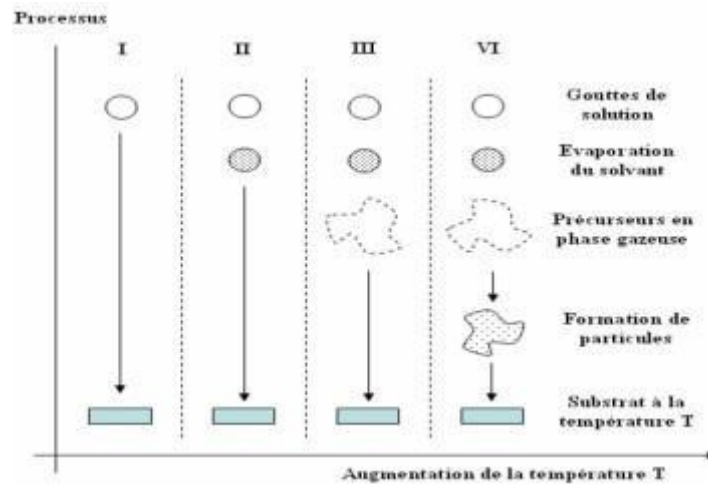
Deux méthodes sont généralement utilisées pour pulvériser la solution contenant le matériau source :

- **La pulvérisation pneumatique** dans laquelle on utilise un gaz comprimé qui a fait éclater le liquide par aspiration pour la production d'un brouillard.
- **La pulvérisation ultrasonique** qui génère un aérosol à partir des vibrations haute fréquence produites au sein de la solution et localisées vers la surface libre du liquide. Lorsqu'un faisceau d'ultrasons est dirigé vers une interface gaz liquide, il se forme un geyser dont la hauteur est fonction de l'intensité acoustique. Ce geyser s'accompagne de la production d'un aérosol, résultant des vibrations engendrées à la surface du liquide et de la cavitation à l'interface gaz liquide. C'est le procédé pyrosol [20].

En fonction de la température du substrat, Spitz et Viguié ont proposé différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol (tableau I.2 et figure I.8) [20,21].

*Tableau I.2.* Présentation des différents processus spray [20,21].

Processus	<p><b>Processus I :</b> Les gouttes de l'aérosol sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses (<math>&lt; 1 \mu\text{m}</math>). Evidemment, ce processus nécessite du temps. De plus quand l'épaisseur du film croît, la couche tend à devenir poreuse et des craquelures peuvent apparaître. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.</p>
	<p><b>Processus II :</b> Le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré. Il ne passe pas par la phase gazeuse.</p>
	<p><b>Processus III :</b> Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se décomposant et/ou suivant les réactions chimiques. Ce mécanisme est similaire au dépôt hétérogène des procédés de CVD. Ce procédé tend à produire des films denses avec une excellente adhésion.</p>
	<p><b>Processus IV:</b> Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et/ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène (similaire à une réaction homogène de CVD).</p>



*Fig.I.8.*Présentation des différents processus spray en fonction de la température de dépôt [21].

#### B.2.2.4.1. Principe général du procédé spray (pulvérisation)

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [22]. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous vide, environ, de 50 *torr* [23]. La description de la formation des films par la méthode spray peut être résumée comme suit :

1. Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
2. Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

#### B.2.2.4.2. Solution de départ (source)

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ). Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures, et les acétates de zinc qui sont rangés dans la catégorie des réactifs [24].

L'alcool méthylique (méthanol) et l'eau distillée employés comme dissolvants [25]. Dans la solution de base, il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, ou les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, il faut ajouter une petite quantité d'acide (par exemple : nitrique). La concentration de la solution généralement peut être variée de 0.01 à quelque mol/l [26]. Dans la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce

préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci qui permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [27].

#### **B.2.2.4.3. Génération des gouttelettes (transport)**

L'homogénéité du matériau déposé peut être rudement à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produites par les atomiseurs [28]. Concernant l'atomiseur (le bec), dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse [29], par exemples: pneumatique (l'air est le gaz vecteur) [30], ultrasonique [31], par gravitation, ... etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. Le conduit de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel que  $O_2$  pour  $ZnO$ . Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés,  $N_2$  ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de  $N_2$  et  $H_2$  est employé en tant que gaz porteur [32].

#### **B.2.2.4.4. Réaction chimique sur le substrat (dépôt)**

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600 °C), dans la condition expérimentale appropriée, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents. On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des gouttelettes, et donnent la croissance de la couche [33].

Le procédé "spray pyrolyse" est une méthode bien adaptée à la préparation de couches minces, de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur. Notre choix a été motivé au regard de nombreux avantages parmi lesquels nous citons : [34, 35, 36, 37] :

- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
  - Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.
  - Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
  - Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
  - La composition durant le dépôt peut être contrôlée comme il est possible de réaliser des couches d'épaisseurs et de compositions uniformes.
  - On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
  - Les couches minces préparées par cette technique sont de haute et bonne qualité.
  - Une excellente adhérence.
  - C'est une technique très peu coûteuse et économique.
  - Elle est industrialisable.
  - On peut effectuer des dépôts sur des surfaces importantes dans les cas des cellules solaires ou d'écrans plats.
  - Elle ne nécessite pas de groupement de pompage comme la quasi-totalité des méthodes des dépôts de couche mince.
- Ce sont tous ces avantages qui nous ont motivés à sélectionner ce procédé d'élaboration pour réaliser notre travail.

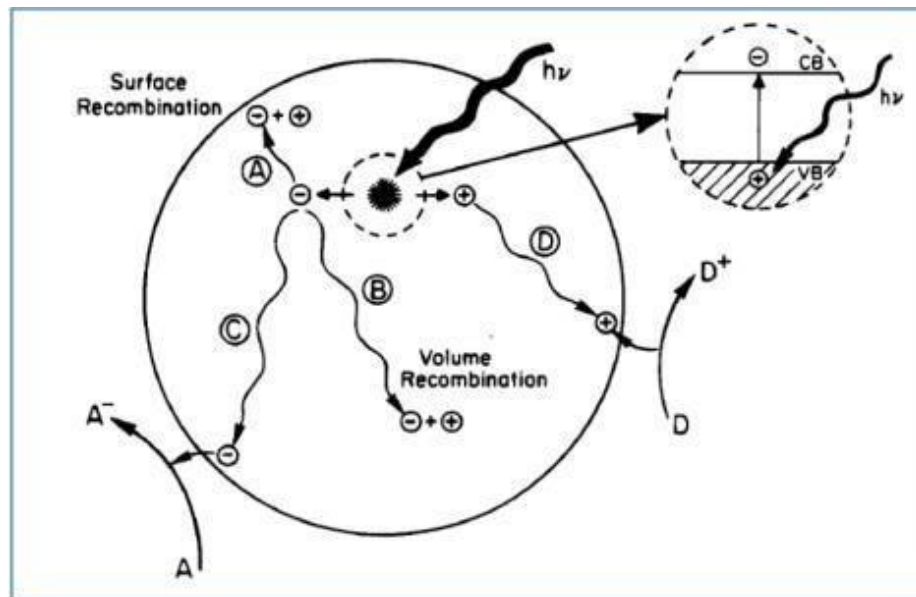
## C. La photocatalyse

### C.1. Le principe de base de la photocatalyse

Dans le processus d'oxydation photocatalytique, les polluants organiques sont détruits par le photocatalyseur semi-conducteur, en présence d'une source d'énergie lumineuse et un agent oxydant tel que l'oxygène.

En photocatalyse hétérogène, l'interaction des semi-conducteurs avec la lumière entraîne la génération de paires électron-trou. Lorsque la lumière éclaire le semi-conducteur avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite, les électrons sont déplacés d'une bande de valence à une bande de conduction et laissent derrière eux des trous, ces paires électron-trou jouent un rôle dans la dégradation des colorants organiques (Figure I.9). Les électrons de la

bande de conduction de l'état excité et les trous de la bande de valence peuvent alors suivre plusieurs chemins [38].



*Fig.I.9.* Schéma de principe des systèmes photocatalytiques [38].

La probabilité et la vitesse des processus de transfert de charge pour les électrons et les trous dépendent de la position des bords de bande pour les bandes de conduction et de valence et des niveaux de potentiel redox des espèces adsorbées.

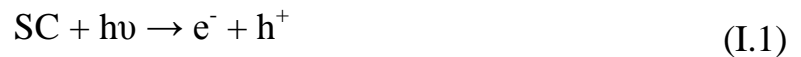
Le principal défi du transfert de charge aux espèces adsorbées est la recombinaison des électrons et des trous. La recombinaison de l'électron et du trou séparés peut se produire dans le volume de la particule semi-conductrice ou à la surface et se présenter sous la forme d'un dégagement de chaleur.

Dans le processus photocatalytique hétérogène, la réaction elle-même a lieu dans la phase adsorbée et le processus global peut être décomposé en cinq étapes indépendantes [39] :

- (a) Absorption des photons et formation d'une paire(e-/h+)
- (b) Migration de la paire (e-/h+) dans le catalyseur
- (c) Recombinaison de la paire(e-/h+) en surface de la particule
- (d) Recombinaison de la paire (e-/h+) dans le bulk de la particule
- (e) Oxydo réduction de l'espèce adsorbée à la surface.

Généralement, en présence de photocatalyseur semi-conducteur et d'oxygène, une chaîne de réactions se produit. Espèces réactives de l'oxygène telles que  $H_2O_2$ ,  $O_2^{\bullet -}$  et le radical hydroxyle  $OH^{\bullet}$  sont produites à l'aide d'un rayonnement électromagnétique, les réactions

déférentes pour obtenir ces espèces sont [39]:



Il convient de mentionner que la réaction photocatalytique ne peut se produire en l'absence de molécules d'eau [40], il faut aussi trois électrons pour produire un radical hydroxyle par la voieci-dessus, mais il suffit d'un trou pour produire un radical hydroxyle à partir du radical adsorbé l'eau ou un groupe hydroxyle. En conséquence, la plupart des radicaux hydroxyles sont générés par des trous. Grâce à ces espèces, les procédés photocatalytiques interviennent avec succès dans la dégradation des substances polluantes et conduira à la formation de dioxyde de carbone, d'eau, et des ions inorganiques.

## C.2. Photocatalyse des semi-conducteurs

Depuis que Fujishima et Honda ont rapporté en 1972 la séparation de l'eau en  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  en utilisant électrode de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) [41], la photocatalyse à base des emi-conducteur a une attention considérable en raison deson potentiel d'application dans le traitement des eaux usées et de la production d'hydrogène carburant à l'aide de lumière solaire ou ultraviolette. Les semi-conducteurs de type p sont rarement utilisé dans les semi-conducteurs photocatalytiques et généralement, seuls les oxydes semi-conducteurs de type n sont utilisé.  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , et  $\text{WO}_3$  sont les semi-conducteurs les plus connus pour la photocatalyse [41].

Les semi-conducteurs photocatalyseurs sont essentiellement des semi-conducteurs à large bande interdite. Donc, les photons doivent avoir des énergies élevées pour générer des électrons de la bande de valence à la bande conductrice. Engénéral, ces photons appartiennent à la partie UV. Il ya beaucoup des approches pour obtenir un semi-conducteur à activité photocatalytique sous rayonnement solaire et différents systèmes photocatalytiques ont été

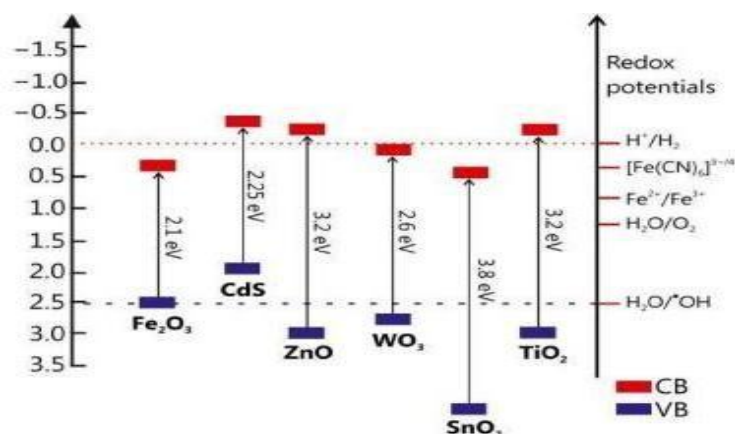
utilisés.

De manière générale, les études portent sur le développement de matériaux photocatalytiques performants et pour obtenir les caractéristiques suivantes :

- Photocatalyseur à haut rendement qui absorbe une grande quantité d'énergie solaire.
- Séparation de charge élevée (paires électron-trou).
- Moins cher et plus facile à produire, non toxique et durable.

Principalement, la position du bord de la bande semi-conductrice est l'un des plus importants paramètres à prendre en compte pour une utilisation en tant que photocatalyseur.

Figure I.10 montre les positions du bord de bande de plusieurs semi-conducteurs couramment utilisés. Il convient de noter un certains paramètres importants tels que; la position de la bande de valence (VB) doit être inférieure à l'oxydation potentiel d'oxygène  $a$  et de la bande de conduction (CB) doit être supérieure à celui de l'hydrogène, aussi l'importance de la présence de joints de grains et d'états de surface sur le semi-conducteur pour permettre aux paires électrons/trous générées pour atteindre l'espèce polluante [42].



**FigI.10.** Positions des bandes des semi-conducteurs couramment utilisés [42].

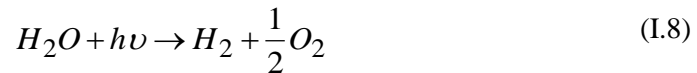
Afin de voir un photocatalyseur efficace, les systèmes à hétérojonction sont l'une des approches offrant une bonne séparation de charge, une recombinaison de charge réduite et une plage d'absorbance optique, permettant de meilleures performances du photocatalyseur.

La photocatalyse des semi-conducteurs à l'échelle nanométrique fournit également une quantité considérable de sites par volume/masse qui favorise les réactions.

### C.3. Production d'hydrogène

La production d' $H_2$  à partir d'énergies fossiles consomme d'énormes quantités et produit d'importantes émissions de  $CO_2$  (gaz naturel par exemple), les énergies renouvelables tel

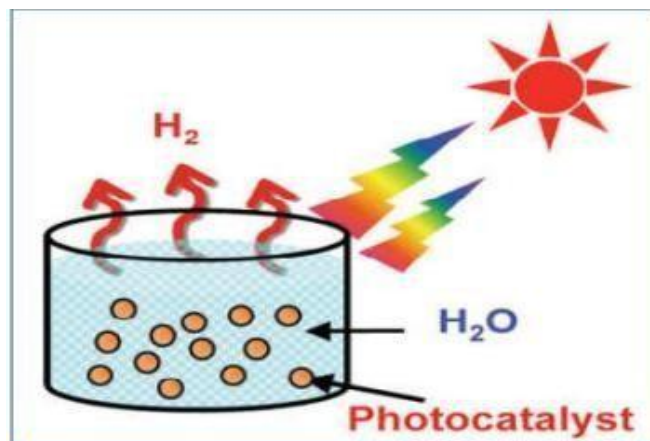
que l'hydraulique, l'éolien et le solaire sont donc les meilleures énergies alternatives pour la production de gaz  $H_2$  via la réaction de fractionnement de l'eau, en particulier l'énergie solaire. L' $H_2$  généré photocatalytiquement à partir de l'eau à l'aide du rayonnement solaire (*water splitting*) est une approche prometteuse qui présente un grand intérêt en tant que source d'énergie propre; dans ce processus, l'énergie lumineuse est convertie en énergie chimique et l'énergie libre de Gibbs augmente considérablement par la réaction suivante de séparation de l'eau [43] :



$$\Delta G^\circ = 238 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La photocatalyse comprend trois étapes principales: absorption, séparation et transfert de charge, réactions de surface [43].

La décomposition de l'eau basée sur une large bande interdite, les matériaux semi-conducteurs nécessitent le plus souvent de la lumière ultraviolette (UV) (<400 nm).



**Fig.I.II.** Production d'hydrogène à partir d'eau à l'aide d'un photocatalyseur à poudre [ 43]

**Références chapitre I**

- [1] C. Duval, R. Duval, Dictionnaire de la chimie et de ses applications, Technique et documentation (1978).
- [2] Sh. Atkins, T. André Pousse et J. Fisher, Chimie inorganique, université de Boeck (1993).
- [3] G.Korotcenkov, Métal oxydes for solide-state gaz sensors:What détermine sour choie, Matériels Science and Engineering B 39 (2007) 1–23.
- [4] C.Tropis, Analyse et optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO<sub>2</sub> nano particulaire : Application à la détection de CO et CO<sub>2</sub>, Thèse de doctorat, Université Toulouse III – France (2009).
- [5] P.T.Moseley BCT: Solid states Gas sensors, Institute of Physics Publishing 1987.
- [6] S. Rahmane, Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, Thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider– Biskra (2008).
- [7] K.Medjnoun, Etude et réalisation de semiconducteurs transparents ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour des application photovoltaïques,Thèse doctorat, Université Mouloud Mammeri - Tizi Ouzou (2015).
- [8] H. Khachab, Modélisation de la croissance épitaxiale par jets moléculaires (MBE) avec la méthode de Monte Carlo Cinétique (KMC), thèse de doctorat, UniversitéAbou-BekrBelkaid -Tlemcen(2010).
- [9] G.Tourbot, Croissance par épitaxie par jets moléculaires et détermination des propriétés structurales et optiques de nanofils InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>, Thèse de doctorat, Université de Grenoble-France (2012).
- [10] Y. Choi, S. Suresh, Size effects on the mechanical properties of thin polycrystalline metal films on substrates, Acta Materialia 50 (2002) 1881–1893.
- [11] A. Taabouche, Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique, Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine (2015).
- [12] L. Herissi, Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semiconductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt, Mémoire de magister, Université Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi (2008).

- [13] S. Popescu, Films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par MOCVD: microstructure et biocompatibilité, Thèse de doctorat, Université de Toulouse-France (2008).
- [14] N. Boufaa, Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine (2012).
- [15] M. Khachba, Elaboration et étude des couches minces d'oxyde d'étain, Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine (2018).
- [16] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, D. Schleich, Thin Film crystalline  $\text{SnO}_2$ -Lithium Electrodes, Journal of the Electrochemical Society 145 (1998) 1–4.
- [17] F. Arefi-Khonsari, N. Bauduin, F. Donsanti, J. Amouroux, Deposition of transparent conductive tin oxide thin films doped with fluorine by PACVD, Thin Solid Films 427 (2003) 208-214.
- [18] H. Moualkia, Elaboration et caractérisation de couches minces de sulfure de cadmium ( $\text{CdS}$ ), Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine (2010).
- [19] D.-K. Hwang, M.-S. Oh, J.-H. Lim, S.-J. Park, ZnO thin films and light-emitting diodes, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 387-412.
- [20] A. Allag, Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  par spray, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2018).
- [21] R. Barir, Caractérisation spectroscopique des couches minces d'oxyde de Nickel ( $\text{NiO}$ ) élaborées par spray, Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah-Orghla (2018).
- [22] F. Caillaud, A. Smith, J.F. Boumard, A model for the preparation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  orthorhombic phase by controlled precipitation of oxalates, J. Europ. Ceram. Societ. 9 (1992) 447-452.
- [23] L.W. Lenggoro, Y.C. Kang, T. Komiya, K. Okuyama, N. Tohge, Formation of submicron copper sulfide particles using spray pyrolysis method, Jpn. J. Appl. Phys 37 (1998) 288-290.
- [24] C. Pedoussat, Modélisation auto-cohérente de la pulvérisation cathodique dans les décharges luminescentes basse pression, Thèse de doctorat, Université Toulouse III-France (1999).
- [25] M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar, F. Yakuphanoglu, Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film, Applied Surface Science 255 (2009) 4491-4496.
- [26] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra (2012).

- [27] G.K. Wehner, Partons and deep-inelastic electron scattering, *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971) 690-692.
- [28] E. Stauffer, Concept of pyrolysis for fire de brisanalysts, *Science & Justice*, 43 (2003) 29-40.
- [29] A. Al-Ahmadi, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat, Université Tunis El Manar, Université Paris-Est (2003).
- [30] L. Herissi, L. Hadjeris, M.S. Aida, J. Bougdira, Properties of  $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  thin films deposited by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 605 (2016) 116–120.
- [31] U. Alver, T. Kilinc, E. Bacaksiz, S. Nezir, Temperature dependence of ZnO rods produced by ultrasonic spray pyrolysis method, 106 (2007) 227-230.
- [32] R. Schroeder, Characterization of organic and inorganic optoelectronic semiconductor devices using advanced spectroscopic methods, thèse de doctorat, Institut polytechnique et université d'État de Virginie-États-Unis (2001).
- [33] F. Jousef Haug, High efficiency thin-film passivated silicon solar cells and modules-THIFIC: Thin film on crystalline Si, Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale-Suisse (2001).
- [34] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 2104–2111.
- [35] L. Herissi, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques, Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'hidi – Oum El Bouaghi (2016).
- [36] A. Hafdallah, K. Derrar, M.S. Aida et N. Attaf, Effet de la solution précurseur sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO préparées par spray pyrolyse, *Afrique Science* 12 (2016) 26–33.
- [37] D. Vaufrey, Réalisation d'OLED à émission par la surface: Optimisation de structures ITO/semiconducteurs organiques, Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon-France (2003).
- [38] L. Djafer, Etude d'un système autonome pour le traitement des eaux usées par les techniques membranaires. Membranes à effet photocatalytique à base de  $\text{TiO}_2$ , Thèse de doctorat, Université Hassiba Ben Bouali - Chlef (2011).

- [39] M.N.Chong, B.Jin, C.W.K.Chow, C.Saint, Recent development sin photocatalytic water treatment technology: a review, *Water research* 44 (2010) 2997-3027.
- [40] F.Akira, K.Honda, Electrochemical Photocatalysis of water a ta semiconductor electrode, *Nature* 238(1972) 37-38.
- [41] M.R. Waugh, The synthesis, characterisation and application of transparent conducting thin films, Thèse de doctorat, University College de Londres - Angleterre (2011).
- [42] G.G.Bessegato, T.T.Guaraldo, J.F.Brito, M.F.Brugnera, M.V.B.Zanoni, Achievements and photoelectrocatalysis: from environmental to energy applications, *Electrocatalysis* 6 (2015) 415-441.
- [43] R.Abe, Recent progresson photocatalytic and photoelectron chemical water splitting under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. B, Biol C: Photochem. Rev*, 11 (2010) 179- 209.

## **ChapitreII**

**Oxyde de zinc, Oxyde de nickel,  
Oxyde de cuivre et oxyde de fer**

Ce chapitre présente une étude bibliographique sur les oxydes métalliques ZnO, NiO, CuO, et Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Dans lequel seront présentés des éléments bibliographiques concernant les propriétés structurales, électriques, optiques, chimiques et catalytiques qui rendent ces oxydes intéressants pour différents domaines d'applications.

## A. L'oxyde de Zinc

### A.1. Propriétés structurales de ZnO

#### A.1.1. Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type würtzite [1], représentée dans la figure II.4, avec les paramètres de maille suivants [2] :

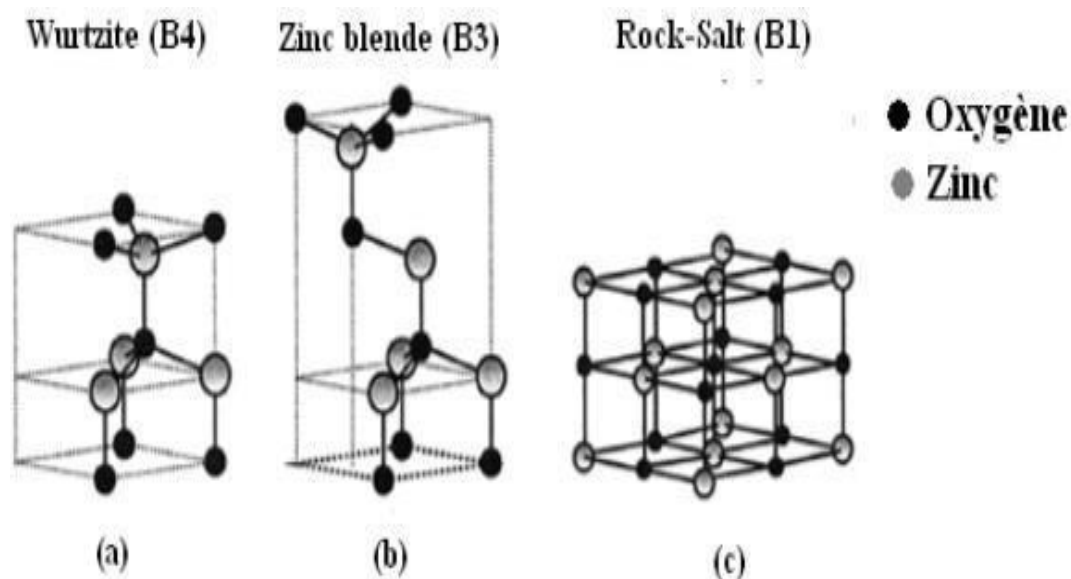
$$a=3.25 \text{ \AA}, c=5.12 \text{ \AA}$$

L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Le tableau II.1 illustre quelques propriétés générales de ZnO.

*Tableau II.1.* Propriétés générales de ZnO [3].

Densité (g/cm <sup>3</sup> )	5.6
Point de fusion (°C)	1975
Enthalpie de formation (Kcal/mol)	83.17
Solubilité dans H <sub>2</sub> O à 29°C (g/100 ml)	0.00016

Du point de vue cristallographique, le ZnO peut exister sous trois types de structures différentes (figure II.1), selon les conditions d'élaboration. 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], et la troisième c'est la structure Rock-Salt qui apparaît sous des pressions très élevées [5].



**Fig.II.1.** Représentation des différentes structures cristallines du ZnO[4].

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0.11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [2].

Les cristaux d'oxyde de zinc se présentent sous de nombreuses formes, en particulier en aiguilles longues ou courtes de section hexagonale et en paillettes.

**Tableau II.2.** Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO[2].

Liaison covalente	Zn neutre: 1,31Å	O neutre: 0,66Å
Liaison ionique	Zn <sup>2+</sup> : 0,70Å	O <sup>2-</sup> : 1,31 Å (Pauling) [6]
	Zn <sup>2+</sup> : 0,78Å	O <sup>2-</sup> : 1,24 Å (Goldsmith) [7]
	Zn <sup>2+</sup> : 0,60Å	O <sup>2-</sup> : 1,38 Å (Shanon) [8]

La maille hexagonale de la structure wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a, c et u; a étant le côté d'un losange constituant la base, c le côté parallèle à l'axe OZ et u est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous réseaux de l'anion O<sup>2-</sup> et du cation Zn<sup>2+</sup>. La coordonnée u est définie par la relation suivante :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{C}{3a^2} \quad (\text{II.1})$$

D'après cette relation, on remarque que le paramètre  $u$  est sans dimension. La distance séparant les plans réticulaires d'indices  $(h,k,l)$  est donnée par la relation :

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

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

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

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 (H.C.), on a :

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

avec

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

et

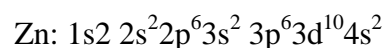
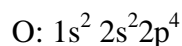
$$2R_a < a \quad (\text{II.6})$$

Comme la structure H.C dérive de la structure cubique à face centrée (C.F.C.), on a aussi:

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

### A.1.2. Structure électronique des bandes de ZnO

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



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

La figure II.2 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes, résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus basses bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.2eV [9].

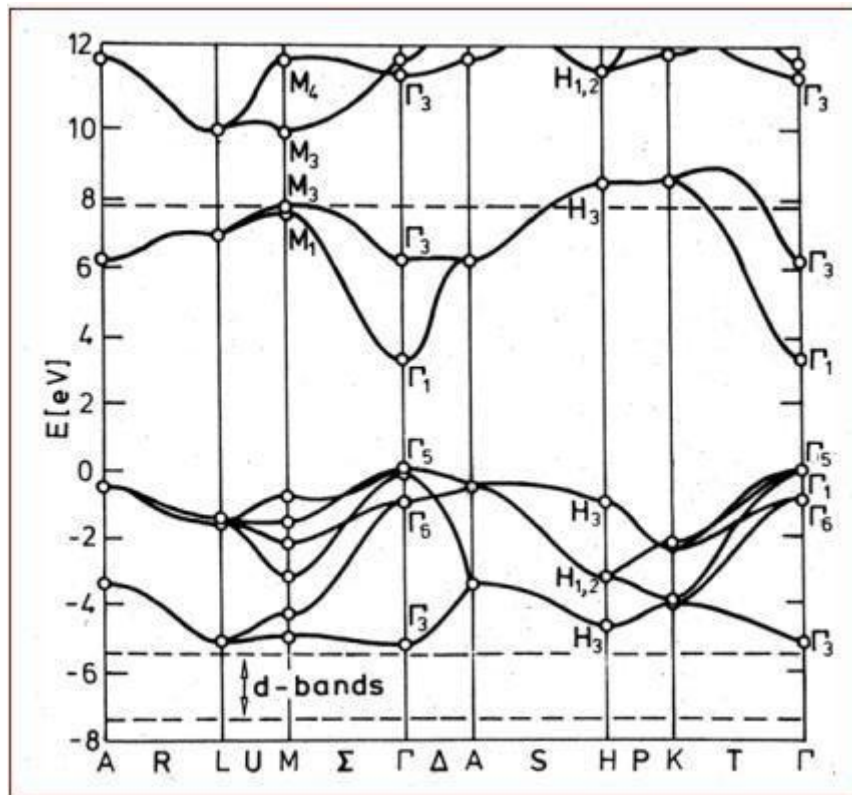


Fig.II.2. Structure des bandes d'énergie de ZnO [10].

Afin d'améliorer encore la conductivité des couches de ZnO, il est possible de doper ces couches. Les mécanismes de dopage sont soit substitutionnels soit interstitiels. Le type de dopant utilisé peut appartenir aux groupes III ou IV du tableau périodique des éléments (B, Al, Ga, In, Ge, ...). Dans ce cas, les atomes dopants vont, dans le cas du dopage substitutionnel, remplacer les atomes de zinc du réseau atomique du ZnO. Deux électrons de leur orbitale externe vont être utilisés pour la liaison ionique avec les atomes d'oxygène, et le reste des électrons de cette orbitale externe vont être cédés dans la bande de conduction. Mais on peut également utiliser des dopants appartenant au groupe VII du tableau périodique des éléments, tel que le fluor. Dans ce cas, les atomes dopants vont remplacer les atomes d'oxygène du réseau atomique de ZnO [11].

## A.2. Propriétés optiques de ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [12]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration [2]. Le tableau II.3 indique quelques propriétés optiques de ZnO.

Tableau II.3. Propriétés optiques de ZnO [3].

Constante diélectrique	$\epsilon_{\parallel}=8.7, \epsilon_{\perp}=7.8$
Coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	$10^4$
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique (meV)	60
Transmittance (%)	>90

L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1.37 et 2.20 suivant les auteurs [13]. Il présente un intérêt considérable qui réside dans ses propriétés remarquables telles que la largeur de sa bande interdite, qui permet d'émettre du visible à l'ultraviolet [13]. D'autre part, son gap direct induit des recombinaisons radiatives très efficaces [14]. Le coefficient d'absorption varie en fonction des conditions d'élaboration et diminue avec l'amélioration de la stoechiométrie de ZnO [15].

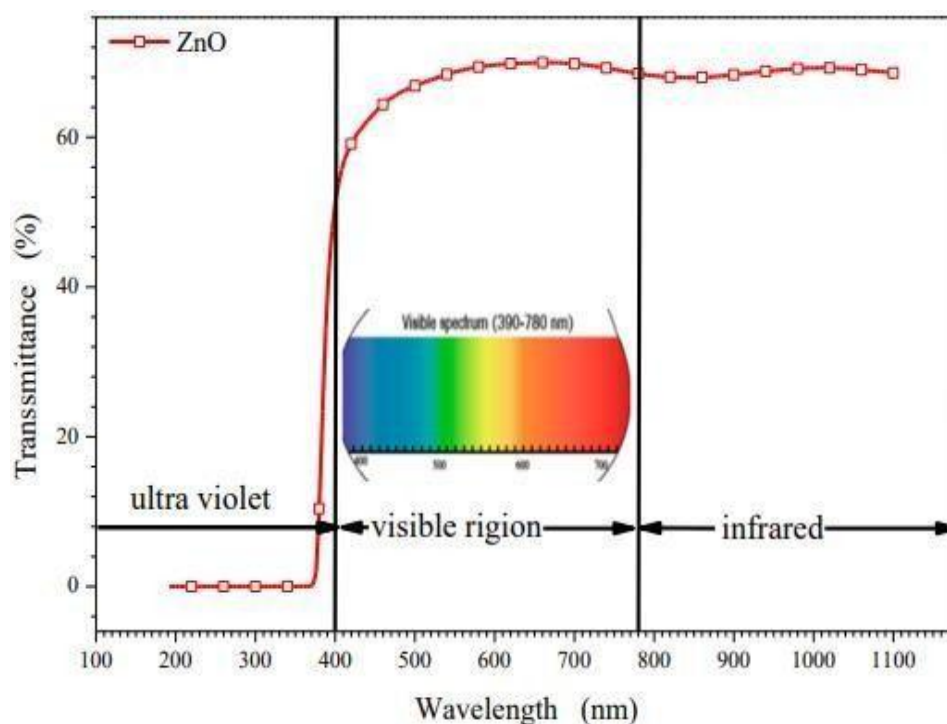


Fig.II.3. Spectres de transmittance optique pour les couches minces de ZnO [15].

La figure II.3 montre les spectres de transmittance optique typiques dans la gamme de longueurs d'onde allant de 190 à 1100 nm de films minces de ZnO préparés par spray pyrolyse. Les films ont une transparence remarquable dans la région visible du spectre avec

une transmission de 68 %. Les franges d'interférence proviennent des multiples réflexions entre les interfaces des films minces. Leur observation est une indication de la douceur de la surface des films. De plus, les franges d'interférence ont été utilisées pour déterminer l'épaisseur du film et les variations de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde des photons [16]. De plus, la bande interdite optique des films a été déterminée à partir des variations du coefficient d'absorption avec l'énergie photonique [17, 18, 19].

### A.3. Propriétés électriques de ZnO

ZnO est un semi-conducteur du groupe A<sup>VI</sup>B<sup>II</sup>.

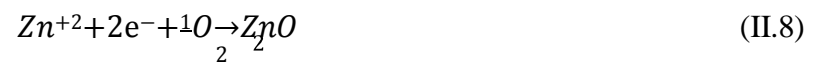
Les états 2p de l'oxygène forment la zone de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction [19].

Le tableau II.4 regroupe quelques propriétés électriques de ZnO.

**Tableau II.4.** Propriétés électriques de ZnO [20].

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 4.2k (eV)	3.4
Largeur de la bande interdite à 300k (eV)	$3.34 \pm 0.02$
Type de conductivité	n
Conductivité électrique ( $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ )	$10^{-6} - 10^2$
Densité de porteurs de charges ( $\text{cm}^{-3}$ )	$10^{15} - 10^{21}$
Densité d'états dans BC ( $\text{cm}^{-3}$ )	$3.71 \cdot 10^{18}$
Densité d'états dans BV ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1.16 \cdot 10^{19}$
Mobilité des électrons ( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )	0.2-200
Mobilité des trous ( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )	5-50
Masse effective des électrons	$0.28 m_0$
Masse effective des trous	$0.60 m_0$
Vitesse thermique des électrons ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$2.2 \cdot 10^7$
Vitesse thermique des trous ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1.5 \cdot 10^7$

La grande conductivité des couches d'oxydes non dopé est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou à des défauts dans la structure). Cette déviation peut être due aux lacunes d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle [19]. La réaction de formation de ZnO stœchiométrique est [19,21] :



Les couches d'oxyde de zinc déposées par spray pyrolyse ont une conductivité électrique de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^2$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup> et qui augmente lorsque l'épaisseur augmente. Ceci entraîne une augmentation de la concentration des porteurs de charge [22,23]. La diffusion de ces porteurs est, principalement, due à trois facteurs qui sont la présence d'impuretés ionisées ou neutres, la présence de joints de grains dans le matériau et la présence de phonons optiques ou acoustiques [19]. ZnO est un semi-conducteur de type n mais, récemment, des chercheurs ont réussi à obtenir une conductivité de type p [19,24]. Les mécanismes de dopage sont soit substitutionnels soit interstitiels. Le type de dopant utilisé peut appartenir aux groupes III ou IV du tableau périodique des éléments, des électrons externes sont utilisés pour la liaison ionique avec les atomes d'oxygène, et les électrons sont cédés à la bande de conduction. Des éléments appartenant au groupe VII du tableau périodique des éléments, tel que le fluor (F), peuvent également servir de dopants. Dans ce cas, les atomes dopants remplacent les atomes d'oxygène du réseau atomique de ZnO [19].

Beaucoup d'études ont été menées sur le cristal de ZnO et sur ses méthodes de fabrication [25]. En général, les divers procédés de dépôt de couches minces en phase vapeur donnent plutôt des couches polycristallines, c'est-à-dire des couches composées de grains orientés selon diverses directions cristallographiques. Cet aspect est très important, en particulier pour la compréhension du comportement de la mobilité des porteurs de charge ( $\mu$ ), qui sont des électrons dans le cas de ZnO. [25].

En effet, plus  $\mu$  est grand, plus la conductivité (mobilité) est influencée par le phénomène de diffusion des porteurs de charges libres dans le matériau. Plus ce phénomène est important, plus  $\mu$  est basse. La diffusion des porteurs de charge est due principalement à trois facteurs [19] :

**i) La présence d'impuretés ionisées ou neutres** (comme les atomes de bore ou de zinc interstitiels) : L'étude de l'importance de cette diffusion en fonction des différents types d'impuretés est très complexe et sujette à beaucoup de discussions et théories.

ii) **La présence de joints de grains dans le matériau** (cas des matériaux polycristallins) : Les joints de grains représentent des barrières de potentiel que les électrons doivent traverser. Plus il y a de joints de grains, plus les électrons sont ralentis, et donc plus leur mobilité est réduite.

iii) **La présence de phonons optiques ou acoustiques** : les diverses vibrations du réseau atomique peuvent provoquer la diffusion des électrons et donc diminuer leur mobilité. Toutefois, les propriétés de transport des couches minces de ZnO non dopé sont instables, particulièrement, à hautes températures, mais cet inconvénient est éliminé grâce au dopage qui augmente la conductivité électrique [26].

## B. L'oxyde de Nickel

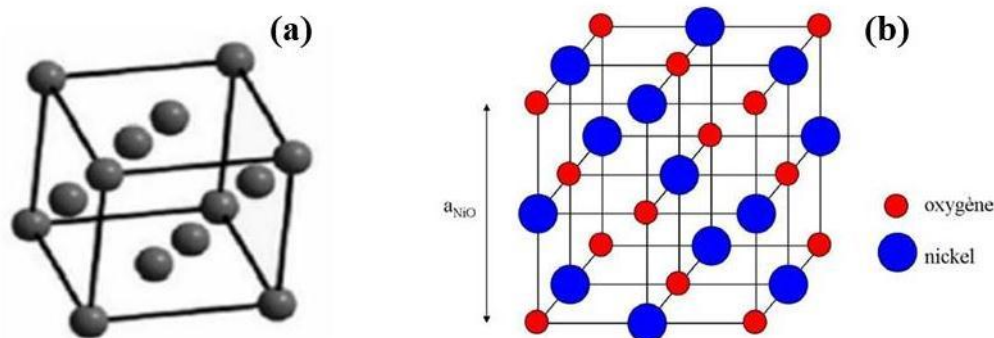
L'oxyde de nickel est un composé chimique de formule NiO, il existe dans la nature sous forme d'octaèdres. Cet oxyde se présente généralement sous la forme d'une poudre grise verdâtre suivant le mode de préparation, plus ou moins dense et plus ou moins noire (figure II.5) [31].



*Fig.II.4.* Poudre d'oxyde de nickel [31].

### B.1. Propriétés structurales de NiO

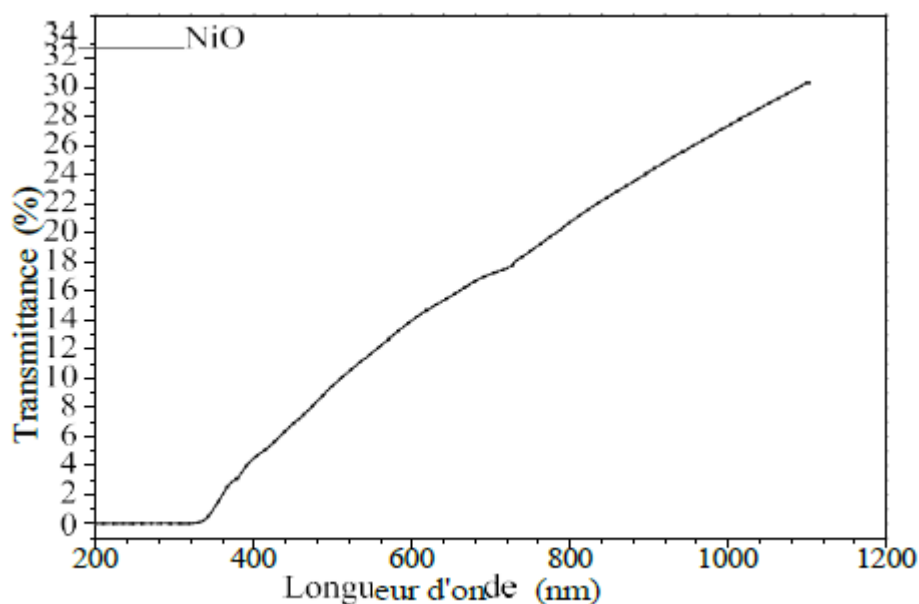
L'oxyde de nickel cristallise dans une structure cubique à faces centrées (CFC) de type NaCl (Rock-Salt) [32]. Puisque le nickel et l'oxygène sont divalents ( $\text{Ni}^{+2}, \text{O}^{-2}$ ), la cellule contient 8 atomes (4 atomes de nickel et 4 atomes d'oxygène), où les ions oxygène ( $\text{O}^{-2}$ ) sont situés au sommet du cube en plus des centres des faces, et les ions ( $\text{Ni}^{+2}$ ) sont au milieu des côtés du cube, où ( $\text{O}^{-2}$ ) forme une cellule cubique à faces centrées (CFC) et les ions ( $\text{Ni}^{+2}$ ) représentent le plus proche voisin (figure II.5). Le rayon ionique du nickel et de l'oxygène est estimé à :  $R_{\text{Ni}^{+2}} = 0.72 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{O}^{-2}} = 0.40 \text{ \AA}$  [33].



*Fig.II.5.* La structure cristalline de;(a):nickel et(b):de l'oxyde de nickel [33,34].

## B.2. Propriétés optiques de NiO

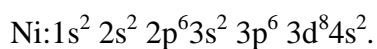
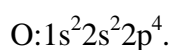
L'oxyde de nickel (NiO) est un matériau transparent dans le visible avec un grand gap direct ( $>3.5$  eV) dans la gamme de l'ultraviolet (figure II.6). La transmittance est variée entre 40 % et 80 %, et l'indice de réfraction est de l'ordre de 2.33 [32].



*Fig.II.6.* Spectre de transmittance pour une couche mince de NiO.

## B.3. Propriétés électriques de NiO

Le NiO est un semi-conducteur du groupe  $A^{VI}B^{VIII}$ . Les configurations électroniques des atomes d'oxygène et de nickel sont les suivantes :



Les états 2p de l'oxygène forment la zone de valence et les états 4s du nickel constituent la zone de conduction. Le tableau II.5 regroupe quelques propriétés électriques de l'oxyde de

nickel [35,36].

**Tableau II.5.** Propriétés électriques d'oxyde de nickel [36].

Type de conductivité	p
Conductivité électrique ( $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ )	$10^{-6}$ - $10^{-1}$
Coefficient de Hall ( $\text{cm}^3/\text{C}$ )	5-120
Densité de porteurs de charges ( $\text{cm}^{-3}$ )	$10^{17}$ - $10^{18}$
Mobilité ( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )	0.1-7.6

#### B.4. Propriétés physico-chimiques de NiO

Le tableau II.6 regroupe quelques propriétés physico-chimiques d'oxyde de nickel.

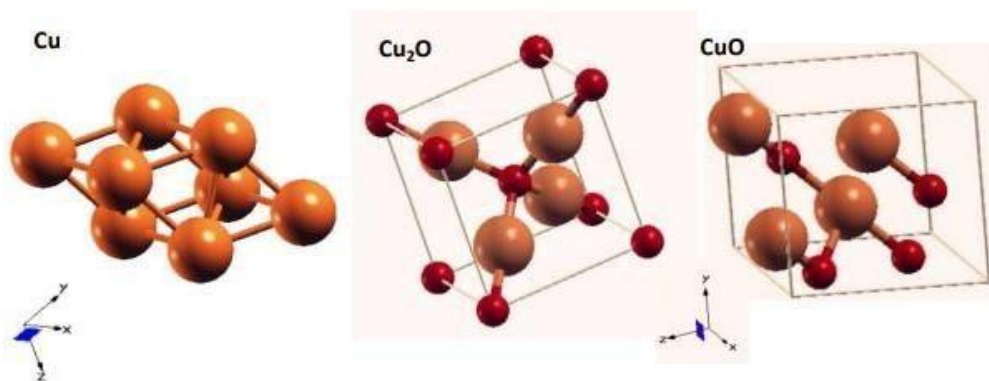
**Tableau II.6.** Propriétés physico-chimiques d'oxyde de nickel [37].

Nom minéral	Oxyde de nickel
La masse molaire (g/mol)	74.69
L'apparence	poudre cristalline
La couleur	noir ou vert
Densité ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	6.67
Point de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	1984
Solubilité dans l'eau	a trouvé une solubilité dans l'eau
La structure cristalline	Cubique à face centrée
Les constantes du réseau ( $\text{Å}$ )	$a=b=c=4.1769$

## C-L'oxyde de Cuivre

### B.5. Propriétés structurales de CuO

Le cuivre présente une structure cubique à face centrée, son groupe spatial est (Fm-3m). Pour sa part, le  $\text{Cu}_2\text{O}$  cristallise dans un réseau de Bravais cubique, son groupe spatial est (Pn3m), sa maille élémentaire contient six atomes (figure II.7), les quatre atomes de cuivre sont disposés dans le centre du réseau cubique (boules dorées), les deux atomes d'oxygène sont sur des sites tétraédriques formant un sous-réseau cubique centré (boules rouges). En conséquence, les atomes d'oxygène sont en coordination d'ordre quatre avec les atomes de cuivre les plus proches et les atomes de cuivre sont linéairement coordonnés avec les deux atomes d'oxygène qui sont les plus proches voisins. Par contre, le CuO présente une structure cristalline monoclinique, son groupe spatial est (C2/c), chaque atome de cuivre est coordonné d'ordre quatre avec l'oxygène. La figure II.7 représente la structure cristallographique de Cu,  $\text{Cu}_2\text{O}$  et de CuO [38].



*Fig.II.7.* Structure cristallographique de Cu et  $\text{Cu}_2\text{O}$ , et CuO [38].

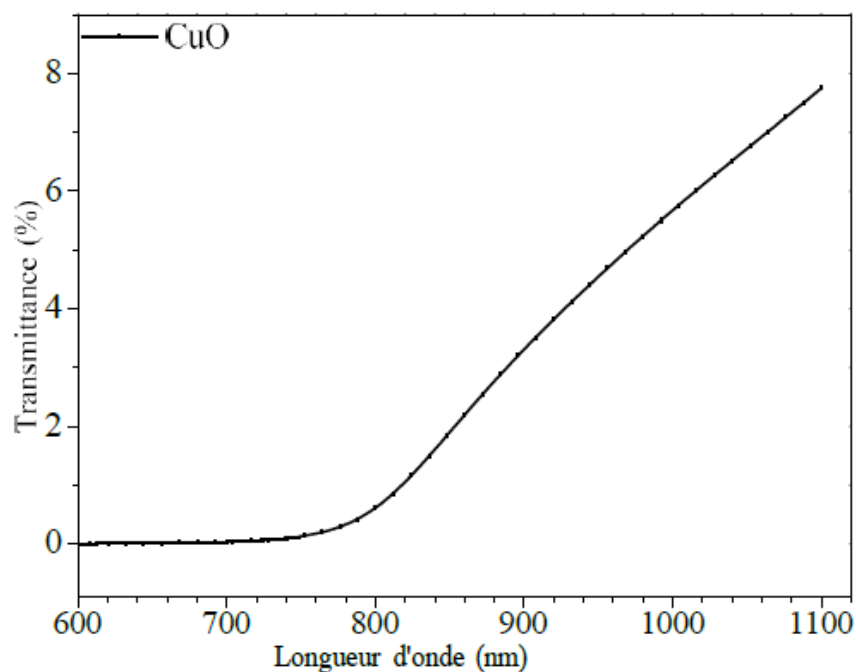
Le Tableau II.7 résume les principales caractéristiques cristallographiques d'oxyde de cuivre [38].

**Tableau II.7.** Les principales caractéristiques cristallographiques de CuO[38].

Matériaux	CuO
Structure	monoclinique
Groupe spatial	C2/c
Paramètres de maille	a=4.69 Å b =3.42 Å c=5.13 Å $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta=99.57^\circ$
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	6.51
Volume d'une cellule (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	81.12
Z	4
Longueur de la liaison Cu-O(Å)	1.96
séparation O-O(Å)	2.62
Séparation Cu-Cu(Å)	2.90

### B.6. Propriétés optiques de CuO

Les films minces de CuO ont une transparence qui varie de 0 à 80 %. Dans la figure II.9, les spectres de transmission de films minces de CuO déposés par la méthode spray pyrolyse [39].

**Fig. II.8.** Transmittance optique pour une couche mince de CuO[39].

L'oxyde de cuivre (CuO) est considéré comme un semi-conducteur de type «p» en raison de la présence de niveaux accepteurs attribuables aux lacunes de cuivre, il présente une bande interdite qui peut varier suivant le mode de préparation entre 1 eV et 2 eV [40]. Cependant, expérimentalement, la valeur exacte de la bande interdite et le caractère direct ou indirect de la transition de bande ne sont pas encore déterminés avec certitude. En outre, par calcul au moyen de la DFT, on trouve que le CuO possède un gap indirect entre les points,  $\Gamma$  (000) et  $C(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ . La figure II.9 présente la structure de bandes électronique et la densité des états de CuO.

L'indice de réfraction du CuO sous forme de couche mince et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui est comprise entre 1.90 et 3 selon la méthode de dépôt [41].

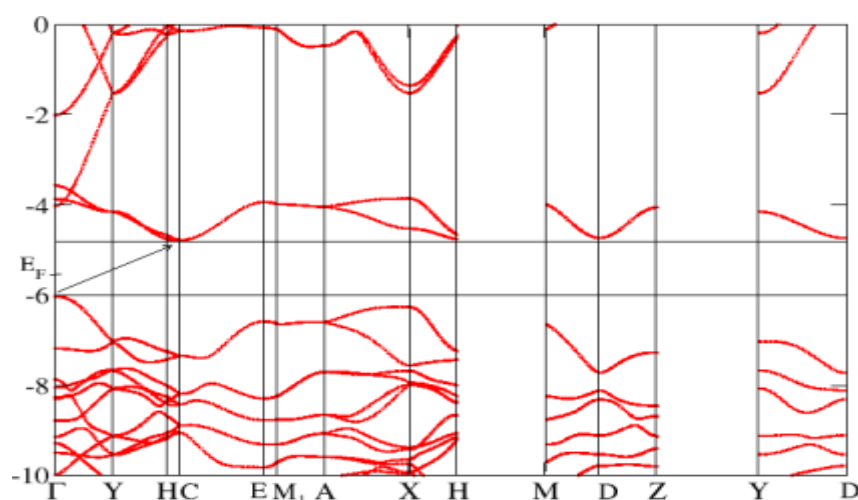


Fig.II.9. Structure de bande électronique de couches minces de CuO [42].

### B.7. Propriétés électriques de CuO

L'oxyde de cuivre (CuO) est un semi-conducteur à bande interdite directe, la figure II.9 présente la structure électronique de CuO. Le calcul utilisant la théorie de la fonction de densité (DFT). L'approximation de la densité localisée a trouvé des valeurs de bande interdite de 1.251 eV, ce qui est en accord avec les mesures expérimentales trouvés par plusieurs auteurs [42].

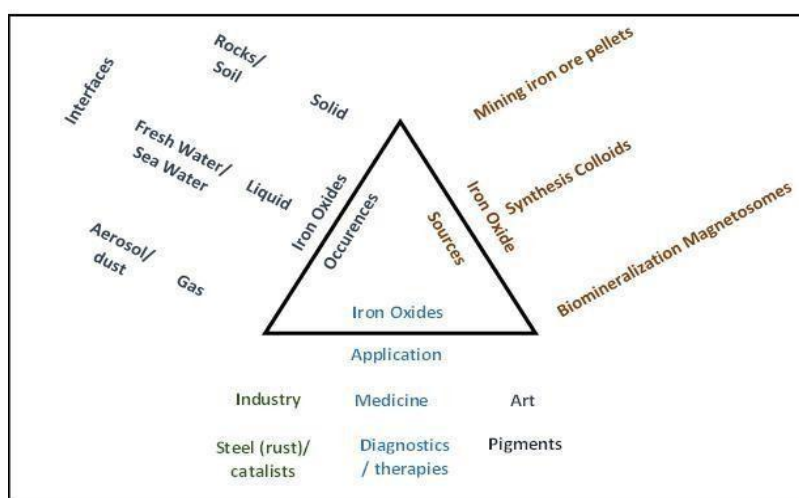
### B.8. Les applications de CuO

CuO est un matériau prometteur pour diverses applications en raison de l'abondance de ses composants naturels, production à faible coût, bonne stabilité thermique et électrochimique. Cette propriété combinée permet aux films minces de CuO d'être un candidat sérieux pour plusieurs applications à savoir : supraconducteurs de haute température [8-10], cellules solaires [8,9], capteurs de gaz [11], supports de stockage magnétiques [12], varistances [15] et catalyse [16], l'activité antimicrobienne [36], et cellule photoélectrochimique [43].

## C. L'oxyde de fer

### C.1. Généralités sur les oxydes de fer

Les oxydes de fer sont des composés naturels courants et peuvent également être facilement synthétisés en laboratoire, et largement utilisés dans une variété d'applications (figure II.10). Les oxydes de fer sont présents dans toutes sortes d'environnements liquides, solides et gazeux. Selon le type d'utilisation, plusieurs sources d'oxydes de fer existent. Les applications vont de la production d'acier à la médecine et aux beaux-arts [44].



**Fig.II.10.** Schéma des occurrences, sources et applications de l'oxyde de fer [44].

Il existe 16 oxydes de fer, y compris les oxydes, les hydroxydes et les oxydes-hydroxydes. Ces minéraux sont le résultat de réactions aqueuses dans diverses conditions redox et pH. Ils ont la composition de base de Fe, O et/ou OH, mais diffèrent par la valence du fer et la structure cristalline globale (Tableau II.8 et figure II.11) [43].

Tableau II.8. Différents oxydes de fer connus [45].

Composés de fer	Oxyde de fer	Oxyhydroxydes de fer	Hydroxydes de fer
Fe(II)	Wüstite: FeO		Whiterust: Fe(OH) <sub>2</sub>
Fe(II)-Fe(III)	Magnetite: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Greenrusts–Fougèrite [Fe <sub>2</sub> +4Fe <sub>3</sub> +2(OH) <sub>12</sub> ] [CO <sub>3</sub> ].3H <sub>2</sub> O	
Fe(III)	Hematite: α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Maghemite: γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> β-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> δ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ε-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Goethite: α-FeOOH Akaganéite: β-FeOOH Lepidocrocite: γ-FeOOH Feroxyhyte: δ-FeOOH Ferrihydrite: 5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O Schwertmannite; Fe <sub>8</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ).nH <sub>2</sub> O	Bernalite: Fe(OH) <sub>3</sub>



Fig.II.11. Les différents oxydes de fer [46,47].

### C.2. L'hématite (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Le premier oxyde de fer découvert dans le sol est l'hématite, qui est très stable dans les conditions atmosphériques et considérée comme la forme finale de nombreuses transformations d'autres types d'oxydes de fer [48].

De nombreux processus peuvent également synthétiser l'hématite; les plus utilisés sont:

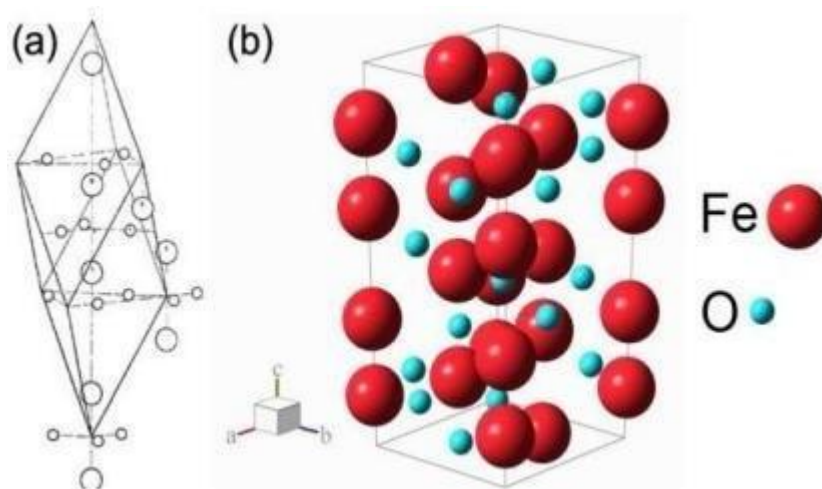
1. La décomposition thermique d'un hydroxyde de fer (FeOOH) ou d'un sel de fer à une température comprise entre 500 et 600 °C.

2. Hydrolyse forcée d'une solution d'un sel de fer III tel que  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ , ou  $\text{FeCl}_3$  en milieu acide (pH 1-2) ou à une température supérieure à  $100\text{ }^\circ\text{C}$  [48].

### C.2.1. Structure cristallographique de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

La structure de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , figure II.12, déterminée par Pauling et Hendricks en 1925, est isostructural avec corindon,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [50]. Le groupe spatial est  $R3c$  (symétrie rhomboédrique) avec des paramètres de réseau donnés par les formules suivantes [51] :

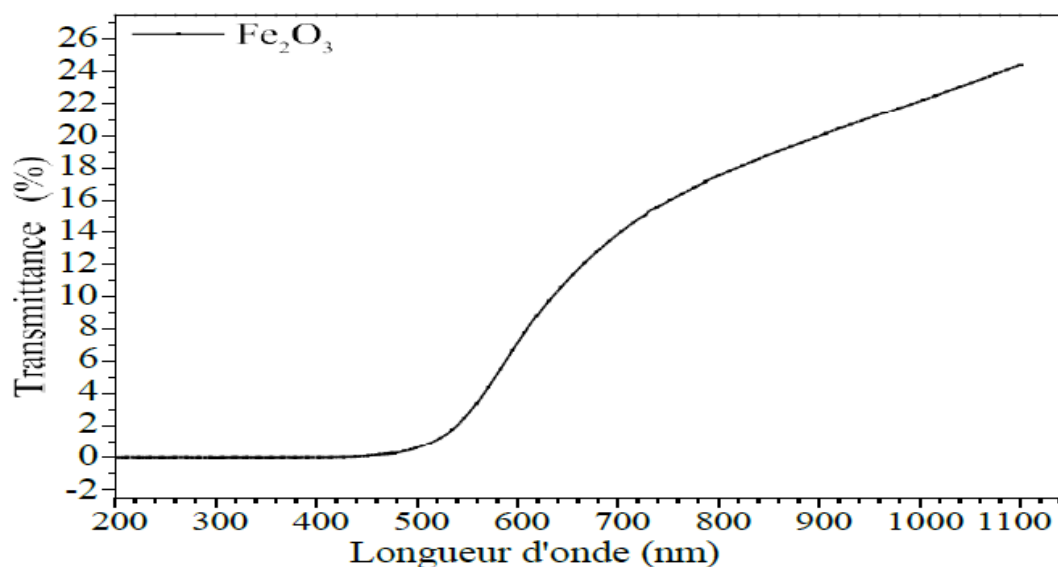
$$a=b=5.0346\text{\AA}, c=13.752\text{\AA}$$



*Fig.II.12.* Structures cristallines de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [50].

### C.2.2. Propriétés optiques de l' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

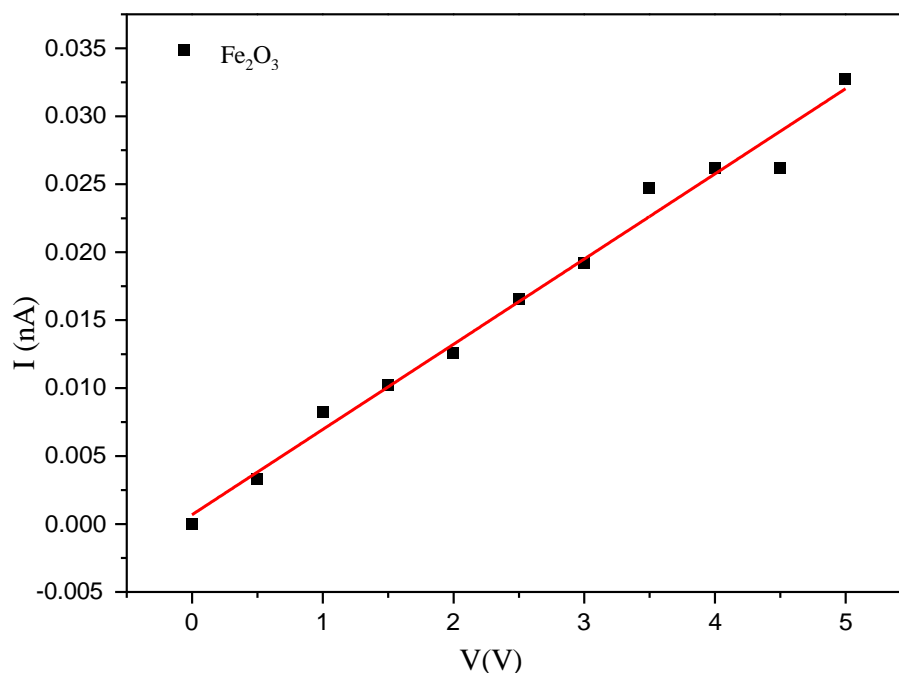
L'hématite,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , est un semi-conducteur de type n avec une bande interdite étroite d'environ  $2.0\text{--}2.2\text{ eV}$  [51]. De plus, l'hématite absorbe la lumière jusqu'à  $600\text{ nm}$  et collecte jusqu'à  $40\%$  de l'énergie solaire (figure II.13).



*Fig.II.13.* Transmittance optique pour une couche mince de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [51].

### C.2.3. Propriétés électriques de l' $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$

La conductivité électrique du matériau  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est très mauvaise sans présence des impuretés. On pense que cela est le résultat des très faibles mobilités des porteurs de charge, qui nécessite une activation thermique pour sauter entre les sites du réseau [52]. La conductivité dans l'hématite est hautement anisotrope, observée expérimentalement [53,54] et confirmée théoriquement [55,56].



*Fig.II.14.* Caractéristique  $I=f(V)$ , pour une couche mince de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### C.3. La magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

La magnétite est un minéral naturel de formule chimique  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est l'un des matériaux magnétiques le plus anciennement connu. La structure spinelle à laquelle elle appartient a été établie pour la première fois par W. H. Bragg [57] et S. Nishikawa [58] par diffraction des rayons X. Ces conclusions ont été largement confirmées par des études de diffraction des neutrons : Shull et al [18] ont montré qu'il était un spinelle inverse.

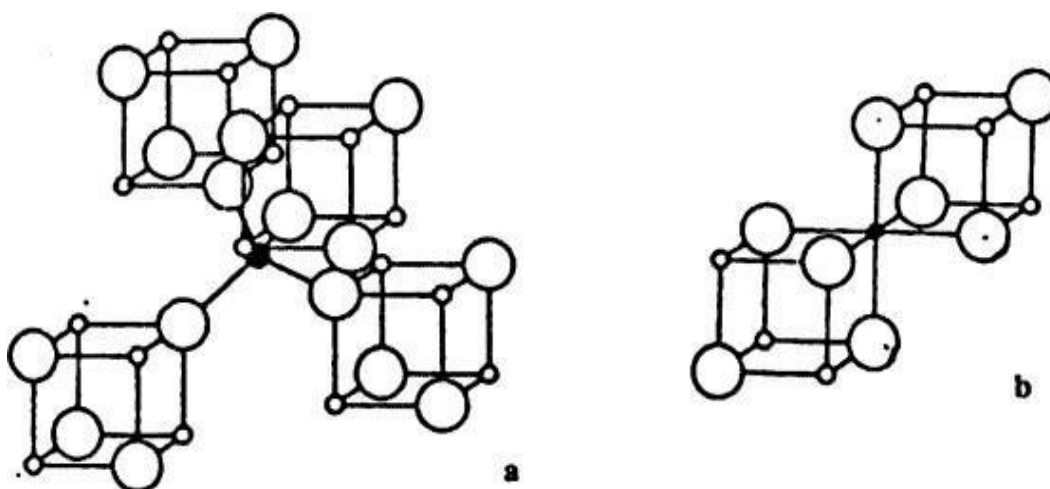
La formule chimique générale des ferrites de structure spinelle est  $\text{Me}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , où  $\text{Me}^{\text{II}}$  désigne un ion métallique bivalent. Dans le cas de la magnétite, cet ion bivalent est un ion de l'un des éléments de transition.

### C.3.1. Propriétés structurales de $\text{Fe}_3\text{O}_4$

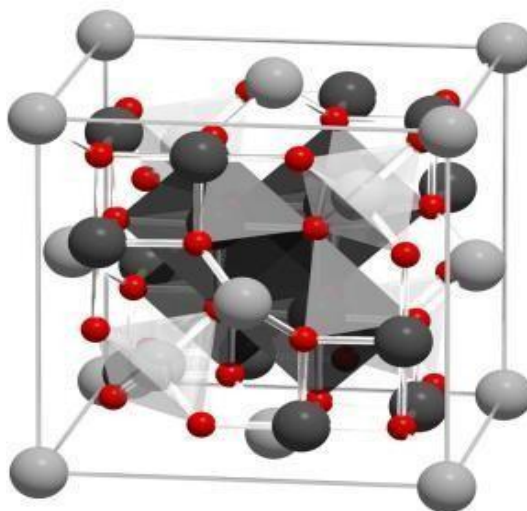
La maille du spinelle  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est cubique [19] et contient huit groupements atomiques. Dans cette structure, les ions oxygène, plus gros que les ions métalliques, forment sensiblement un empilement cubique à faces centrées (CFC). Ce réseau possède deux sortes de sites interstitiels (figure II.15) :

- Des sites tétraédriques (ou sites A) entourés de quatre atomes d'oxygène.
- Des sites octaédriques (ou sites B) entourés de six atomes d'oxygène.

La maille primitive cubique du réseau spinelle contient 64 sites tétraédriques dont 8 seulement sont occupés par des ions métalliques, et 32 sites octaédriques dont 16 seulement sont occupés (figure II.16). La formule ionique de la magnétite s'écrira donc :  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$  [19].



**Fig.II.15.** Représentation des interstices définis par l'empilement des ions oxygène;  
**a)** Interstices tétraédriques (en noir) définis par quatre ions oxygène et  
**b)** interstices octaédriques (en noir) définis par six ions oxygène [19].



**Fig.II.16.** Structures cristallines de Magnetite [49].

#### C.4. Relation entre les différentes phases d'oxyde de fer

Dans certaines conditions, il existe des possibilités de transformation de phase entre les trois oxydes de fer, hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) et maghémite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

##### C.4.1. Transformation de phase: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La transformation de la magnétite en maghémite est obtenue généralement par chauffage de la magnétite sous atmosphère d'oxygène et la réaction est irréversible [18]. La différence essentielle entre ces deux composés est la présence d'ions ferreux (Fe<sup>2+</sup>) présents dans Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, absents dans  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La fixation de l'oxygène en surface de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> entraîne la migration des atomes de Fe<sup>2+</sup> de l'intérieur vers la surface où ils s'oxydent en ions ferriques Fe<sup>3+</sup>. Ce départ occasionne la création de lacunes cationiques au sein du matériau sans changer sa structure. La phase  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est alors obtenue lorsque tous les ions bivalents Fe<sup>2+</sup> sont oxydés. C'est un composé ferrimagnétique lacunaire de structure spinelle. Le composé  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a fait l'objet de nombreuses recherches. Les premiers auteurs qui se sont intéressés à cette structure sont Verwey [59] et Hågg [60]. Ils ont montré, par diffraction des rayons X, que ce composé avait la même structure qu'un spinelle inverse (comme la magnétite) et que les lacunes étaient distribuées uniformément dans les sites octaédriques et tétraédriques cationiques. Pourtant, l'examen approfondi des diagrammes de Debye-Sherrer par Collongues [61] et Sinha [62] a mis en évidence des différences assez sensibles entre  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la magnétite :

La raie 222 a presque complètement disparu dans  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et des raies nouvelles apparaissent. Ces raies ont été attribuées à une répartition régulière des lacunes. La question fondamentale est donc de savoir où se localisent les lacunes.

Ce point est controversé : les auteurs se rangent en trois camps, ceux qui considèrent les lacunes comme purement octaédriques, ceux qui admettent une partie en sites tétraédriques et ceux qui admettent une distribution statistique des lacunes. La phase  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est obtenue entre 240° et 540°C [63].

##### C.4.2. Transformation de phase: $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La phase  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est transformée irréversiblement par chauffage au-dessus de 540 °C en hématite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Chaudron et Huggett [64] ont montré, par analyse thermomagnétique et par analyse thermique différentielle, que la transformation a lieu dans une zone de température qui dépend du mode de préparation de l'oxyde. La cinétique de la réaction, étudiée par P. Ivanov et al [65], est liée à la morphologie de la poudre de départ et aux conditions opératoires (vitesses de chauffage, atmosphère, ...). Cette transformation de phase par traitement

thermique est irréversible. Bernai et al [66] l'ont étudié par la technique de diffraction des rayons X. Kachi et al [67] ont suivi la transformation au microscope électronique à transmission (MET) et par diffraction électronique. La transformation inverse de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  n'a jamais été observée jusqu'à maintenant, puisque la phase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est métastable.

#### C.4.3. Transformation de la phase: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en $\text{Fe}_3\text{O}_4$

La magnétite peut s'obtenir, plus ou moins pure, dans des états de cristallisation différents. Nous parlerons uniquement de la méthode céramique classique. La magnétite est obtenue par chauffage (1300 °C) de l'hématite sous atmosphère neutre généralement d'azote et la transformation est irréversible. La poudre de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est comprimée sous pression à la forme désirée puis frittée à haute température. La température et la durée du traitement thermique sont choisies en fonction de la composition (stœchiométrie) et des propriétés recherchées. En général, les températures de frittage sont comprises entre 1250 °C et 1400 °C, et sont maintenues de plusieurs heures à plusieurs jours. Avant le matriçage, l'oxyde de fer de départ peut être soumis à un préfrittage, qui est suivi d'un nouveau broyage. Le matériau fini  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est une céramique dure et cassante, qui ne peut s'usiner que par les techniques d'usinage des céramiques (outils diamantés, ...) [64]

#### C.5. Les applications de l'oxyde de fer

Les couches minces d'oxyde de fer peuvent être utilisées dans plusieurs domaines. Il peut être employé comme [64] :

1. Capteurs de gaz en raison de sa grande sensibilité aux gaz inflammables, sa rapidité de réponse et sa stabilité à long terme.
2. Cellule solaire photoélectrochimique pour la conversion de l'énergie solaire en raison de sa bande interdite optique ( $E_g = 1.9$  eV), des coefficients d'absorption ( $\alpha = 10^5$  cm<sup>-1</sup>) pour  $\lambda \geq 600$  nm et sa possibilité de présenter les deux types de conductivité en utilisant un élément dopant approprié.
3. Électrode négative dans les batteries rechargeables en raison de sa capacité théorique élevée et sa non toxicité, sa sécurité et son faible coût.
4. Matériau électrochromique pour les appareils Windows intelligents en raison de ses nombreux états de valence qui pourraient être facilement modifiés par cyclage potentiel dans la cellule électrochimique et son excellente capacité à insérer/extraire de grandes densités de charge de petits ions comme  $\text{H}^+$  et  $\text{Li}^+$ , en raison de sa structure poreuse.

**Références chapitre II**

- [1] K. L. Chopra, S. Major, D. K. Panday, Transparent conductors—A status review, *Thin solid films* 102 (1983) 1-46 .
- [2] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse doctorat, Université Blaise Pascal-France, (2004).
- [3] A. Hafdallah, Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray Ultrasonique, Thèse de magister, Université Frères Mentouri-Constantine, (2007).
- [4] J. Kane, H.P. Schweizer and W. Kernm, Chemical vapor deposition of transparent electricallyconducting layers of indium oxide doped with tin, *Thin solid films* 89 (1975) 155-163.
- [5] B. Lilia, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique, Thèse de magister, Université FrèresMentouri-Constantine, (2006).
- [6] N.Attaf, Etudeénergétique d'unedécharge luminescenteutiliséedans ledépôt decouches minces de a-Si : H, Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine (2003).
- [7] H. J. Michel, H. Leiste, K. D. Schiei-baiim, J. Halbritler., Adsorbates and their effects on gas sensing properties of sputtered SnO<sub>2</sub> films, *Appl. Surf. Sci.* 126 (1998) 57-64.
- [8] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon, *Thin Solid Films* 426 (2003) 68-77.
- [9] Z. Sofiani, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nano particules en couches minces à base de ZnO, Thèse de doctorat, Université d'Angers-France (2007).
- [10] V.K. Kaushik, T. Ganguli, R. Kumar, C. Mukherjee, P.K. Sen, Growth and characterization of ZnO and Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O thin films by aerosol assisted chemical vapor deposition technique, *Thin Solid Films* 520(2012) 3505-3509.
- [11] S. Faÿ, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, Thèse de doctorat, École polytechnique fédérale de Lausanne- Suisse (2003).
- [12] S. Roy, S. Basu, improved zinc oxide film for gas sensor applications, *Bull.Mater. Sci.* 25 (2002) 513-515.

- [13] V. Srikant, D.R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 5447-5451.
- [14] J.T. Chen, J. Wang, R.F. Zhuo, D. Yan, J.J. Feng, F. Zhang, P.X. Yan, The effect of Al doping on the morphology and optical property of ZnO nanostructures prepared by hydrothermal process, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 3959-3964.
- [15] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, Optical properties of ZnO thin films: ion layer gas reaction compared to sputter deposition, *App. Phys. Lett.* 80 (2002) 3518-3520.
- [16] B. Lin, Z.Fu, Y.Jia, Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates, *App. Phys. Lett.* 79 (2001) 943-945.
- [17] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 2104-2111.
- [18] S. Benhamida, Caractérisation des couches minces d'oxyde de nickel (NiO) élaborée par spray pyrolyse, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra (2018).
- [19] L. Herissi, Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semiconductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt, Mémoire de magister, Université Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi (2008).
- [20] T. P. Rao, M. C.S. Kumar, A. Safarulla, V. Ganesan, S.R. Barman, C. Sanjeeviraja, Physical properties of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures using spray pyrolysis, *Phys. B* 405 (2010) 2226-2231.
- [21] C.H.Lee, L. Y.Lin, Characteristics of spray pyrolytic ZnO thin films, *Appl. Surf.Sci.* 92 (1996) 163-166.
- [22] A.Mosbah, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine (2009).
- [23] L. Herissi, L. Hadjeris, N. Attaf, M. S. Aida, A. Hafdallah, W. Daranfad, Réalisation et étude de couches minces de ZnO transparentes et conductrices, *Alger.J. Adv.Mater.* 4 (2008) 415-418.
- [24] T.Aoki, Y.Hatanaka, D.C. Look, ZnO diode fabricated by excimer-laser doping, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 3257-3258.
- [25] M.A. Lucio-López, A. Maldonado, R. Castanedo-Pérez, G. Torres-Delgado, M. de la L. Olvera, Thickness dependence of ZnO: In thin films doped with different indium compounds and deposited by chemical spray, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 2362-2376.

- [26] W. Doerffler, K. Hauffe, Heterogeneous photocatalysis. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces. *J Catal.* 3 (1964) 156-170.
- [27] O.S. Dabar, Etude des processus de corrosion du nickel par dynamique moléculaire avec un potentiel réactif ReaxFF, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne-France (2012).
- [28] F. Chiesa, M. Rigaud, La réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 49 (1971) 617-620.
- [29] W. Nolting, L. Haunert, G. Borstel, Temperature-dependent electronic structure and magnetic behavior of Mott insulators, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 4426-4445.
- [30] S. Le Pévédic, Etude de la formation et de l'oxydation de couches minces d'alliages Al-Ni après dépôt d'Al sur un monocristal de Ni(111), Thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie - France (2007).
- [31] R. Barir, Caractérisation spectroscopique des couches minces d'oxyde de Nickel (NiO) élaborées par spray, Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah-Orghla (2018).
- [32] A.A. Ogwu, E. Bouquerel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossan, F. Placido, An investigation of the surface energy and optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering, *Acta Materialia* 53 (2005) 5151-5159.
- [33] E.M. Alkoy, P.J. Kelly, The structure and properties of copper oxide and copper aluminium oxide coatings prepared by pulsed magnetron sputtering of powder targets, *Vacuum* 79 (2005) 221-230.
- [34] A. Bejaoui, Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO) : Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz, thèse de doctorat, université d'Aix Marseille-France (2013).
- [39] J. Ighalo, P. Sagboye, G. Umenweke, O. Ajala, F. Omoarukhe, C. Adeyanju, S. Ogunniyi, A. Adeniyi, CuO nanoparticles (CuO NPs) for water treatment: A review of recent advances, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 15(2021)100443.
- [40] P.K. Ooi, S.S. Ng, M.J. Abdullah, H. Abu Hassan, Z. Hassan, Effects of oxygen percentage on the growth of copper oxide thin films by reactive radio frequency sputtering, *Materials Chemistry and Physics* 140 (2013) 243-248.
- [41] W. Shockley, H. J. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 510-519.
- [42] Z. Zang, A. Nakamura, J. Temmyo, Nitrogen doping in cuprous oxide films synthesized by radical oxidation at low temperature, *Materials Letters*, 92(2013)188-191.

- [43] B. Balamurugan, B.R. Mehta, Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation, *Thin solid films* 396 (2001) 90-96.
- [44] L. Chao, Y. Xia, B. Li, G. Xing, Y. Chen, Room-temperature molten salt for facile fabrication of efficient and stable perovskite solar cells in ambient air, *Chem.* 5 (2019)995-1006.
- [45] N. Serin, T. Serin, S. Horzum, Y. Celik, Annealing effects on the properties of copper oxide thin films prepared by chemical deposition, *Semicond. Sci. Technol.* 20(2005) 398- 401.
- [46] E.H.Nicollian,J.RBrews, MOS (Metal Oxide Semiconductor), *PhysicsandTechnology*. Wiley, New York(1982).
- [47] M.N.A.K. Alghurabi, R.S. Mahmood, E.T. Salim, S.F.H. Alhasan, F.G. Khalid, Structure, optical, and morphological investigations of nano copper oxide prepared using RPLD at different laser wavelength effects, *Materials Today : Proceedings* 42 (2021) 2497-2501.
- [48] J. Wu, In Situ nanoparticle focusing within microfluidics, *Microfluidic devices in nanotechnology* Chap. 8 (2010) 295-316.
- [49]S. Saleem , M.N. Ashiq, S. Manzoor, U. Ali, R. Liaqat, A. Algahtani, S. Mujtaba, V. Tirth, A.M. Alsuhaibani, M.S. Refat, A. Ali, M. Aslam, A. Zaman,Analysis and characterization of opto-electronic properties of iron oxide ( $Fe_2O_3$ ) withtransition metals(Co, Ni) for the use in the photodetector application, *Journal of Materials Research andTechnology*25(2023) 6150-6166.
- [50] U. Schwertmann, R. M. Cornell, *Iron oxides in the laboratory*, Second Edition, WILEY-VCH, 2000.
- [51] A. Ali,H. Z.,M. Zia,I. ul Haq,A.Phull,J.Ali,Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles,*Nanotechnology, Science and Applications* 9(2016)49-67.
- [52] J.M.Bigham, R.W.Fitzpatrick, *Iron Oxides*, Chapter10, *Soil Mineral ogy with Environmental Applications*. SSSA Book Series No.7, (2002).
- [53] DuTrémolet De La cheisserie E, *Magneto striction-theory and applications of magneto elasticity*, Les Ulis (France): EDP Sciences, 2000.
- [54] R.M.Cornell,Udo Schwertmann. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. John Wiley & Sons, 2003.
- [55] L. Pauling, S. B. Hendricks, The crystal structures of hematite and corundum, *Journal of*

the American Chemical Society 47 (1925) 781-790.

[56] Y. Cudennec, A. Lecerf, Topotactic transformations of goethite and lepidocrocite into hematite and maghemite, *Solid State Sciences* 7 (2005) 520-529.

[57] M.A. Blesa, E. Matijević, Phase transformations of iron oxides, oxohydroxides, and hydrous oxides in aqueous media, *Advances in Colloid and Interface Science* 29 (1989) 173-221.

[58] M. Mishra, D.-M. Chun,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a Photocatalytic material: A Review, *Applied Catalysis A : General* 498 (2015) 126-141.

[59] Y R. K. Mishra, G. Thomas, Structural phase transition in the spinel MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Acta Cryst. A* 33 (1977) 678-679.

[60] S. Nishikawa, Structure of some crystals of spinel group, *Proc. Tokio Math. Phys. Soc.* 8 (1915) 199-209.

[61] A. Aharoni, E. H. Frei, M. J. Schieber, Superparamagnetism and exchange anisotropy in microparticles of magnetite embedded in an inert carbonaceous matrix, *J. Phys. Chem. Solids* 23 (1962) 545-554.

[62] E.J.W. Verwey, The Structure of the electrolytical oxide layer on aluminium, *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials* 91 (1935) 1-6.

[63] J. H. Forsberg, Complexes of lanthani de (III) ions with nitrogen donor ligands, *Coordination Chemistry Reviews* 10 (1973) 195-226.

[64] H. Lehnert, H. Boysen, J. Schneider, F. Frey, D. H.P. Radaelli, H. Ehrenberg, A powder diffraction study of the phase transition in La AlO<sub>3</sub>, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 215 (2000) 536-541.

[65] R. Veda, K. Hasegawa, Fulde–Ferrell–Larkin–Ovchinnikov State in Heavy Fermion Superconductors, *J. Phys. Soc. Japan* 17 (1962) .

[66] J. G. Koenigsberger, Natural residual magnetism of eruptive rocks, *Terrestrial Magnetism and Atmospheric Electricity* 43 (1938) 119-130.

[67] A.I. Liechtenstein, M.I. Katsnelson, V.P. Antropov, V.A. Gubanov, Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 67 (1987) 65-74.

# **Chapitre III**

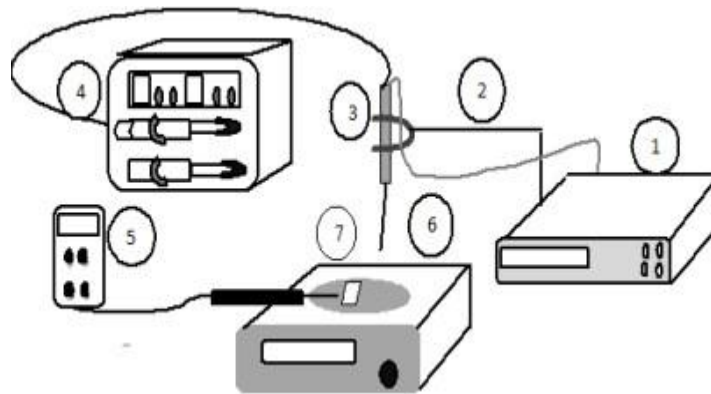
**Méthodes de synthèse et  
techniques de caractérisation**

Dans ce chapitre, nous présenterons les méthodes de synthèse des films minces, aussi les techniques de caractérisation structurales, morphologiques, optiques et électriques, finalement les mesures photocatalytiques

## A. Méthode de synthèse

### A.1. Le montage expérimental

La figure III.1 présente le montage expérimental utilisé pour l'élaboration des couches minces d'oxydes métalliques.



*Fig.III.1.* Montage expérimental du système de dépôt par spray pyrolyse ultrasonique

### A.2. Éléments du montage

1- Un générateur à ultrason d'une fréquence de 40 KHz (SONICS Vibra-cell), qui permet de transformer la solution au niveau de l'atomiseur en gouttelettes très fines de 40  $\mu\text{m}$  de diamètre.

2- Supports.

3- Unbec(VCX134 FSJ): placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

4- Pousse-seringue(Newtech5FDuo), alimente l'atomiseur avec la solution selon un débit réglable (jusqu'à x ml/min).

5- Thermocouple.

6- Une plaque chauffante (HP550-S)

7- : substrats en verre.

### A. 3. Paramètres de dépôt

Les conditions de dépôt ont une influence sur la cinétique de croissance, l'homogénéité ainsi que les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces, dans ce travail on utilise des conditions critiques bien déterminés depuis la littérature [1] ; Notre étude a été faite en utilisant les paramètres résumés dans le tableau III.1.

*Tableau III.1:* Les paramètres de dépôt

Température de Substrat (°C)	450
Molarité de la solution (mol/l)	0,1
Distances Bec-substrat (cm)	3
Débit de pulvérisation (ml / h)	60
Temps de dépôt (min)	50
Substrats utilisés	Verre de microscope
Nature de solvant	Eau distillée

### A.4. Préparation des substrats

On utilise des lames de verre de format (2.54 x 7.62) cm<sup>2</sup> et d'environ 1 mm d'épaisseur, le choix du verre est dû à la raison qu'il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films, il est adopté en raison de la bonne dilatation thermique qu'il présente ( $\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [2], la nature et l'état de la surface du substrat conditionnent la microstructure et la qualité du dépôt [3].

Avant de commencer il faut couper les lames de microscope avec un stylo à pointe de diamant, le nettoyage s'effectue dans un bain à ultrasons (figure III.2), selon les étapes suivantes :

-Rinçage des substrats à l'eau distillée pendant 5 min

-Nettoyage à l'éthanol pendant 5 min.

-Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.

-Nettoyage à l'acétone pendant 5 min.

-Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.

-Séchage du substrat à l'aide de papier Joseph.

Les substrats ne doivent pas être touchés avec les mains après ce traitement pour éviter toute contamination.



*Fig.III.2.* Les étapes de nettoyage des substrats

## A.5. Préparation des solutions de dépôt

### A.5.1. Précurseurs

-L'acétate de zinc dihydraté ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

-Chlorure de fer tétrahydraté ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

-Chlorure de nickel hexahydraté ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )

-Chlorure de cuivre dihydraté ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

### A.5.2. Méthode de préparation

Dans la première étape, 0,1 M de solutions ont été préparées séparément dans 100 ml d'eau distillée, puis chaque solution est agitée pendant 5 min à l'aide d'un bain à ultrasons.

La deuxième étape est la préparation des solutions de dopage, à chaque pourcentage de dopage correspond un volume bien précis de la solution dopante, par exemple pour le cas de ZnO:Ni (10 %) il faut ajouter un volume de 5 ml de la solution de chlorure de nickel hexahydraté à un volume de 45 ml de la solution de l'acétate de zinc dihydraté ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) pour obtenir à la fin 50 ml d'une solution de ZnO:Ni (10 %), et la même méthode pour les autres dopants et les autres pourcentages.

Dans la dernière étape la solution finale a été pulvérisée par ultrasons, à un débit de 60 ml/h, par une seringue, sur des substrats en verre de microscopie préchauffés et préalablement nettoyés.

### A. 6. Procédure de dépôt

Après la préparation des substrats, on réalise le dépôt. Le chauffage du substrat se fait graduellement jusqu'à ce que la température désirée soit atteinte. A la fin du dépôt, on arrête le chauffage et on attend le refroidissement des échantillons avant de les récupérer. Le mécanisme de spray pyrolyse ultrasonique consiste en général à la formation de gouttelettes, le transport de ces gouttelettes à une zone chauffée, évaporation du solvant et conversion thermique du soluté en nanoparticules finales. Le matériau est évaporé, il se contracte et simultanément augmente la fraction massique du soluté à l'intérieur de la gouttelette [1].

### B. Les techniques de caractérisation

Afin d'évaluer les propriétés structurales, morphologiques, optiques, électriques et photocatalytiques des couches minces élaborées, plusieurs méthodes de caractérisations ont été adoptées, et qui sont :

- La diffraction des rayons X (DRX) pour étudier les propriétés structurales telles que la qualité et la nature cristallines, la taille des grains, les paramètres de mailles...
- La microscopie électronique à balayage (MEB) pour analyser la morphologie de surface, l'homogénéité et la composition chimique.
- La spectroscopie UV-visible pour discuter les caractéristiques optiques, en particulier pour déterminer la valeur du gap optique.
- La méthode des deux points pour étudier les propriétés électriques telles que la conductivité électrique, l'énergie d'activation.

#### B.1 .Caractérisation structurale (DRX)

La caractérisation structurale a été réalisée exclusivement par diffraction des rayons X (DRX) ou X-Ray Diffraction (XRD) pour l'anglais. C'est une technique expérimentale de caractérisation analytique très importante et rapide, utilisée principalement pour recueillir des informations sur : la structure cristalline de la matière, les orientations cristallographiques des matériaux (monocristaux), la taille des particules, l'identification des matériaux inconnus, l'identification qualitative de phase, les constantes et la géométrie de la maille, les dimensions des cellules unitaires, les mesures de contraintes, et l'étude de l'orientation préférée dans les cristaux [4].

##### B.1.1 Principe

La diffraction des rayons X est basée sur le phénomène d'interférence constructive des

rayons X monochromatiques et d'un échantillon cristallin : les rayons X sont générés dans un tube à rayons cathodiques en chauffant un filament pour produire des électrons, en accélérant les électrons vers une cible, en appliquant une tension et en bombardant le matériau cible avec des électrons. Lorsque les électrons ont une énergie suffisante pour déloger les électrons internes du matériau cible, des spectres de rayons X caractéristiques sont produits.

Les raies les plus communément utilisées pour l'excitation étant  $K\alpha$  et  $K\beta$ .  $K\alpha$ , en fait, comporte deux raies  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ ,  $K\alpha_1$  a une longueur d'onde légèrement plus courte et deux fois plus intense que  $K\alpha_2$ . Le filtrage, par des monochromates en cristal est nécessaire pour produire des rayons X monochromatiques.  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  sont suffisamment étroits de sorte qu'une moyenne pondérée des deux est utilisée. Le cuivre est le matériau cible le plus commun pour la diffraction monocristalline, avec un rayonnement  $CuK\alpha = 1,54183 \text{ \AA}$ . Ces rayons X sont collimatés et dirigés vers l'échantillon [5].

Les rayons X diffractés sont alors détectés, traités et comptés. En analysant l'échantillon à travers un goniomètre d'angles de  $2\theta$ , toutes les directions de diffraction possibles du réseau devraient être atteintes en raison de l'orientation aléatoire du matériau en poudre. Un détecteur enregistre et traite ce signal de rayons X et convertit le signal à un taux de comptage qui est ensuite envoyé à un périphérique tel qu'une imprimante ou un moniteur d'ordinateur [6].

### B.1.2 Étude des phases cristallines

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons X est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre [7]. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement ou plans réticulaires. Cette distance, entre les plans réticulaires est nommée distance inter réticulaire ou  $d_{hkl}$  [4].

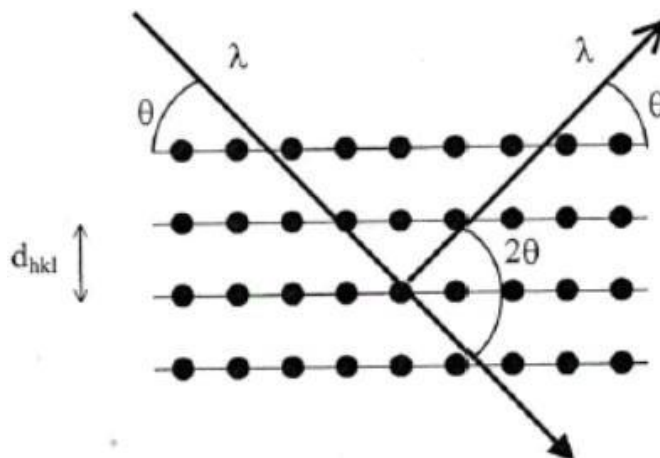


Fig.III.3.Principe de diffraction DRX

Les indices de Miller  $hkl$  se rapportent au plan considéré et désignent la direction considérée dans le cristal, on parle de diffraction si la loi de Bragg (équation III.1) est satisfaite :

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

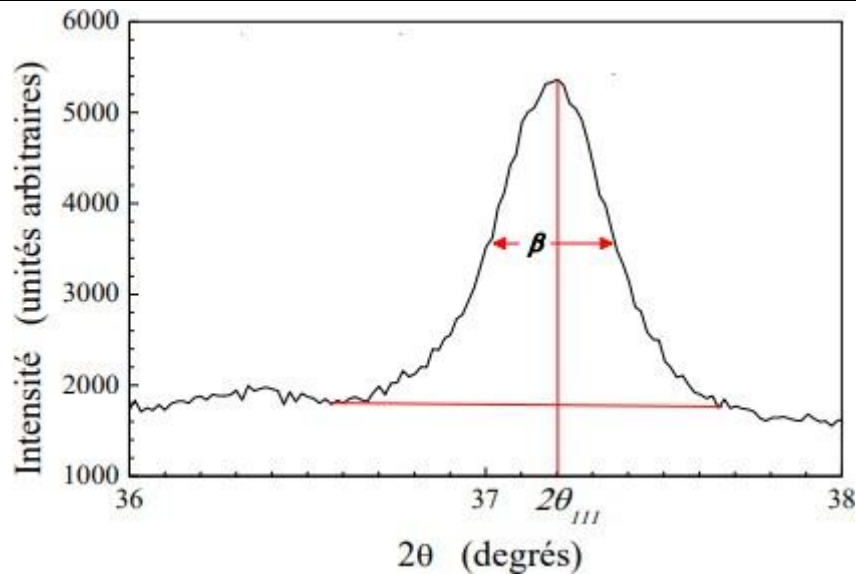
Où  $d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller ( $h, k, l$ ), elle est exprimée en Å,  $\theta$  est l'angle de Bragg (l'angle entre le rayon incident et les plans de diffusion), exprimé en degré ( $^\circ$ ),  $n$  représente l'ordre de diffraction.  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement X utilisés exprimé en Å.

Pour une certaine valeur de  $d_{hkl}$ , et un rayonnement X incident monochromatique (longueur d'onde  $\lambda$  fixe) des intensités diffractées peuvent être observées qu'à des angles  $2\theta$  bien définis, qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident. L'output de la méthode est un diagramme de diffraction ou un diffractogramme, genre de spectre montrant les pics de diffraction relatif au matériau étudié. Les positions des pics, leurs intensités, leurs largeurs et leurs formes fournissent des informations importantes sur les propriétés structurales du matériau (taille des grains, cristallinité, phases, défauts) [4].

### B.1.3 Exploitation des spectres DRX

L'exploitation du spectre de diffraction des rayons X permet de remonter à un grand nombre d'informations, en particulier :

- L'identification des phases cristallines (positions des pics et intensités des raies diffractées) est obtenue par comparaison de nos diffractogrammes (valeurs mesurées de  $(2\theta)$ ) avec des spectres de phases connues de composés de référence stockés dans les fiches ASTM ou JCPDS [4, 6].
- La détermination du degré d'orientation des phases, en utilisant les positions et les intensités des raies diffractées et les raies indexées dans les fiches ASTM [4].
- La détermination des paramètres de maille en connaissant les positions des pics et par l'application de des formule nécessaires [5]
- La détermination de la taille des cristallites, obtenue en calculant les largeurs des pics à mi-hauteur  $\beta$  ou FWHM (Full Width at Half Maximum) (figure.III.4).



**Fig.III.4.** Exemple de déterminer la taille des cristallites selon la méthode de Debye Scherrer

#### Détermination de la taille cristallites

La taille  $D$  des cristallites des différents échantillons est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer [8] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (III.2)$$

$\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et  $\theta$  est la position du pic de diffraction considéré.

#### B.1.3.1. Détermination des paramètres de maille

L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permet de déterminer les paramètres de maille. En effet, d'après la formule de Bragg, à chaque angle  $\theta$  de diffraction correspond un plan réticulaire ( $hkl$ ) et une distance inter réticulaire  $d_{hkl}$ . Ces grandeurs sont reliées aux paramètres de maille de l'échantillon. [9]

Par exemple : les paramètres de maille et le volume de cellule unitaire, pour le système de magnétite cubique [10 ,11] peut être calculé utilisant les équations suivantes :

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (III.3)$$

$$V = a^3 \quad (III.4)$$

#### B.1.3.2. Détermination de la microdéformation et la densité de dislocations

L'enregistrement du spectre nous permet aussi de déterminer la microdéformation et la densité de dislocation des couches minces préparées, en appliquant les formules suivantes :

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan(\theta)} \quad (III.5)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (III.6)$$

B est la largeur à mi-hauteur.

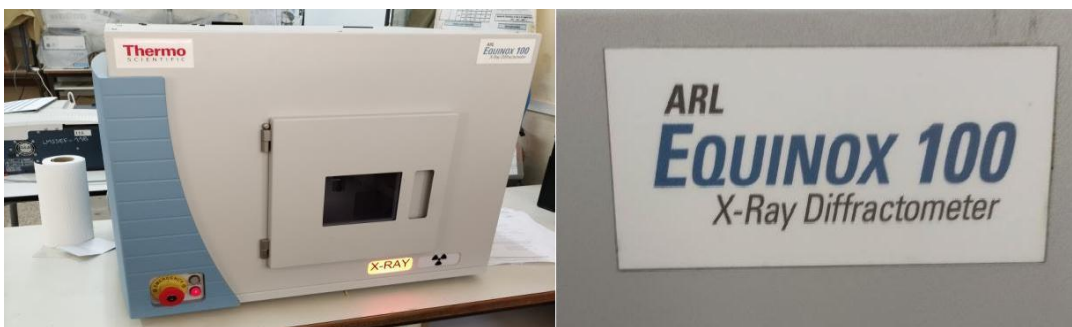
$\theta$  est la position du pic de diffraction considéré.

D est la taille des cristallites.

### B.1.4. Appareillage

Nos mesures de DRX ont été effectuées en utilisant le diffractomètre ARL-EQUINOX100 du laboratoire LMSSEF de l'Université de Oum El Bouaghi (figure. III.5).

Le diffractomètre est doté d'une source de radiation de rayons X, c'est une anticathode, délivrant une radiation de longueur d'onde  $\lambda_{CuK\alpha} = 1,541838 \text{ \AA}$ .



*Fig.III.5.* Le diffractomètre l'ARL-EQUINOX100, du laboratoire (LMSSEF), de l'université Larbi ben M'hindi Oum El Bouaghi

## B.2. Caractérisation morphologique

### B.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

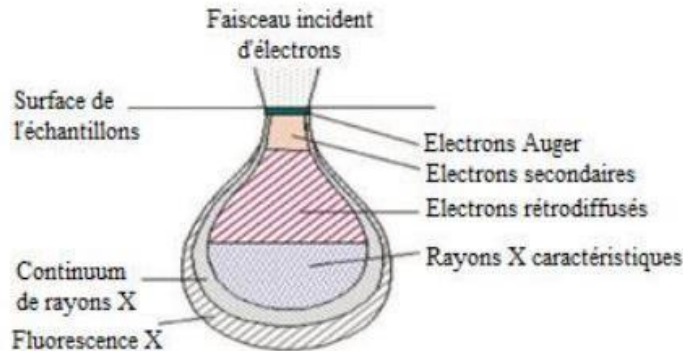
Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM : Scanning Electron Microscopy) a été inventé en Allemagne en 1930 par Knoll et Von Ardenne, puis développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940) [12].

Le MEB permet d'obtenir des images de surfaces pour tous les matériaux solides, des observations superficielles avec une résolution allant de quelques micromètres à quelques dizaines de nanomètres, une profondeur de champ très importante [12]. Il nous fournit une information sur la morphologie de la surface, la qualité, le mode de croissance du film, et

mesurer par fois la taille et l'évolution des grains [13]. Cette méthode non-destructive, fonctionne sous vide [12].

### B.2.1.1.Principe

Le principe de cette méthode utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon.



*Fig.III.6.* Poire de diffusion et distribution spatiale des différents rayonnements émergents [12].

L'interaction du faisceau avec la matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons rétrodiffusés, d'électrons secondaires, d'électrons Auger, de rayons X et de photons. Cette interaction a lieu dans un volume ayant la forme d'une poire (Fig.III.6) dont la taille est de l'ordre du micron cube ( $\sim \mu\text{m}^3$ ), donc très grand par rapport au point d'impact [13,14]. La nature chimique de l'échantillon et son numéro atomique déterminent le résultat de l'interaction avec le faisceau incident.

Toutefois, les échantillons à analyser doivent respecter [13]:

- **la compatibilité avec le vide** : l'échantillon doit supporter ce vide sans se dégrader ni le dégrader.
- **la conductibilité électrique** : elle doit être suffisante pour assurer l'écoulement des charges superficielles. Les métaux ne posent pas de problèmes. Les isolants seront recouverts d'une couche mince conductrice suite à une métallisation.
- **la tenue au faisceau d'électrons** : l'essentiel de l'énergie du faisceau d'électrons est dissipée en chaleur dans l'échantillon. Il y a donc un risque de fusion ou de recristallisation locale selon la tension d'accélération et/ou du courant. Ceci peut modifier, voire détruire l'échantillon, aussi

bien que polluer le microscope par du dégazage. Il s'agit donc de trouver les conditions limites de tension et de courant pour chaque échantillon. L'image de base du MEB est formée à partir d'un mélange en proportions variables des signaux d'électrons secondaires et rétrodiffusés. La détection des électrons secondaires permet d'obtenir une imagerie topologique de surface et peu sensible à la composition. Dans le cas d'acquisition d'électrons rétrodiffusés, l'imagerie dépend du numéro atomique (Z) des éléments présents dans le matériau [13,14]. Les images morphologiques de la surface de nos échantillons ont été obtenus en utilisant deux types de microscopes électroniques à balayage à effet de champ couplés à la microanalyse X.

### **B.2 .1.2 Préparation des échantillons**

La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. Idéalement, il doit être plat et doit être conducteur afin de pouvoir évacuer les électrons. Il doit également être de dimension relativement petite. Nous travaillons sur des substrats isolants. Plusieurs méthodes peuvent résoudre ce problème. Il est possible de métalliser les échantillons, c'est-à-dire de les recouvrir d'une fine couche de carbone ou d'or ou encore d'utiliser une résine afin d'obtenir de meilleurs résultats. Pour améliorer l'étude nous plaçons du scotch carboné sur le porte échantillon pour faire un pont afin d'évacuer les électrons restés sur le dessus de l'échantillon [7].

### **B.2.2. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)**

La spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) a été utilisée pour analyser la composition chimique des couches minces déposées. Cette méthode permet de détecter les rayons X produits par suite de l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon. La cartographie de la répartition des différents éléments chimiques constituant l'échantillon et toutes impuretés ou particules existants peut être obtenue comme complément des images MEB [13,14]. Lorsque les particules du matériau analysé sont bombardées par les électrons du microscope, celles-ci réémettent, entre autres, des rayons X (de fluorescence) d'énergies spécifiques caractéristiques des éléments chimiques présents dans le matériau.

### **B.3 .Caractérisation optique (spectrophotométrie UV-Visible)**

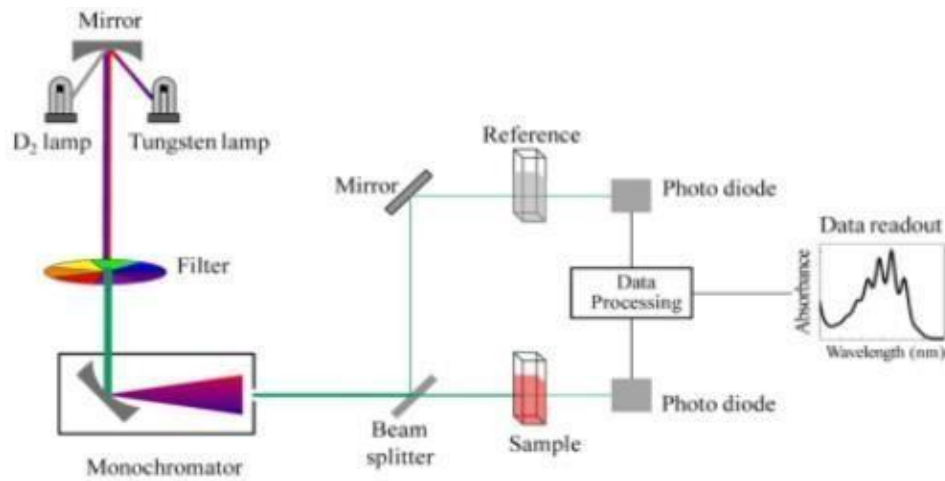
Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. On peut distinguer les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que : les mesures de transmittance,

d'absorbance et de réflectance. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, l'épaisseur du matériau, le gap optique, le désordre dans le matériau...etc. [15]. Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde.

La spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse spectrale, quantitative, qualitative et 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. Elle est utilisée pour quantifier la lumière absorbée et dispersée par un échantillon. L'interaction de la matière avec la lumière de rayonnement d'énergie dans l'UV (200-400 nm) et visible (400-700 nm) du spectre électromagnétique provoque de nombreuses transitions électroniques dans les molécules organiques. Ce qui signifie que l'énergie provenant des UV ou de la lumière visible est absorbée par une molécule, l'un des électrons saute d'une orbitale moléculaire d'énergie inférieure à une orbitale moléculaire d'énergie supérieure [16, 17].

### **B.3.1 .Principe**

Le principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible est représenté sur la figure .III.7. Dans la forme la plus simple, un échantillon est placé entre une source lumineuse et un photo-détecteur. On dispose principalement de : une lampe à décharge au deutérium ou filament de tungstène comme une source lumineuse constituée de deux lampes, qui permettent d'avoir un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV- Visible, un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes ( $\lambda$ ) donnée, composée de deux fentes (entrée et sortie), un dispositif de dispersion, un photomètre pour séparer la lumière monochromatique en deux faisceaux, une cellule de mesure contenant les échantillons à analyser et la référence, un photo-détecteur mesurant l'intensité lumineuse après son passage à travers la cellule de mesure et un logiciel pour le traitement de signal. Les données sont généralement tracées comme une extinction en fonction de la longueur d'onde et en exploitant ces courbes. A partir des spectres d'absorbance, il est possible de déterminer les caractéristiques optiques de l'échantillon : le coefficient d'absorption, la valeur de la largeur de la bande interdite (gap optique), le coefficient d'extinction et l'indice de réfraction [16, 17, 18].



**Fig.III.7.** Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau [13].

### B.3.2 Calcul du gap optique

Le gap optique ( $E_g$ ) est l'un des paramètres physiques les plus importants dans les semi-conducteurs, qui est généralement déduit du spectre d'absorption du matériau.

Sa détermination est très cruciale pour toute application optoélectronique de semi-conducteurs cristallins. Il est déduit à partir de l'analyse de : le spectre de transmission (T), d'absorbance (A) ou de réflectance (R).

La méthode de Tauc et la méthode différentielle sont souvent utilisées pour déterminer la largeur de la bande interdite, ces méthodes seront détaillées ci-dessous [6], expérimentalement, on peut obtenir la valeur d' $E_g$  en utilisant l'équation III.7 [1]

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (III.7)$$

Où A est une constante de proportionnalité,  $E_g$  est l'énergie de la bande interdite et  $\alpha$  est le coefficient d'absorption donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad (III.8)$$

Où d est l'épaisseur de l'échantillon et T la transmittance, tandis que  $h\nu$  est l'énergie du photon [6].

### B.3.3 Appareillage

La transmittance T des couches minces a été mesurée à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type (JASCO V-750). Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance T (%) en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm)



**Fig. III.8.** Spectrophotomètre UV-Visible de type JASCO V-750 de l'Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi.

#### **B.4. Caractérisation électrique (La technique des deux pointes)**

L'utilisation de la technique des deux pointes pour mesurer la caractéristique courante tension permettant de calculer la conductivité électrique en fonction de la température de chauffage (de mesure) consiste à mesurer le courant traversant la couche en fonction de la différence de potentiel appliquée. Ces mesures ont été effectuées au laboratoire des Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Université Constantine 1.

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque, nécessite dans le cas le plus simple, deux électrodes métalliques entre lesquelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée.

Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée "coplanaire". Si les électrodes sont intercalées par une ou plus de couches, la structure résultante est appelée "sandwich". Dans notre caractérisation, nous avons utilisé la structure coplanaire. Sur un substrat en verre, nous avons déposé par pulvérisation D.C deux électrodes métalliques en or séparées par une distance inter-électrodes valant 2 mm



**Fig. III.9.** Système des deux pointes (LCMI-Université Constantine1) [20]:

La différence de potentielle  $V$  entre les deux points est [20]

$$V = R.I \quad (III.9)$$

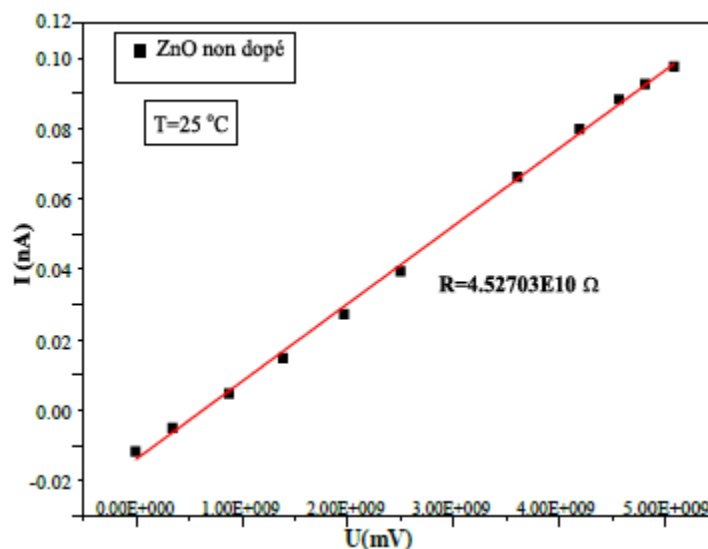
Où:  $R$ : résistance de la couche, et  $I$ : courant qui passe entre les points.

#### B.4.1. Mesure de la conductivité

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension  $I$  (V), en configuration coplanaire; avec la technique des deux pointes. En variant la tension de polarisation entre 0 et 6 V par source de tension (DL MA4850) et nous mesurons le courant qui circule dans l'échantillon à l'aide d'un multimètre (KEITHLEY 617) sensible à des courants de  $10^{-12}$  A. Des courbes  $I$  (V), nous déduisons la résistance électrique

La conductivité électrique ( $\sigma$ ) est donnée par la formule (III.10). Elle dépend de  $R$  et des paramètres géométriques :  $L$  : distance inter-électrodes,  $d$  : épaisseur de la couche, et  $W$  : largeur de la couche conductrice (figure III.10).

$$\sigma = \left( \frac{L}{W.d} \right) \left( \frac{1}{R} \right) \quad (III.10)$$



**Fig. III.10.** La caractéristique courant-tension pour des couches minces de ZnO non dopées

### B.4.2. Mesure de l'énergie d'activation

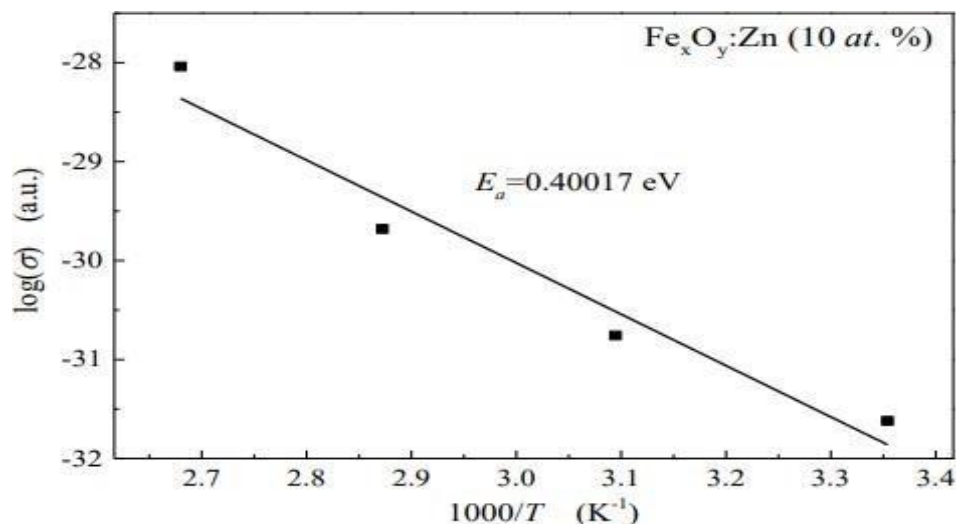
Lorsqu'on augmente la température du semi-conducteur, les densités de porteurs libres augmentent progressivement. La conductivité croît suivant la relation suivante [5,20].

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (III.11)$$

$E_a$  : L'énergie d'activation de la conductivité électrique (qui est l'énergie d'activation des porteurs),  $k_B$ : la constante de Boltzmann,  $\sigma_0$ : une constante, et  $T$  : la température de mesure[20]. La relation précédente (III.11) peut s'écrire encore :

$$\ln \sigma = -\left(\frac{E_a}{k_B}\right)\frac{1}{T} + \ln \sigma_0 \quad (III.12)$$

En variant la température de l'échantillon d'un pas de 15°C, dans l'intervalle 30-90°C, nous avons effectué les mesures permettant de calculer la conductivité pour chaque température, à partir de la relation III.11. Le logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température est une droite dont la pente est proportionnelle à l'énergie d'activation (figure III.11) [1]



**Fig.III.11.** Détermination de l'énergie d'activation pour un film mince d'oxyde de fer dopé à 10 at.% Zn.

### B.5. Test photo-catalytique

Les mesures de l'activité photo-catalytique ont été réalisées au : laboratoire des Matériaux et Structure des Systèmes Électromécaniques et leur Fiabilité (LMSSEF), du département des sciences de la matière, Université Larbi ben M'hidi Oum El Bouaghi. Ces mesures consistent à suivre la dégradation d'un composé organique (généralement un colorant ou un polluant) en présence de l'échantillon à analyser (potentiellement photocatalyseur)

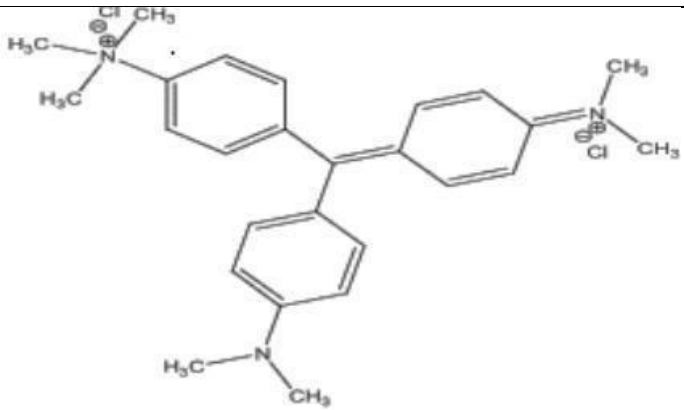
soumis à une irradiation UV ou visible. Cette méthode relativement simple à mettre en place est actuellement fréquemment utilisée dans le domaine des nanomatériaux.

### B.5.1. Polluant

Le polluant utilisé comme composé modèle lors de la dégradation photo-catalytique est le vert de méthyle (VM).

Le vert de méthyle (ou vert solide ou méthylgrun) est triphénylméthane du groupe des rosanilines; il dérive de l'hexaméthyl pararosaniline, il est composé de 03 noyaux benzéniques avec 7 groupes méthyle unis par un de carbone, sa formule moléculaire brute est  $C_{26}H_{33}BrClN_3$ . Ses propriétés chimiques et physiques sont présentées dans le (tableau III.2) [11].

*Tableau III.2.* Propriétés chimiques et physiques du vert de méthyle

Nom Usuel	Vert de Méthyle
Formule empirique	$C_{26}H_{33}Cl_2N_3$
Structure	
Absorption maximale	Cristaux verts
Masse Molaire (g/mol)	632 nm
Solubilité dans l'eau	60g/l dans l'eau à 20°C
Odeur	Inodore

**B.5.1.1. Choix du colorant.** Le choix du colorant étudié répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau.

- Analyse simple par spectrométrie UV/visible.
- N'est pas volatile.
- Modèle de structure: cationique.
- Tension de vapeur: faible.

### B.5.2. Source d'irradiation

L'irradiation est assurée par une lampe UV de type (SYLVANIA de fluorescence F20 Wat à décharge à vapeur de mercure basse pression avec une enveloppe de verre de la forme tubulaire et la couleur bleu nuit.) Son spectre d'émission (figure III.12) possède un maximum de longueur d'onde à 368 nm. La lampe est placée au-dessus du réacteur. Une agitation magnétique est maintenue toute au long des réactions photochimiques afin d'assurer l'homogénéité des solutions irradiées.

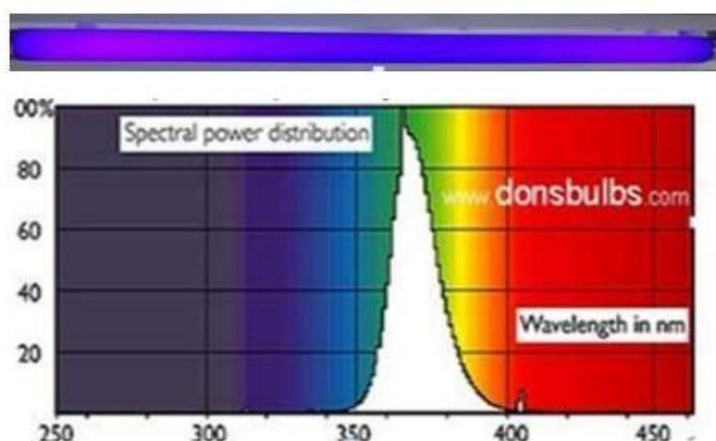


Fig.III.12. Le spectre de la lampe SYLVANIA fluorescence F20wat

### B.5.3. Etalonnage

La méthode consiste à préparer une série de solutions de concentrations bien déterminées. En suite on fait l'analyse par spectrophotométrie. Nous établissons ainsi, la droite d'étalonnage représentant l'absorbance ( $A$ ) à la longueur d'onde maximale de l'absorption, en fonction de la concentration initiale  $C(M)$ . La courbe d'étalonnage du colorant VM est tracée à partir des mesures de l'absorbance ( $A$ ) des solutions du VM en fonction de leurs concentrations ( $C$ ). L'absorbance des radiations transmises est donnée par . La loi de Beer-Lambert pour les liquides (Eq III.13):

$$A_{\lambda} = A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C \quad (III.13)$$

$A_{\lambda}$  : absorbance de la solution à la longueur d'onde  $\lambda$ .

$C$  : concentration de l'espèce absorbante (concentration de la solution) en (M).

$l$  : trajet optique ou la longueur de l'échantillon en (cm).

$\varepsilon_{\lambda}$  : coefficient d'extinction molaire ( $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ). C'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données où  $\varepsilon$  dépend de la longueur d'onde utilisée, de la température et aussi de la nature du solvant.

L'efficacité de la dégradation du VM a été calculée en utilisant la formule III.14. [21]

$$Degrada\text{tion} = (C_0 - C) / C_0 \quad (III.14)$$

Où:

$C_0$ : est l'absorbance initiale du colorant.  $C$  :

est l'absorbance à un temps  $t$ .

La constante de vitesse de réaction  $K$  et le temps de demi vie  $t_{1/2}$  sont déduits utilisant les équations III.15 et III.16.

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = Kt \quad (III.15)$$

$k$ : la constante de vitesse de réaction ( $min^{-1}$ ).

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K} \quad (III.16)$$

$t_{1/2}$ : le temps de demi-vie (min).

**Références chapitre III**

- [1] L. Herissi, L. Hadjeris, N. Attaf, M. S. Aida, A. Hafdalh, W. Daranfah, réalisation et étude de couches minces de ZnO transparentes et conductrices, *Alger. J. Adv. Mater.* 4 (2008) 415–418.
- [2] E. Bacaksiz, M. Parlak, M. Tomakin, A. Özçelik, M. Karakız, M. Altunbaş, The effects of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films, *J. Alloy. Compd.* 466 (2008) 447–450.
- [3] M. Maache, Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol Gel, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2014).
- [4] A. Boumezoued, Etude et préparation par Sol-Gel de nanomatériaux à base d'oxydes semiconducteurs et leurs applications, Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi, (2020).
- [5] B. Fultz, J. Howe, Neutron Scattering. In: *Transmission Electron Microscopy and diffractometry of Materials*, Graduate Texts in Physics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2013).
- [6] S. Benzitouni, Etude des propriétés optiques, mécaniques, antibactériennes et photocatalytiques des nanostructures à base d'oxyde métalliques "ZnO", Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'Hidi – Oum El Bouaghi (2018).
- [7] M. Arshad, S. Arham Ahmed, A. Azam, A.H. Naqvi, Exploring the dielectric behavior of Co doped ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical route using impedance spectroscopy, *J. Alloys. Compd.* 577 (2013) 469–474.
- [8] M. Jin, J. Feng, Z. De-heng, M. Hong-lei, L. Shu-ying, Optical and electronic properties of transparent conducting ZnO and ZnO:Al films prepared by evaporating method, *Thin Solid Films* ;357 (2) (1999) 98–101.
- [9] L. Herissi, Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semiconductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt, Mémoire de magister, Université Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi (2008).
- [10] T.V.K. Karthik, A. Maldonado, M. de la L. Olvera, A.G. Hernández, J. Vega Pérez, H. Gómez Pozos, Copper doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis: Effect of water

content in starting solution on methylene blue degradation by photocatalysis, *J. Electron. Mater.*, 50 (2021) 5542-5552.

[11] S. Azizi, N. Mesri, T. Sehili, L. Hadjeris, L. Herissi, Degradation of methyl green by a supported photocatalyst: Economic technique for the depollution, *Int. J. Chem. Biochem. Sci.*, 18 (2020) 73-78.

[12] A. Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), Thèse de doctorat, Université Mohammed 5 de Rebat, (2013).

[13] S. Roguai, A. Djelloul, A structural and optical properties of Cu-doped ZnO films prepared by spray pyrolysis, *Appl. Phys. A*, 126 (2020) 122-8.

[14] S. Benkara, Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nanostructurés, Thèse de doctorat, Université 20 Août 1955-Skikda (2014).

[15] A. Mosbah, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2009).

[16] L. Herissi, L. Hadjeris, H. Moualkia, N. Abdelmalek, N. Attaf, M. S. Aida, J. Bougdira, Realization and study of ZnO thin films intended for optoelectronic applications, *J. New Technol. Mater.* 1(0) (2011) 39-43.

[17] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra (2012).

[18] H. Kamel, E.K. Elmaghraby, S.A. Ali, K. Abdel-Hady, Characterization of nickel oxide films deposited at different substrate temperatures using spray pyrolysis, *J. Cryst. Growth* 262 (2004) 424-434.

[19] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Mat. Res. Bull.*, 3 (1968) 37-46.

[20] A. Denis, Elaboration, cristallinogenèse et caractérisations Physico-chimiques des nitrures des éléments de la colonne III A et en particulier de GaN, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I (2003).

[21] Zahra Moussa, Lazhar Hadjeris, Labidi Herissi, Nadir Atta, Nadjat Moussa, Zn-Doped Iron Oxide Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique and Characterized for Use as

an Efficient Photocatalyst for Methyl Green Organic Dye, Nano Hybrid and Composites  
, 2297-3400, Vol. 35, pp 95-109.

# **Chapitre IV**

## **Résultats et discussion**

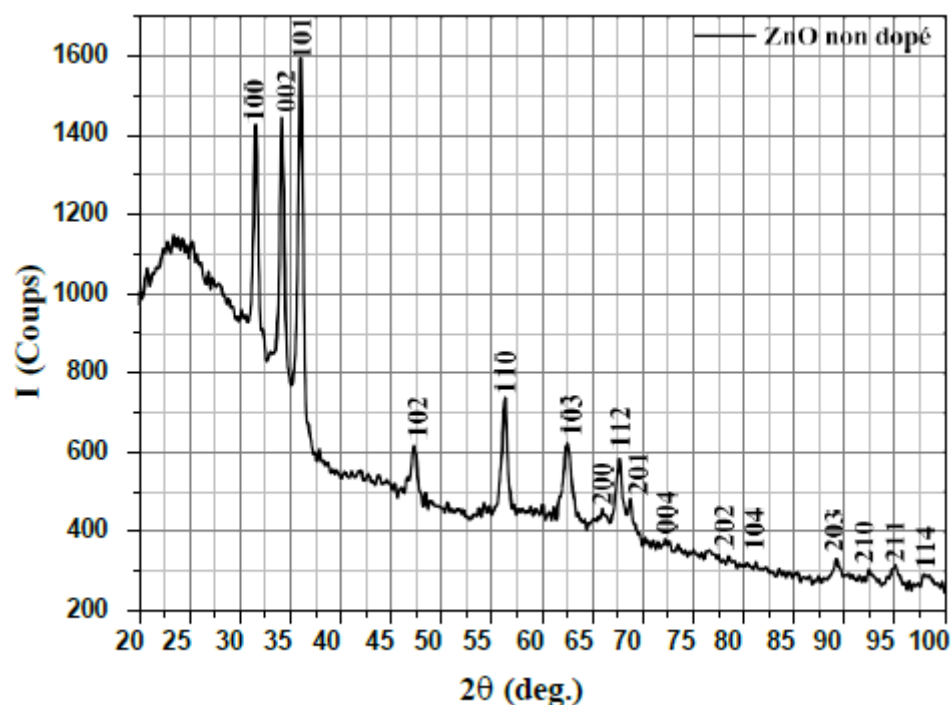
Dans ce chapitre, nous présentons l'évolution des propriétés structurales, optiques et électriques de différentes couches minces d'oxydes de zinc et de fer non dopés ( $\text{ZnO}$  et  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ) et dopés ( $\text{ZnO:Ni}$ ,  $\text{ZnO:Cu}$ ,  $\text{ZnO:Fe}$  et  $\text{Fe}_x\text{O}_y:\text{Zn}$ ). Nous étudierons l'effet du dopage sur les propriétés des couches puis nous évaluerons l'activité photo-catalytique de ces couches en étudiant la dégradation du vert de méthyle (VM).

## A-L'oxyde de zinc (ZnO)

### A.1. Propriétés structurales de ZnO (non dopé)

#### A.1.1. Etude des diagrammes de diffraction de rayons X

Apartir des diffractogrammes de DRX réalisés (l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$ ), nous avons déterminé la structure, l'orientation cristallographique, la taille moyenne des cristallites, les paramètres de maille, et les contraintes internes des couches minces de ZnO non dopé.



*Fig.IV.1.* Diffractogramme de la couche mince de ZnO non dopé.

Le diagramme de DRX de couche mince de ZnO non dopé, préparée par la technique de spray pyrolyse sur un substrat en verre, a été reporté sur la figure IV.1. On peut identifier plusieurs pics de ZnO d'après la référence (La fiche ASTM de ZnO00-036-1451), Il s'agit des pics ([100], [002], [101], [102], [110], [103], [112],[201],[004],[202],[104],[203],[210],[211], [114]), qui correspondent à l'oxyde de zinc ((ZnO), zincite), avec la structure hexagonale.

Le fait de n'observer aucun des pics correspondant à la phase de l'hydroxyde de zinc

(Zn(OH)<sub>2</sub>), montre que le précurseur a été complètement décomposé au cours de la réaction [1].

### A.1.2. La taille des cristallites

Apartir de la position  $2\theta$  et de la largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ) des pics les plus intenses (100), (002), et (101), nous avons mesuré la taille moyenne ( $D$ )<sub>ZnO</sub> des cristallites orientées selon les directions [hkl], en utilisant l'équation IV.1.

$$D_{ZnO} = \frac{D_{100} + D_{002} + D_{101}}{3} \quad (IV.1)$$

La valeur trouvée est = **32.6 nm**, cette valeur est en bon accord avec la littérature [2].

### A.1.2. Les paramètres de maille

D'après la formule de Bragg, à chaque angle  $2\theta$  de diffraction correspond un plan réticulaire (hkl) et une distance inter réticulaire  $d_{hkl}$ . Les constantes de réseau (a et c) de ZnO et ont été calculées selon l'équation (IV.2) dans le cas de la structure hexagonale [3].

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

Les valeurs  $a_{ZnO}$  et  $c_{ZnO}$  ont été déduites à partir des pics de diffraction (100) et (002) en utilisant les équations (IV.3) et (IV.4), respectivement.

$$a_{ZnO} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta_{100}} \quad (IV.3)$$

$$c_{ZnO} = \frac{\lambda}{\sin \theta_{002}} \quad (IV.4)$$

Les valeurs des paramètres de maille trouvées ( $a_{ZnO} = 3.20 \text{ \AA}$  et  $c_{ZnO} = 5.20 \text{ \AA}$ ) sont en bon accord avec la littérature [3,4], cela signifie que les conditions d'élaboration utilisées sont adaptées à une bonne cristallisation des couches minces de ZnO.

### A.1.3. La microdéformation et la densité des dislocations

La microdéformation ( $\varepsilon$ ) et la densité des dislocations ( $\delta$ ) sont des paramètres intéressants qui mesurent le désordre à l'intérieur des films minces et donnent une idée concernant l'état cristallin, utilisant les équations (IV.5) et (IV.6), on trouve ( $\varepsilon = 0.38\%$  et  $\delta = 9.409 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ ).

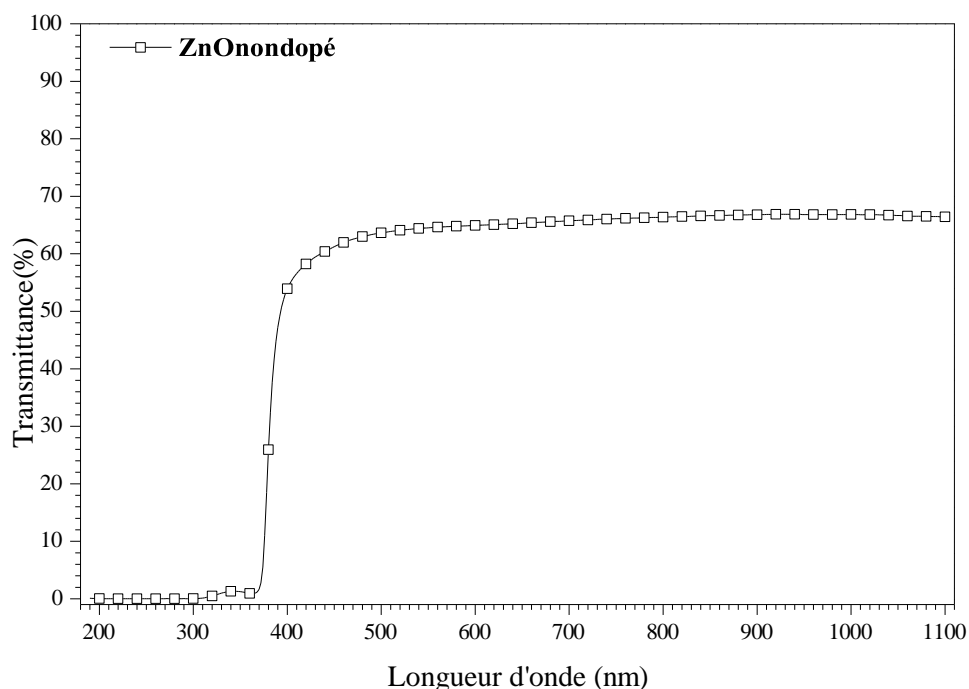
$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan(\theta)} \quad (IV.5)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (IV.6)$$

### A.2. Propriétés optiques de ZnO non dopé

La transmittance optique d'une couche mince est un paramètre important qui permet de mesurer la qualité des couches déposées, notamment leur degré de transparence qui est un paramètre important pour les applications optoélectroniques.

Le spectre de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde du photon incident dans l'intervalle UV-Visible-NIR (190-1100 nm), pour une couche mince de ZnO non dopée est représenté sur la figure IV.2.



**Fig. IV.2.** Transmittance optique pour une couche mince de ZnO non dopé.

On observe que le spectre de la transmittance se compose de deux régions selon les domaines de longueur d'onde :

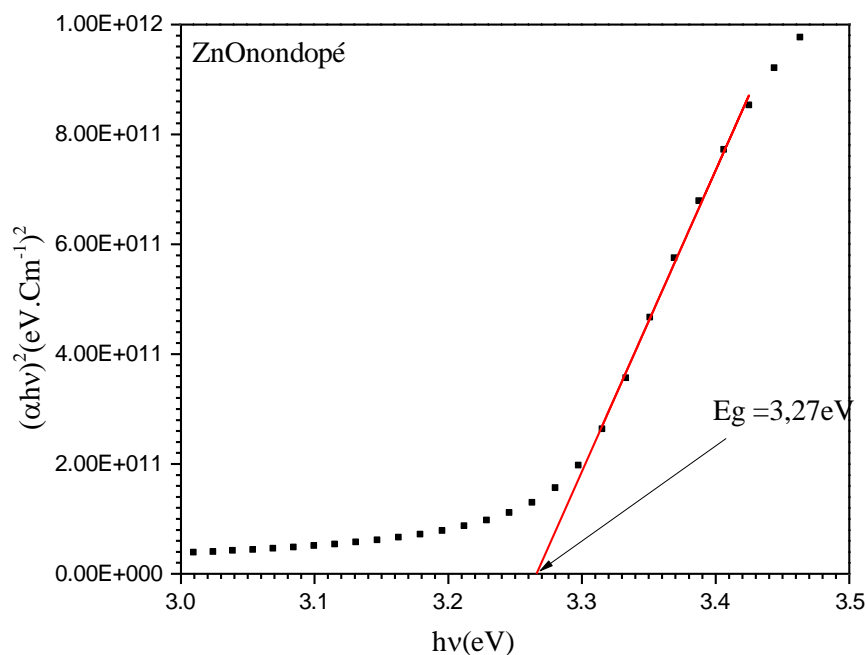
- ✓ Région de forte transmission située entre 400 et 1100 nm (domaine visible et infrarouge proche "Vis-NIR"), cette région est exploitée pour la détermination de l'épaisseur de couches [4], la transmittance dans cette région est entre 60 et 75%. L'absence de franges d'interférence dans nos échantillons peut indiquer que leur épaisseur est faible et que leur surface libre est rugueuse [5].
- ✓ Région de forte absorption dans le domaine violet et ultra-violet ( $\lambda < 400$  nm), cette région correspond à l'absorption fondamentale dans les films du ZnO due à la transition

électronique interbande des films. Cette région est exploitée pour la détermination de l'énergie du gap optique ( $E_g$ ), du paramètre d'Urbach ( $E_{Urb}$ ), et le type de transition (directe ou indirecte).

Plusieurs propriétés optiques des matériaux peuvent être trouvées à partir du spectre de transmittance optique comme l'épaisseur ( $d$ ), l'indice de réfraction ( $n$ ), le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), le gap optique ( $E_g$ ), l'énergie d'Urbach ( $E_{Urb}$ ), etc.

### A.1.3. Le gap optique

La figure IV.3 montre la méthode utilisée pour déterminer la valeur du gap à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon incident ( $h\nu$ ) pour une couche mince de ZnO non dopé déposée sur un substrat en verre.



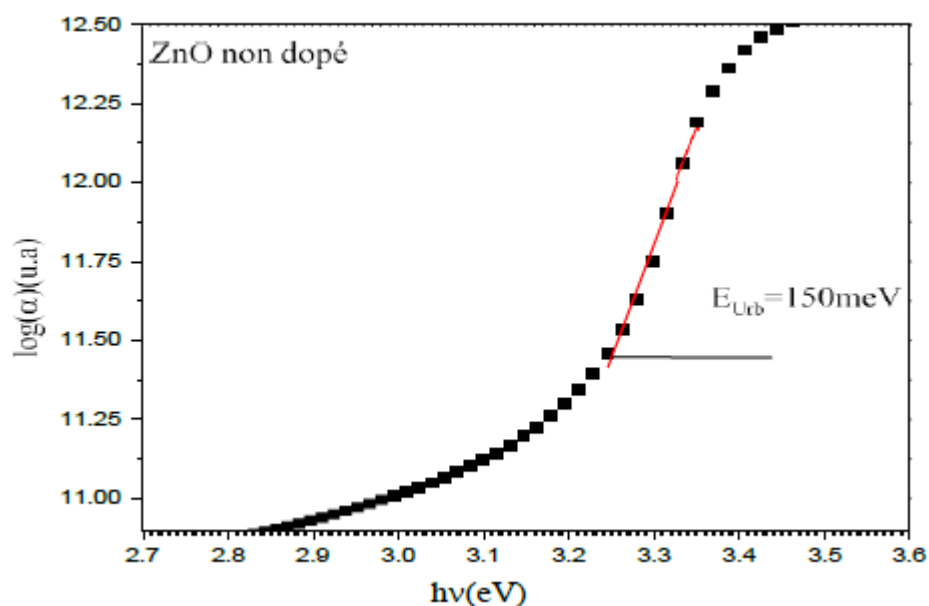
**Fig.IV.3.** Détermination de la valeur  $E_g$  à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie  $h\nu$  pour la couche mince de ZnO non dopé.

La valeur de l'énergie du gap trouvée est de 3,27 eV, ce qui est similaire à celle trouvée dans la littérature [2, 3,4].

### A.2.2. L'énergie d'Urbach

La croissance du film par la méthode de spray pyrolyse se fait par décomposition thermique d'un précipité au niveau du substrat résultant de la vaporisation des gouttelettes de l'aérosol. Donc, le matériau qui se forme présente divers types de défauts entraînant un désordre dans la structure.

Le paramètre d'Urbach ( $E_{Urb}$ ), se déduit en traçant la variation de  $\log(\alpha)$  en fonction de  $h\nu$  (figure IV.4).

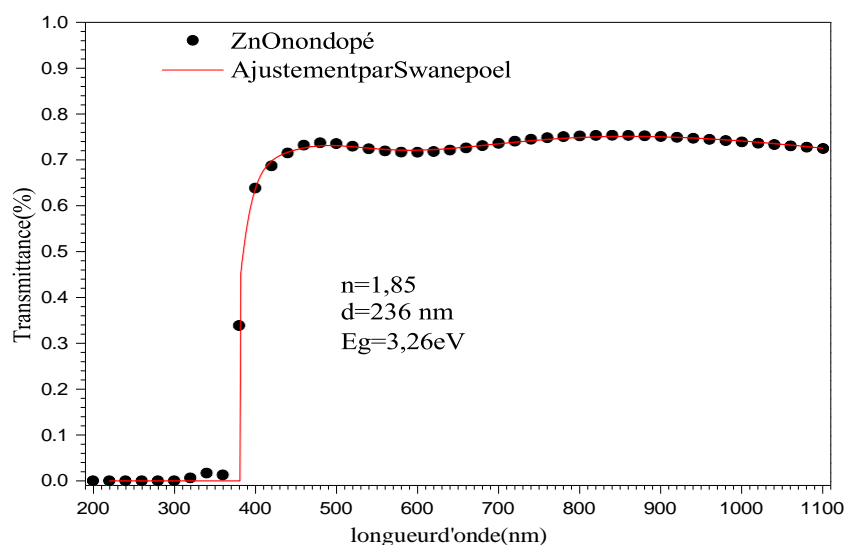


*Fig.IV.4.* Variation de  $\log(\alpha)$  en fonction de  $h\nu$ .

La valeur de l'énergie d'Urbach trouvée est de 150 meV, Cette valeur, relativement élevée, montre que le matériau préparé contient des défauts inhérents à la méthode de dépôt utilisée. Toutefois, les défauts présents peuvent être utiles, lorsqu'ils sont contrôlés, dans certaines applications.

### A.2.3.L'épaisseur du film et l'indice de réfraction

L'épaisseur du film (**d**) et l'indice de réfraction (**n**) ont été déterminés à partir des spectres de transmittance, à l'aide d'un logiciel d'ajustement qui utilise la méthode des moindres carrés pour ajuster une courbe de transmittance simulée selon le modèle de Swanepoel [5]; le cas du ZnO non dopé est présenté dans la figure IV.5.



*Fig.IV.5.* Détermination des paramètres optiques:  $n$ ,  $d$  et  $E_g$ .

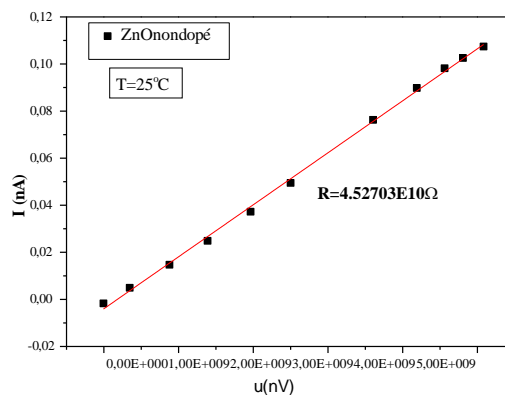
Après les calculs, nous avons trouvé que l'épaisseur est 236 nm et l'indice de réfraction est égale à 1.85... Les paramètres optiques des films minces de ZnO non dopé sont résumés dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1.** Paramètres optiques des couches minces de ZnO non dopé.

Paramètre	E <sub>g</sub> (eV)	E <sub>urb</sub> (meV)	D (nm)	n
ZnO non dopé	3.27	150	236	1.85

### A.3. Propriétés électriques de ZnO non dopé

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension I (V) avec la technique des deux pointes. En variant la tension de polarisation entre 0 et 5 V, nous mesurons le courant qui circule dans l'échantillon à l'aide d'un multimètre (KEITHLEY 617) sensible à des courants de 10<sup>-12</sup> A. Des courbes I(V), nous déduisons la résistance électrique de la couche (figure IV.6).



**Fig.IV.6.** La caractérisation courant-tension, pour les couches minces de ZnO non dopé

La caractéristique courant-tension montre une relation linéaire indiquant un contact ohmique avec une résistance de **4.52703 × 10<sup>10</sup> Ω**.

La conductivité électrique ( $\sigma$ ) est donnée par la formule IV.7 [6]. Elle dépend de **R** et des paramètres géométriques : **L** : distance inter-électrodes, **d** : épaisseur de la couche, et **w** : largeur de la couche conductrice.

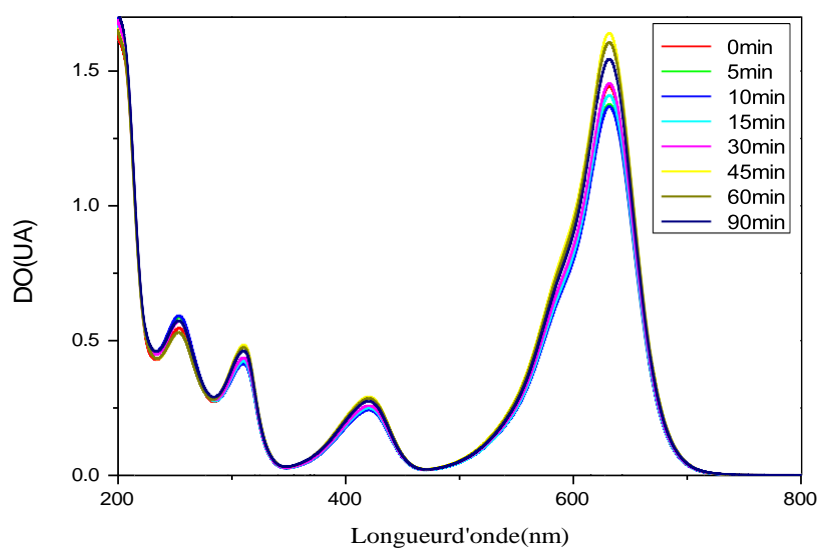
$$\sigma = \left( \frac{L}{w \cdot d} \right) \left( \frac{1}{R} \right) \quad (IV.7)$$

La conductivité électrique  $\sigma$  calculée est **1.30328 × 10<sup>-16</sup> (Ω.cm)<sup>-1</sup>**, cette caractéristique permet à ces couches d'être utilisées ultérieurement pour les applications optoélectroniques.

### A.3. Propriétés photocatalytiques de ZnO non dopé

#### A.3.1. Photo-transformation directe du VM

Un volume de 150 ml d'une solution aqueuse du VM de concentration initiale égale à  $[VM] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$  à  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 7$ . La figure IV.7 montre l'évolution du spectre UV-visible de la phototransformation directe du VM en fonction du temps d'irradiation.



**Fig.IV.7.** Evolution du spectre UV-visible du VM après la photolyse

On observe une diminution de la bande principale de longueur d'onde 632 nm et changement d'intensité des autres bandes (figure IV.7). Cette évolution du spectre d'absorption UV-visible indique la décomposition de la solution au cours de l'irradiation et que la lumière émise induit la transformation du VM indiquant une phototransformation du VM et l'apparition des photoproduits [7].

Le tracé de la cinétique de la photolyse directe (figure IV.8), montre deux phases de la dégradation ; au début, une cinétique rapide puis la dégradation devient lente, cela est attribué à la compétition avec les photoproduits formés et les photons de la lumière incidente.

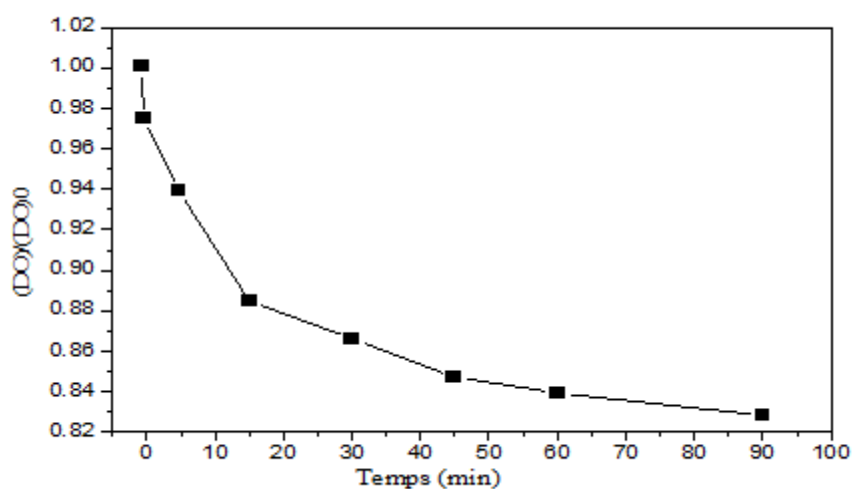


Fig.IV.8.Cinétique de la phototransformation directe d'une solution [VM]= $5 \times 10^{-5}$ M

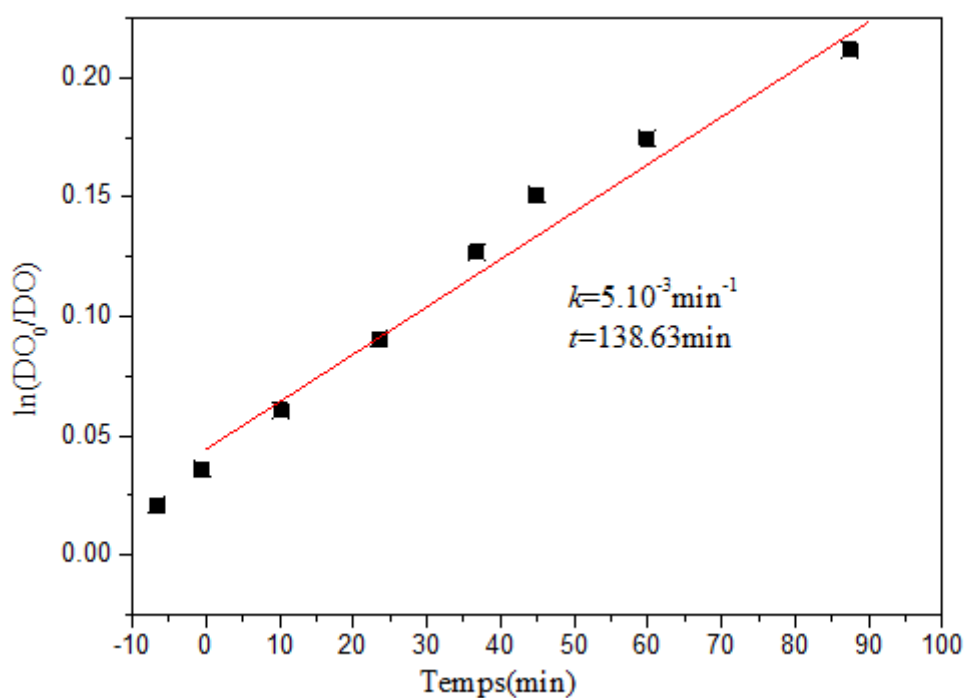


Fig .IV.9.Variation de  $\ln(DO)_0/(DO)$  en fonction du temps, lors de la phototransformation directe d'une solution [VM]=  $5 \times 10^{-5}$  M.

D'après la courbe  $\ln (DO_0/DO)$  et les équations IV.8 et IV.9, les paramètres photocatalytiques : constante de vitesse K et temps de demi-vie  $t_{1/2}$  sont déterminés.

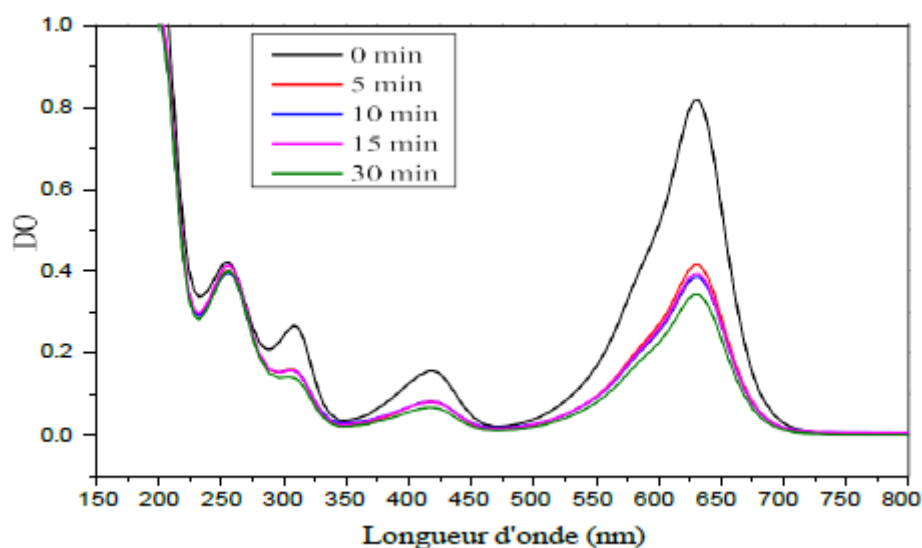
$$\ln\left(\frac{DO_0}{DO}\right) = kt \quad (IV.8)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (IV.9)$$

Le processus de la dégradation du VM peut être représenté avec une constante de vitesse de  $5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  et un temps de demi-vie de 138,63 min.

#### A.4.2. Adsorption du VM sur les couches minces de ZnO non dopé

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale avant l'acte photocatalytique. Elle est le siège d'une interaction entre la molécule à dégrader et la surface du catalyseur. Ce sont en principe ces molécules à l'état adsorbé qui conditionneraient la vitesse initiale de la photocatalyse. Avant de procéder à l'étude photocatalytique de la dégradation du VM par les films minces de ZnO non dopé. Nous avons jugé utile de vérifier d'abord, la capacité d'adsorption des différentes couches vis-à-vis du VM à l'obscurité, pour ce faire, nous avons suivi l'évolution de ce processus pour un temps de 30 minutes et pour les conditions expérimentales suivantes :  $[\text{VM}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $V = 150 \text{ ml}$ , à  $20 \pm 2^\circ \text{C}$ . Les résultats obtenus (figure IV.10) montrent que l'équilibre d'absorption du VM sur toutes les couches est atteint après 30 minutes d'agitation, avec un taux d'adsorption de 20%.

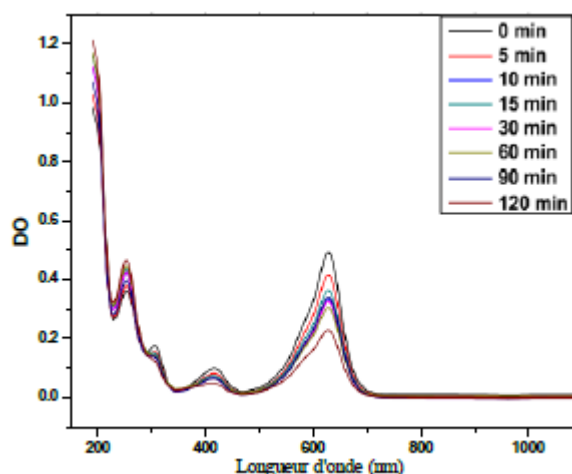


*Fig.IV.10.* Evolution du spectre UV-visible après l'adsorption du VM sur les films minces de ZnO non dopé.

#### A.4.3. Dégradation photo-catalytique du VM sous irradiation UV en présence des couches minces de ZnO non dopé

L'irradiation est pour un volume de 150 ml d'une solution  $[\text{VM}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ , en présence d'une couche mince de ZnO non dopé déposée sur un substrat de verre. Une agitation magnétique est maintenue afin d'homogénéiser la solution. Notons que le système a été agité

pendant 30 minutes juste avant l'irradiation (l'étape d'adsorption) afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption du colorant sur le catalyseur.



**Fig.IV.11.** Evolution du spectre UV-visible de photocatalyse pour les couches minces de ZnO non dopé.

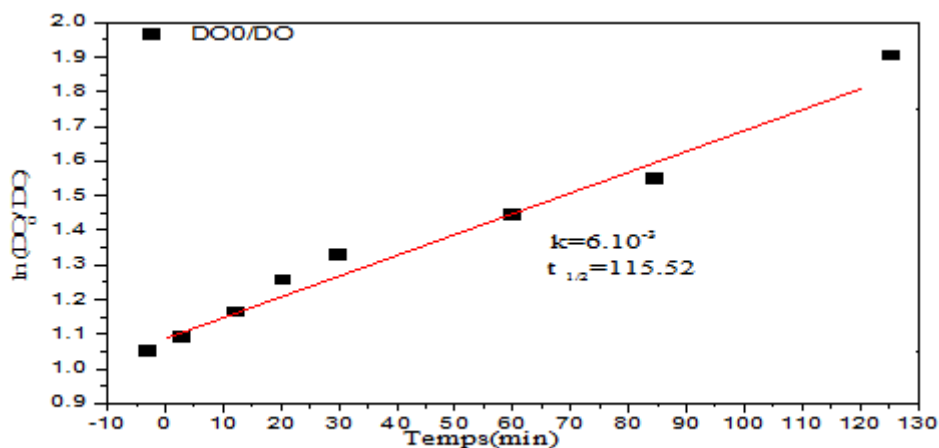
L'évolution du spectre UV-visible (figure IV.11) montre une diminution de la bande principale à 632 nm et changement d'intensité des autres bandes, notons une augmentation remarquable de la bande d'absorption à 252 nm. Cette évolution du spectre indique que la composition de la solution change au cours de l'irradiation et que la lumière émise induit la transformation photocatalytique du VM et l'apparition des photoproduits [7]. Le taux de dégradation pour un catalyseur peut être calculé selon équation IV.10.

$$\text{Taux de dégradation} = \frac{DO_0 - DO}{DO_0} \quad (IV.10)$$

$DO_0$  et  $DO$  sont les densités optiques mesurées à l'instant initial et à l'instant  $t$ , respectivement.

D'après les courbes et les calculs, on trouve un taux de dégradation de 53,56%, qui est une valeur remarquable, compte tenu de la méthode de dépôt et des propriétés des couches minces étudiées.

Le tracé de la cinétique de dégradation photo-catalytique de la figure IV.12, montre une cinétique de la dégradation avec une constante de vitesse  $K = 6.10^{-3} \text{ min}^{-1}$  et un temps de demi-vie  $t_{1/2} = 115.52 \text{ min}$ .



**Fig.IV.12.** Variation de  $\ln(DO)_0/(DO)$  en fonction du temps, lors de la photocatalyse des couches minces de ZnO

L'efficacité photocatalytique de ZnO sous forme de films minces peut être améliorée grâce au dopage par des éléments métalliques. Le nickel (Ni), le cuivre (Cu) et le fer (Fe) sont les éléments métalliques utilisés pour le dopage de ZnO dans cette étude.

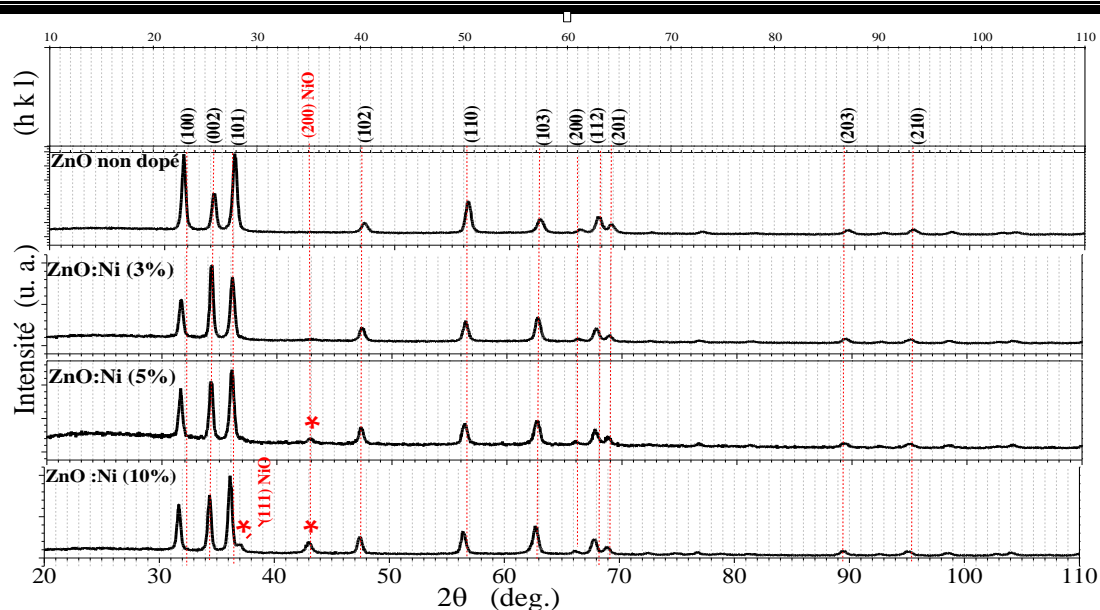
### B-L'oxyde de zinc dopé nickel (ZnO:Ni)

#### B.1. Propriétés structurales de ZnO: Ni

##### B.1.1. Etude des diagrammes de diffraction des rayons X

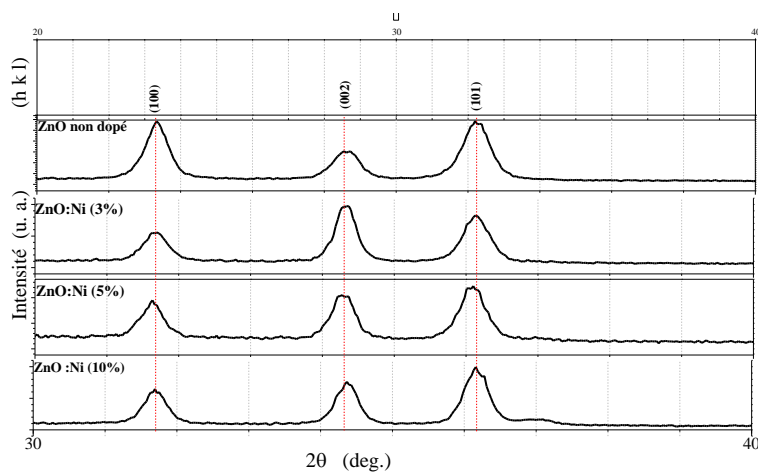
Les diffractogrammes de DRX des couches minces de ZnO non dopé et dopé Ni (3%, 5%, et 10%), préparées par la technique de spray pyrolyse sur des substrats en verre, ont été reportés sur la figure IV.13.

L'analyse des diffractogrammes montre que tous les films minces cristallisent dans une structure hexagonale de l'oxyde de zinc avec une intensité maximale dans les orientations (101), (002), (100), l'augmentation du taux de dopage par Ni change l'intensité des pics.



**Fig. IV.13.** Diffractogrammes des couches minces de ZnO non dopé et dopé (3,5 et 10)% Ni.

Pour un taux de dopage  $>3\%$  Ni, on remarque l'apparition de nouveaux pics qui indiquent la présence d'une phase secondaire. Les nouveaux pics, (111) qui apparaît à  $2\theta = 37.16^\circ$  et (200) qui apparaît à  $2\theta = 43^\circ$  caractérisent la phase NiO [8]. On observe aussi un petit décalage des pics (100), (002) et (101) vers les petites valeurs de l'angle de diffraction ( $2\theta$ )



**Fig IV.14.** Décalage des pics dans les couches minces de ZnO : Ni

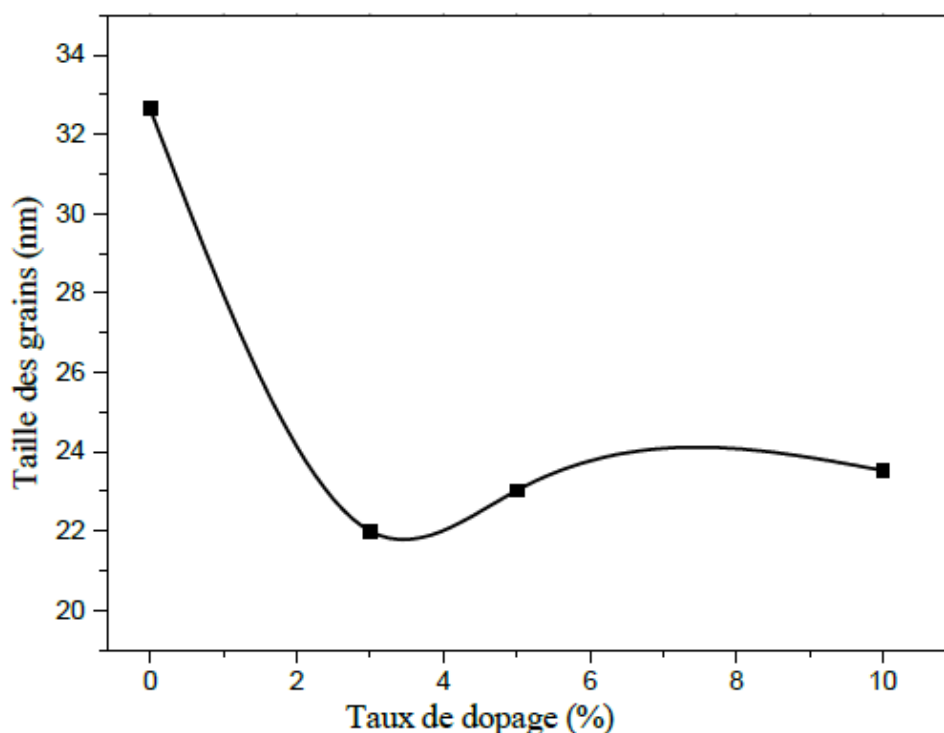
### B.1.1. La taille des cristallites

Apartir de la position  $2\theta$  et de la largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ) des pics (100), (002) et (101), nous avons mesuré la taille des cristallites moyenne ( $D$ ) pour les films minces de ZnO : Ni (3%), ZnO:Ni (5%), et ZnO : Ni (10%), les résultats sont présentés dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2.** Taille des cristallites des films minces de ZnO:Ni.

Film mince	ZnO non dopé	ZnO: Ni (3%)	ZnO: Ni (5%)	ZnO: Ni (10%)
D(nm)	32.64	22.004	23.229	23.527

La figure IV.15 présente l'évolution de la taille des cristallites des couches minces de ZnO :Ni en fonction du taux de dopage.



**Fig.IV.15.** Evolution de la taille des cristallites des couches minces de ZnO : Ni en fonction de dopage.

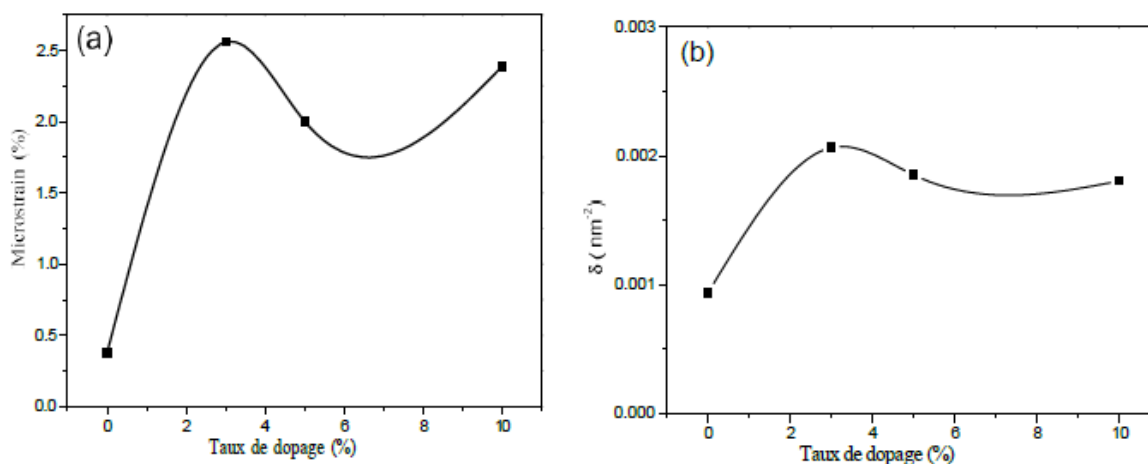
Les résultats présentés dans le tableau IV.2 et la figure IV.15 montrent que la taille des cristallites a diminué lors de l'augmentation du taux de dopage, ceci peut être dû à une perturbation de la croissance des cristallites de ZnO en présence d'une nouvelle phase de l'oxyde de nickel NiO, et probablement aussi au rayon ionique du nickel qui est inférieur à celui du zinc ( $r_{Ni^{2+}}=0.69\text{\AA}$ ,  $r_{Zn^{2+}}=0.74\text{\AA}$ ), ce qui provoque l'augmentation des microdéformations (voir §A.1.3) [9].

### A.1.3. La microdéformation et la densité des dislocations

L'incorporation des atomes dopants à la matrice des films minces provoque des changements sur la structure interne, le tableau IV.3 présente les valeurs de la microdéformation et de la densité de dislocation pour les films minces de ZnO : Ni.

**Tableau IV.3.** La microdéformation et la densité de dislocation pour les films minces de ZnO : Ni.

Taux de dopage(%)	$\varepsilon(\%)$	$\delta(\text{nm})^{-2}$
0	0.38	$9.409.10^{-4}$
3	2.56	$0.2065.10^{-2}$
5	2.42	$0.1853.10^{-2}$
10	2.39	$0.1806.10^{-2}$



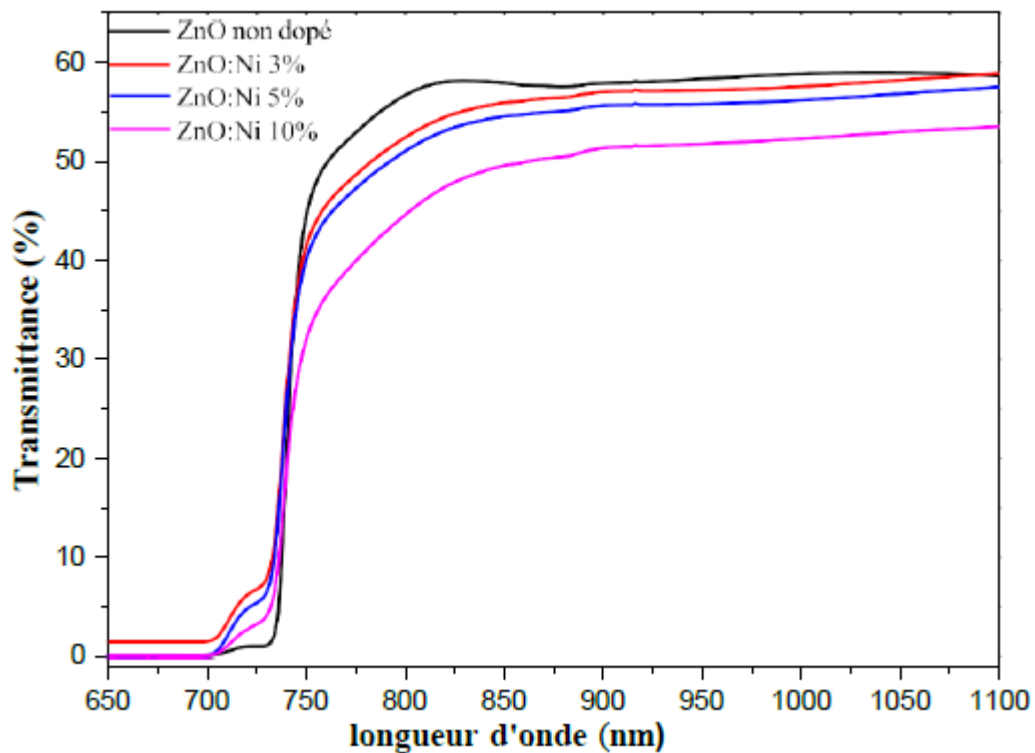
**Fig.IV.16.** Variations de la microdéformation (a) et de la densité de dislocation (b) pour les couches minces de ZnO : Ni.

La microdéformation et la densité de dislocation augmentent avec l'augmentation du taux de dopage, ceci peut être dû aux défauts créés par les impuretés apportées par les atomes dopants.

## B.2. Propriétés optiques de ZnO: Ni

Les spectres de transmittance pour les couches minces de ZnO non dopé et dopé (3, 5 et 10) % Ni sont présentés sur la figure IV.17.

La valeur moyenne de la transmittance dans le visible diminue de 60 % à 50 % lorsque la concentration de dopage augmente de 3 % à 10 %. Cela, peut être dû à l'incorporation des ions de Ni qui augmente le nombre des défauts, cela traduit aussi par l'augmentation de la microdéformation et la densité des dislocations, donc la création de niveaux d'énergie à l'intérieur de la bande de conduction, ces états énergétiques absorbent plus d'énergie et on sait que lorsque les défauts augmentent la transmittance diminue et l'absorption prend des valeurs maximales.



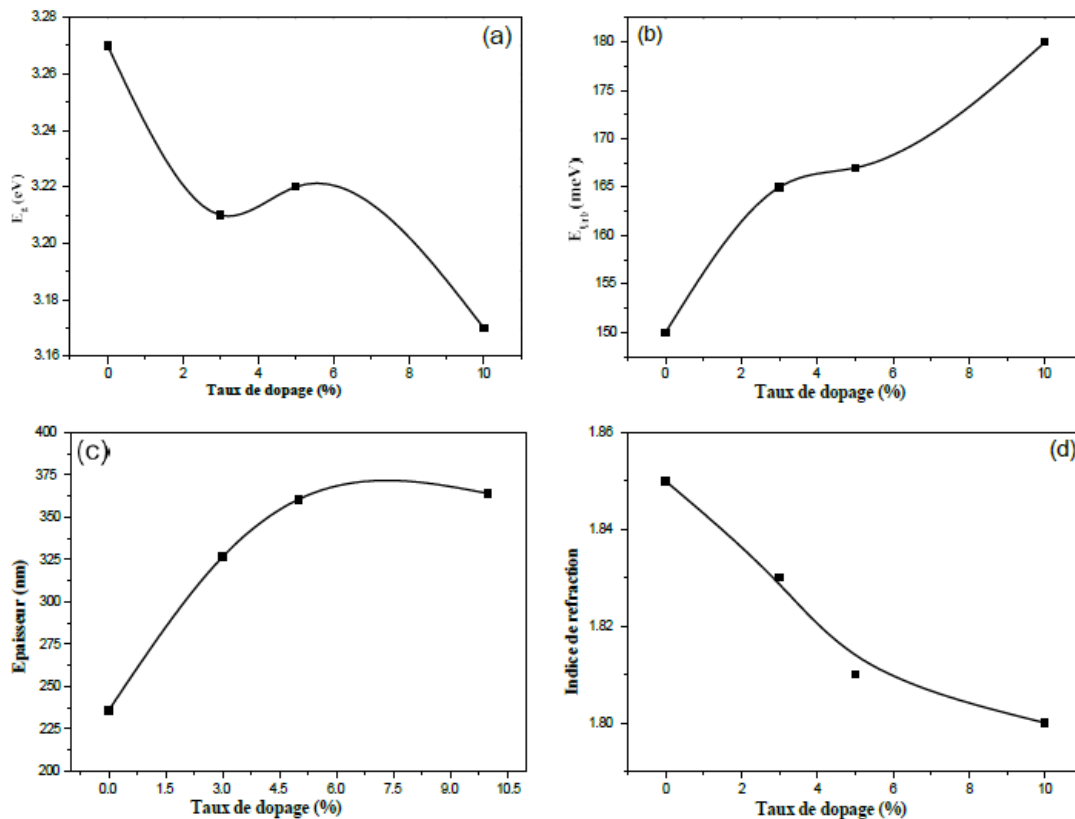
*Fig.IV.17.* Variation de la transmittance optique pour les couches minces de ZnO : Ni.

Les paramètres optiques déduits à partir des spectres de la figure IV.16, tel que l'énergie de gap, l'énergie d'Urbach, l'indice de réfraction et l'épaisseur des couches ont été présentés dans le tableau IV.4.

*Tableau IV.4.* L'énergie de gap, l'énergie d'Urbach, l'indice de réfraction et l'épaisseur des films minces de ZnO : Ni.

	$E_g$ (eV)	$E_{Urb}$ (meV)	$d$ (nm)	$n$
<b>ZnO non dopé</b>	3.27	150	236 nm	1.85
<b>ZnO:Ni (3%)</b>	3.21	165	326.63	1.83
<b>ZnO:Ni (5%)</b>	3.22	167	360.54	1.81
<b>ZnO:Ni (10%)</b>	3.17	180	364	1.8

La variation des paramètres optiques en fonction du taux de dopage est présentée sur la figure IV.18.



**Fig. IV.18.** Variation des paramètres optiques en fonction du taux de dopage

a)  $E_g$ , b)  $E_{Urb}$ , c) Épaisseur, d) indice de réfraction.

Les spectres de la figure IV.18 et le tableau IV.4 montrent l'effet du dopage sur les paramètres optiques des couches minces de ZnO:Ni.

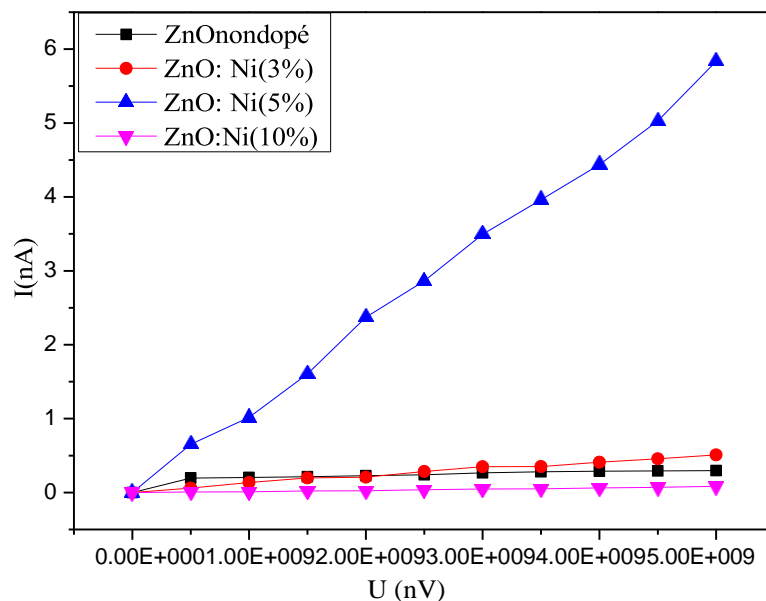
La variation de l'épaisseur de la couche est une conséquence de la porosité dans le matériau [10,11]. Il a été noté par quelques auteurs que l'ajout de dopant durant la croissance des films ZnO augmente l'épaisseur finale des films déposés, quel que soit la technique de dépôt ou la nature du dopant [12]. D'autre part, l'augmentation de taux de dopage augmente le désordre à l'intérieure de la couche ce qui se traduit par l'augmentation de paramètre d'Urbach de 150 meV à 180 meV.

L'indice de réfraction diminue lorsque le taux de dopage augmente. Comme nous l'avons constaté, l'augmentation de l'épaisseur de la couche se fait au détriment de la densité, par conséquent, la variation observée pour l'indice est tout à fait logique.

L'énergie de gap diminue aussi durant le dopage ce qui peut être dû aux niveaux énergétiques créés à l'intérieure de la bande interdite.

### B.3. Propriétés électriques de ZnO: Ni

Pour visualiser l'effet du dopage par Ni sur les propriétés électriques des couches minces de ZnO, des mesures courant-tension  $I$  (V) sont effectuées en utilisant la technique des deux pointes.



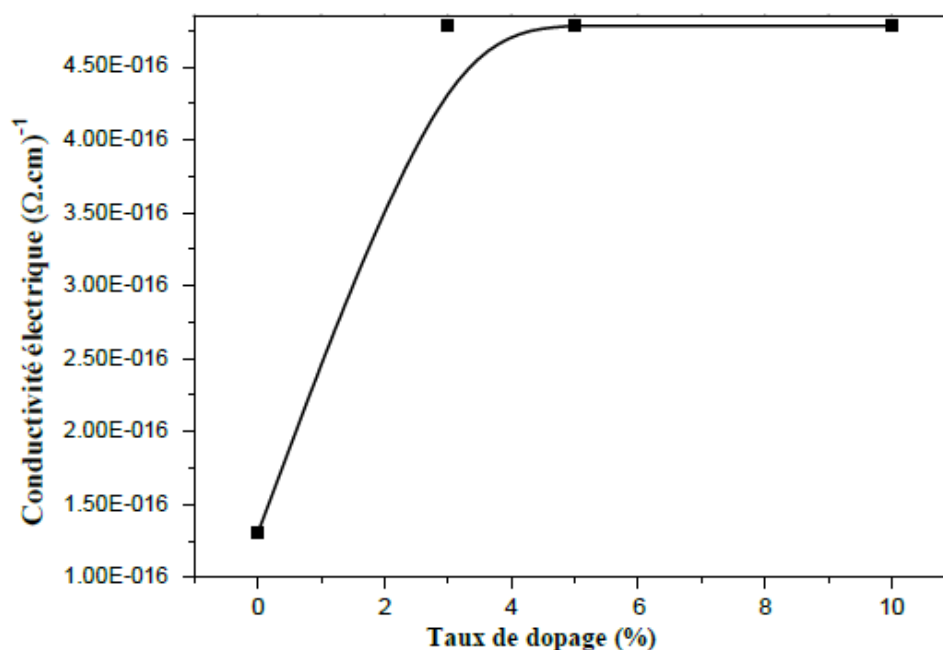
**Fig. IV.19.** La caractéristique courant-tension, pour les couches minces de ZnO : Ni

La caractéristique courant-tension représentée par la figure IV.19, montre une relation linéaire indiquant un contact ohmique avec différentes valeurs de résistance.

Le tableau IV.5 et les spectres de la figure IV.19, indiquent une augmentation remarquable dans les valeurs de la résistance, la valeur maximale est enregistrée avec l'échantillon de ZnO:Ni (5%), avec une valeur de  $R=8.76070.10^{10}$ , on remarque aussi une légère amélioration dans la conductivité qui peut être due à un excès de charges électriques fournies par les atomes de dopage.

**Tableau .IV.5.** La résistance et la conductivité électrique pour les films minces de ZnO:Ni

Taux de dopage(%)	0	3	5	10
$R$ ( $\Omega$ )	$4.52703.10^{10}$	$1.0193.10^{10}$	$8.7607099.10^{10}$	$6.007196.10^{10}$
$\sigma$ ( $\Omega.cm^{-1}$ )	$1.30328.10^{-16}$	$4.7823.10^{-16}$	$4.7822.10^{-16}$	$4.78210.10^{-16}$



*Fig.IV.20.* La variation de la conductivité électrique pour les couches minces de ZnO:Ni.

### B.3. Propriétés photocatalytiques de ZnO: Ni

Les propriétés photocatalytiques sont affectées par plusieurs facteurs, notamment les propriétés structurales, optiques et électriques. Dans cette partie, l'effet du dopage au nickel sur les propriétés photocatalytiques a été étudié.

#### B.3.1. Adsorption du VM sur les couches minces de ZnO:Ni

La capacité d'adsorption des différents films de ZnO:Ni est évalué pour un temps de 30 minutes et pour les conditions expérimentales suivantes:  $[\text{VM}] = 5 \times 10^{-5} \text{M}$ ,  $V = 150 \text{ ml}$  à  $20 \pm 2^\circ \text{C}$ . La figure IV.21, présente le cas du ZnO:Ni (5%). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.6 et la figure IV.22.

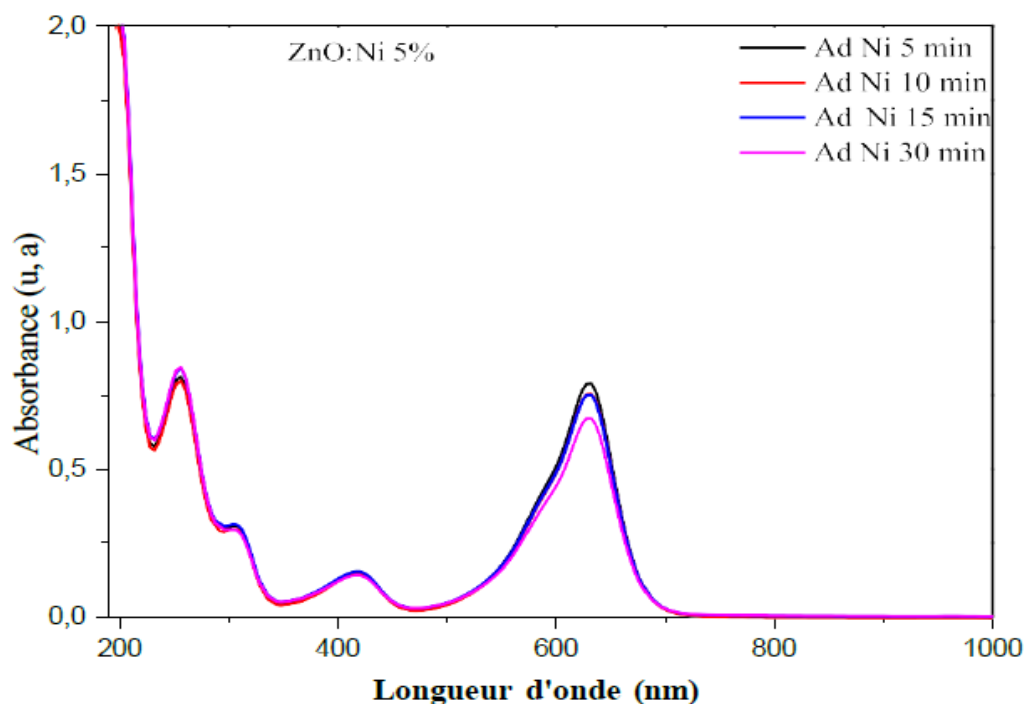


Fig.IV.21.Spectre UV-visible après adsorption du VM par les films mince de ZnO:Ni (5%).

L'équilibre d'absorption du VM sur une couche de ZnO:Ni (5%), est atteint après 30min, Avec un taux d'adsorption de 14.67%.

Tableau IV.6.Taux d'adsorption pour les couches minces de ZnO:Ni.

Taux de dopage(%)	0	3	5	10
Taux d'adsorption(%)	20	17.13	14.67	21.78

On remarque que le taux d'adsorption se change d'une couche mince a une autre avec des valeurs entre 17.13 % jusque à 21.78%.

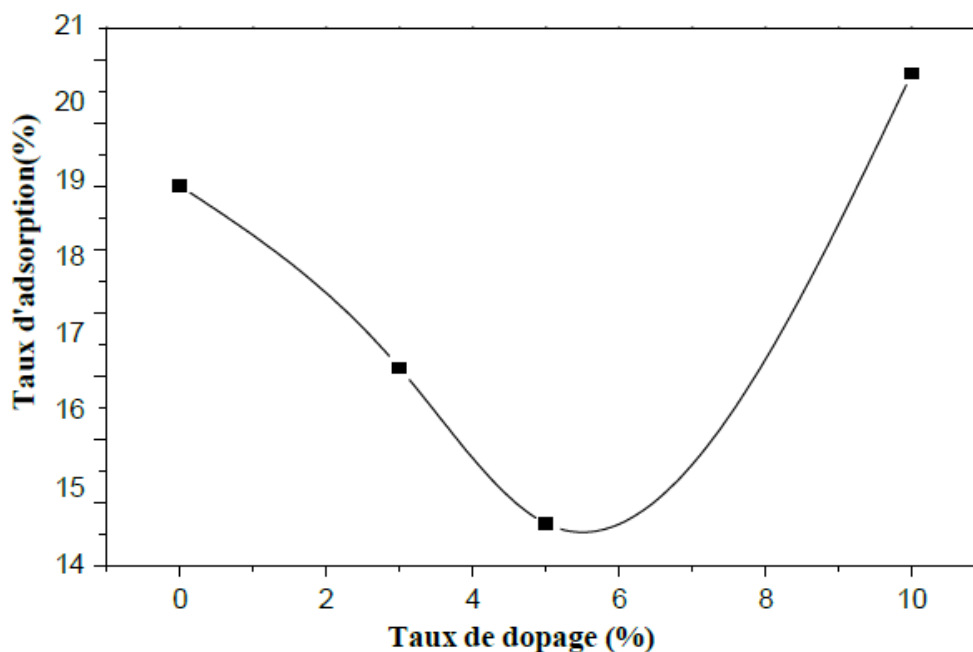
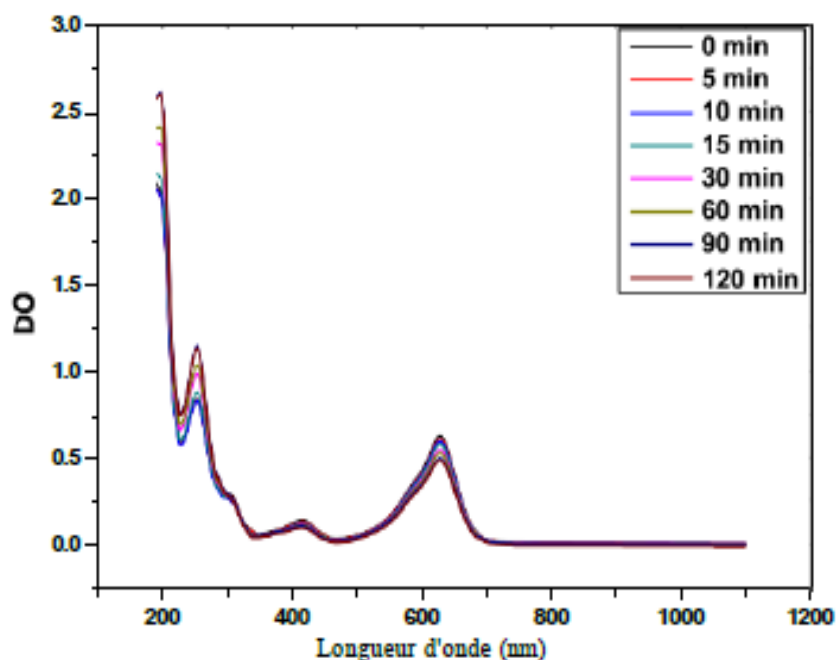


Fig.IV.22.Variation du taux d'adsorption avec le taux de dopage pour les films minces de ZnO:Ni.

### B.3.3. Dégradation photo-catalytique du VM sous irradiation UV pour les couches minces de ZnO:Ni

L'irradiation est pour un volume de 150 ml d'une solution  $[VM] = 5 \times 10^{-5}$  M, en présence d'une couche mince de ZnO:Ni déposée sur un substrat en verre, une agitation magnétique est maintenue afin d'homogénéiser la solution. Notons que le système a été agité pendant 30 minutes juste avant l'irradiation afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption du colorant sur le catalyseur. Le cas de ZnO:Ni (5%) est présenté dans la figure IV.23.

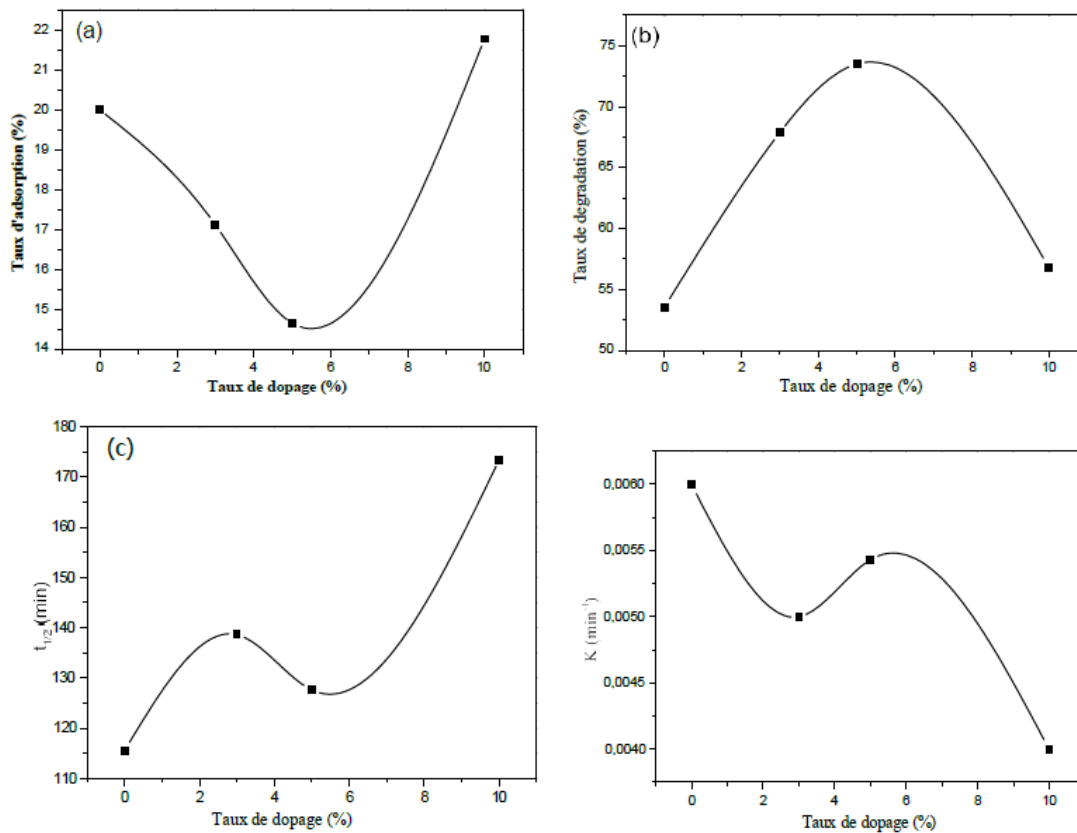


**Fig. IV.23.** Evolution du spectre UV-visible de la photocatalyse pour les couches minces de ZnO:Ni (5%).

Le tableau IV.7 et les spectres de la figure IV.24, présente l'évolution des paramètres photocatalytiques avec l'augmentation du taux de dopage.

**Tableau .IV.7.** Les paramètres photocatalytiques pour les couches minces de ZnO:Ni.

Paramètre optique	Taux d'adsorption	Taux de dégradation	K	$t_{1/2}$ (min)
Taux de dopage (%)	(%)	(%)	( $\text{min}^{-1}$ )	
0	20	53.56	$6.10^{-3}$	115.52453
3	17.13	67.87	$5.10^{-3}$	138.62944
5	14.67	73.5	$5.34.10^{-3}$	127.65141
10	21.78	56.8	$4.10^{-3}$	173.2868



**Fig.IV.24.** Evolution des paramètres photocatalytiques avec le dopage pour les couches minces de ZnO:Ni.

Le taux de dégradation augmente avec l'augmentation du taux de dopage jusqu'à 73.5% (le cas des films minces de ZnO:Ni (5%)).

### C-L'oxyde de zinc dopé cuivre (ZnO:Cu)

#### C.1. Propriétés structurales de ZnO: Cu

##### C.1.1. Etude des diagrammes de diffraction des rayons X

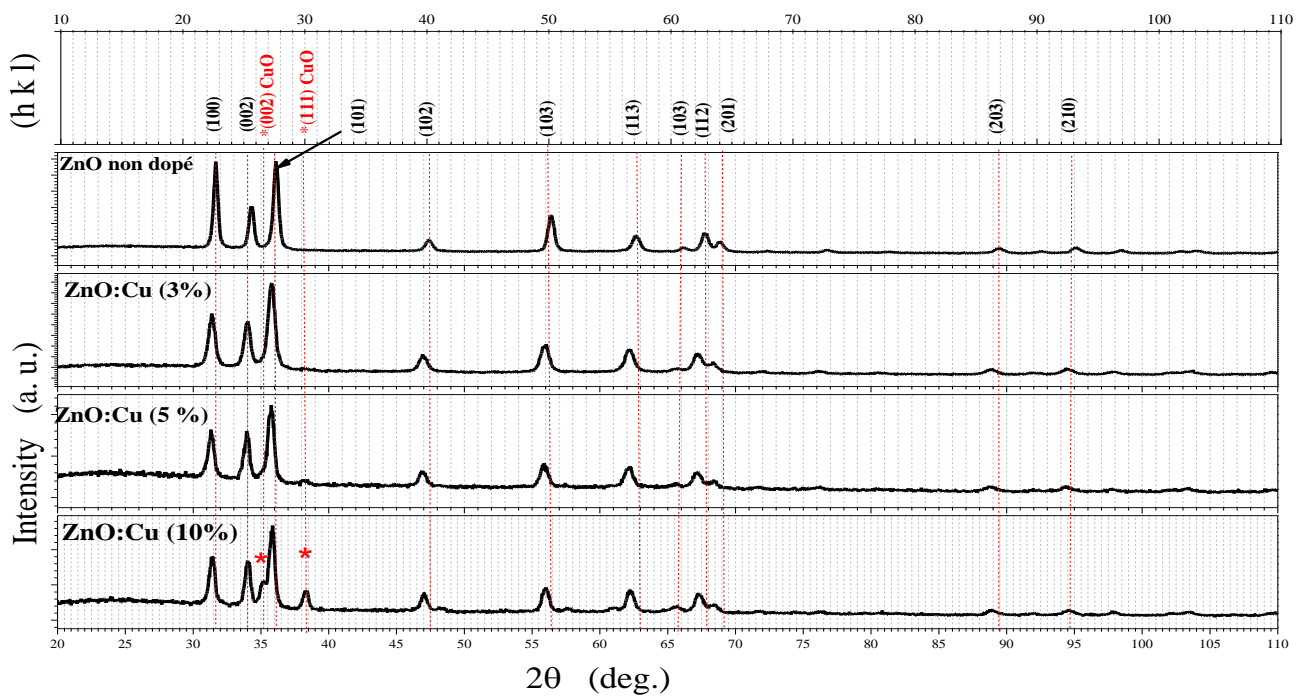
Les diffractogrammes de DRX pour les couches minces de ZnO non dopé et dopé (3%, 5% et 10%) Cu préparées par la technique de spray pyrolyse ont été reportés sur la figure IV.25.

L'analyse des diffractogrammes montre que tous les films minces cristallisent dans une structure hexagonale de l'oxyde de zinc avec une intensité maximale dans les orientations (101), (002), (100).

L'augmentation de taux de dopage par Cu change l'intensité des pics, pour un taux de dopage de 10%, on remarque l'apparition des nouveaux pics, cette apparition indique la présence d'une phase secondaire.

Les nouveaux pics, (002) apparaît à  $35.73^\circ$  et (111) apparaît à  $2\theta = 38.87^\circ$ , caractérisent la phase de CuO [13].

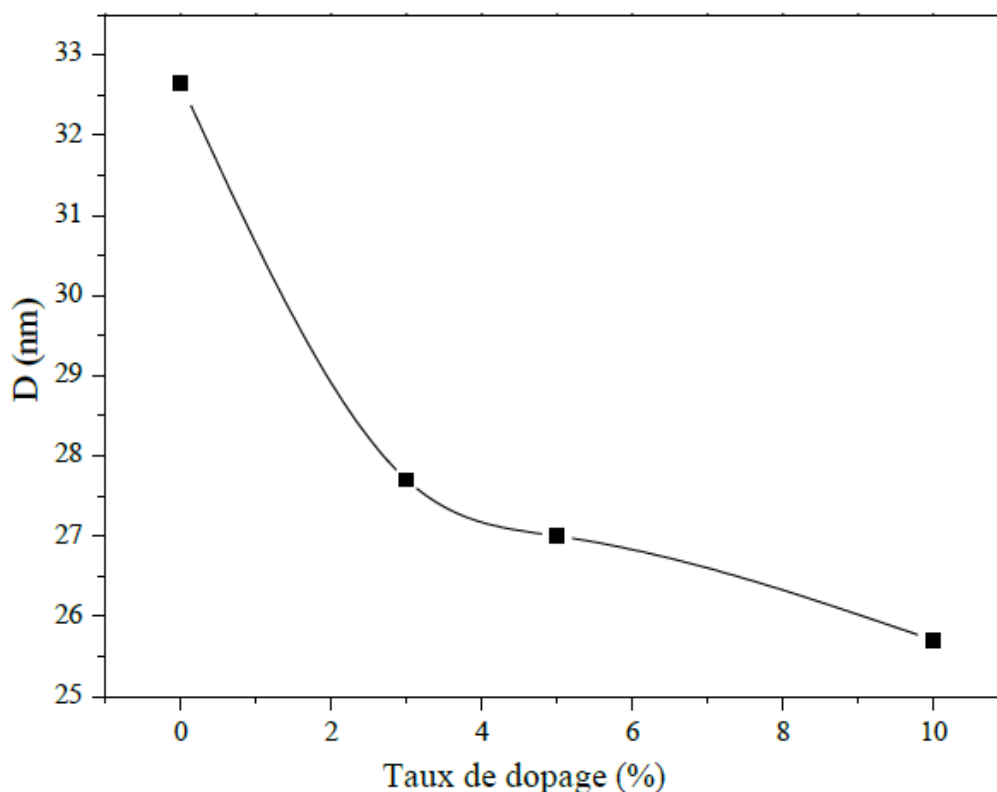
On observe aussi un petit décalage des pics (101), (002), et (100) vers les petites valeurs d'angle de diffraction ( $2\theta$ ).



*Fig.IV.25.* Diffractogrammes des couches minces de ZnO non dopé et dopé (3, 5 et 10) % Cu.

### C.1.1. La taille des cristallites

A partir de la position ( $2\theta$ ) et de la largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ) des pics (100), (002) et (101) nous avons mesuré la taille des cristallites moyenne ( $D$ ), pour les films minces de ZnO non dopé et ZnO:Cu (3%, 5%, et 10%), les résultats sont présentés dans le tableau IV.8.



**Fig.IV.26.**La taille des cristallites pour les couches minces de ZnO:Cu.

**Tableau IV.8.**Taille des cristallites des films minces de ZnO:Cu.

Taux de dopage(%)	0	3	5	10
D(nm)	32.64	27.7	27.0	25.7

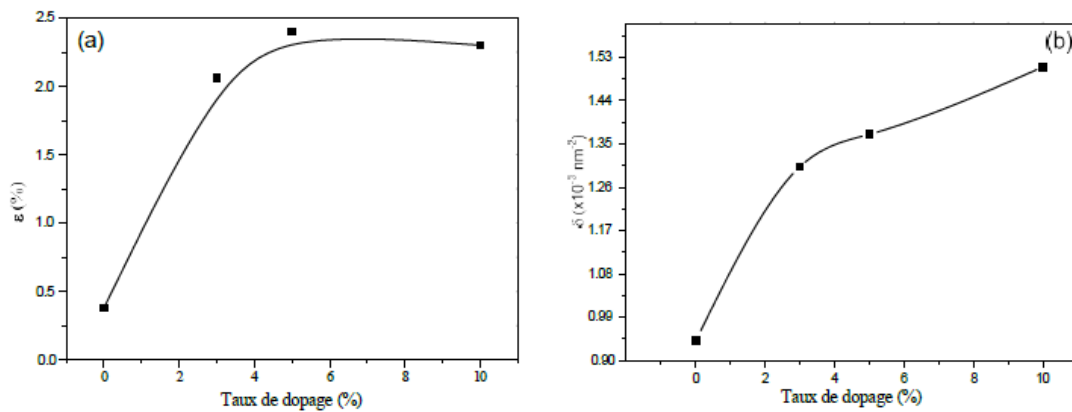
Les résultats du tableau IV.8 et la figure IV.26 montrent que la taille des cristallites a diminué lors de l'augmentation du taux de dopage, ceci peut être dû aux rayons atomiques de Cu (1,28 Å) et de Zn (0.74 Å) [14].

### C.1.3.La microdéformation et la densité des dislocations

L'incorporation des atomes dopants à la matrice des films minces provoque des changements sur la structure interne, le tableau IV.9 présente la microdéformation et la densité des dislocations des films minces de ZnO :Cu.

**Tableau IV.9.**La microdéformation et la densité des dislocations des films minces de ZnO:Cu.

Tauxdedopage(%)	$\epsilon$ (%)	$\delta$ (nm) <sup>-2</sup>
0	0.38	$9.409 \cdot 10^{-4}$
3	2.06	$1.303 \cdot 10^{-3}$
5	2.40	$1.37 \cdot 10^{-3}$
10	2.30	$1.51 \cdot 10^{-3}$



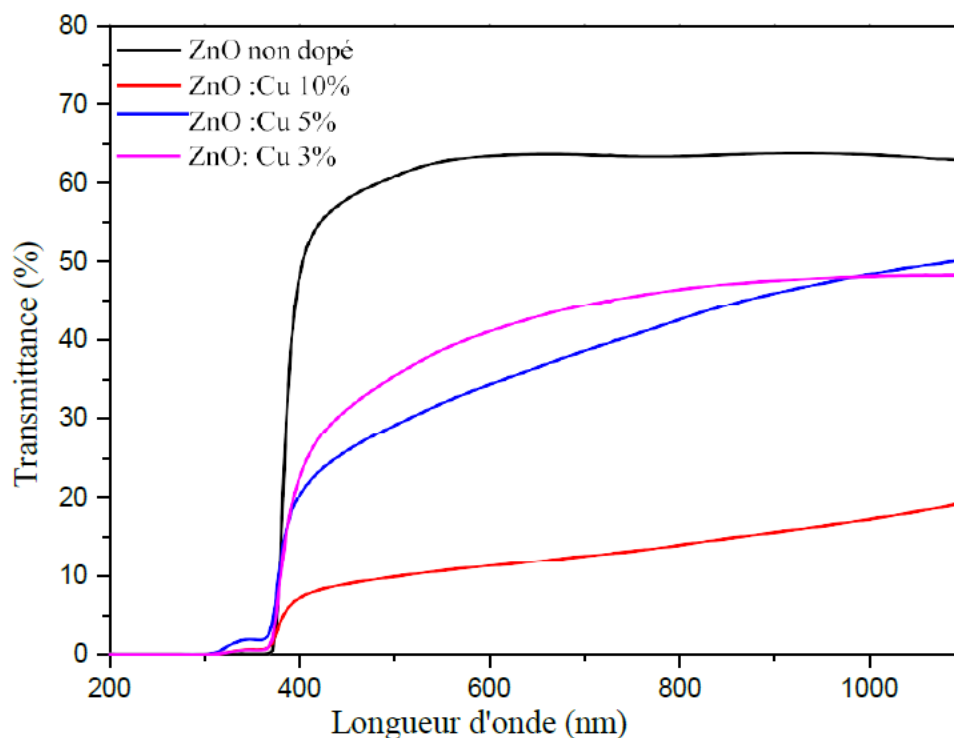
**Fig.IV.27.** Variation de la microdéformation (a) et la densité de dislocation (b) pour les couches minces de ZnO : Cu.

La microdéformation et la densité de dislocation augmentent avec l'augmentation du taux de dopage, ceci peut être dû aux défauts et impuretés créés par les atomes dopants.

### C.2. Propriétés optiques de ZnO: Cu

Les spectres de transmittance pour les couches minces de ZnO non dopé et ZnO dopé (3,5 et 10) % Cu sont présentés à la figure IV.28.

La valeur moyenne de la transmittance dans le visible diminue de 60 % à 19 % lorsque la concentration de dopage augmente de 3 % à 10 %. Cela peut être dû à l'incorporation des ions de Cu donc la création de niveaux d'énergie à l'intérieur de la bande de conduction, ces états énergétiques absorbent plus d'énergie, et on sait que lorsque les défauts augmentent la transmittance diminue et l'absorption prend des valeurs maximales.



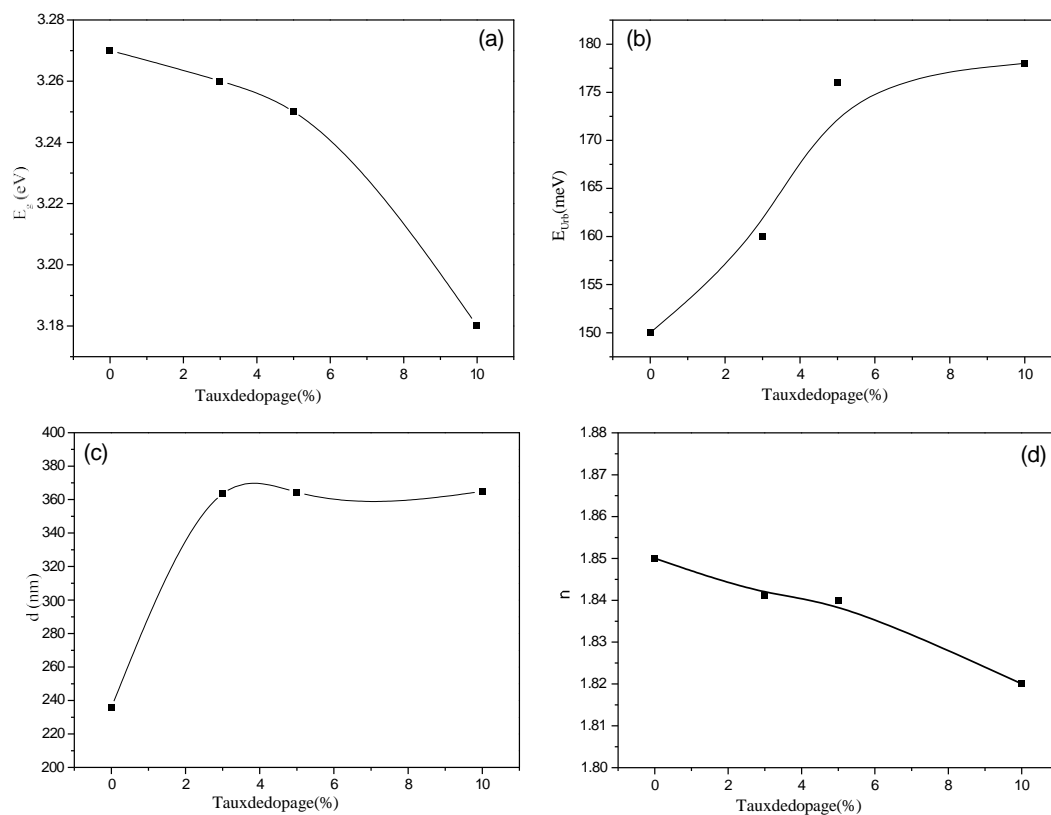
**Fig.IV.28.** Variation de la transmittance optique pour les couches minces de ZnO:Cu.

Les paramètres optiques déduits à partir des spectres de la figure IV.28, tel que l'énergie de gap, l'énergie d'Urbach, l'indice de réfraction et l'épaisseur des couches ont présentés dans le tableau IV.10.

**Tableau IV.10.** L'énergie de gap, l'énergie d'Urbach, l'indice de réfraction et l'épaisseur pour les films minces de ZnO:Cu.

	$E_g$ (eV)	$E_{Urb}$ (meV)	$d$ (nm)	$n$
<b>ZnO non dopé</b>	3.27	150	236	1.85
<b>ZnO:Cu(3%)</b>	3.26	160	363.63	1.841
<b>ZnO:Cu(5%)</b>	3.25	176	364.54	1.840
<b>ZnO:Cu(10%)</b>	3.18	178	365	1.82

Les variations des paramètres optiques en fonction du taux de dopage sont présentées sur la figure IV.29.



**Fig.IV.29.** Variations des paramètres optiques pour les couches mince de ZnO:Cu en fonction du taux de dopage; (a)  $E_g$ , (b)  $E_{Urb}$ , (c) Épaisseur, et (d) indice de réfraction.

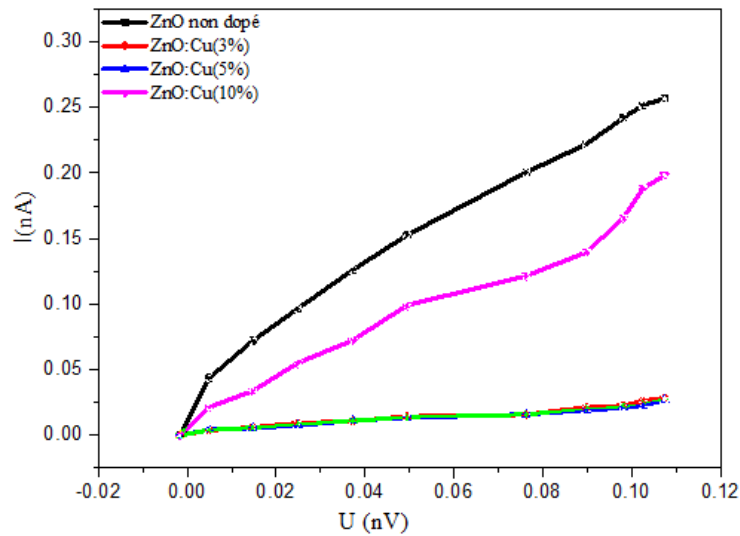
Les spectres de la figure IV.29 et le tableau IV.10 montrent l'effet du dopage sur les paramètres optiques des couches minces de ZnO:Cu.

L'augmentation du taux de dopage augmente le désordre à l'intérieur de la couche, cela se traduit par l'augmentation du paramètre d'Urbach de 150 meV à 178 meV.

L'indice de réfraction diminue et l'épaisseur augmente, et l'énergie de gap diminue aussi avec le taux de dopage, ce qui peut être dû aux niveaux énergétiques créés à l'intérieur de la bande interdite par les dopants.

### C.3. Propriétés électriques de ZnO: Cu

Pour visualiser l'effet du dopage par Cu sur les propriétés électriques des couches minces de ZnO, des mesures courant-tension  $I(V)$  sont effectuées utilisant la technique des deux pointes.



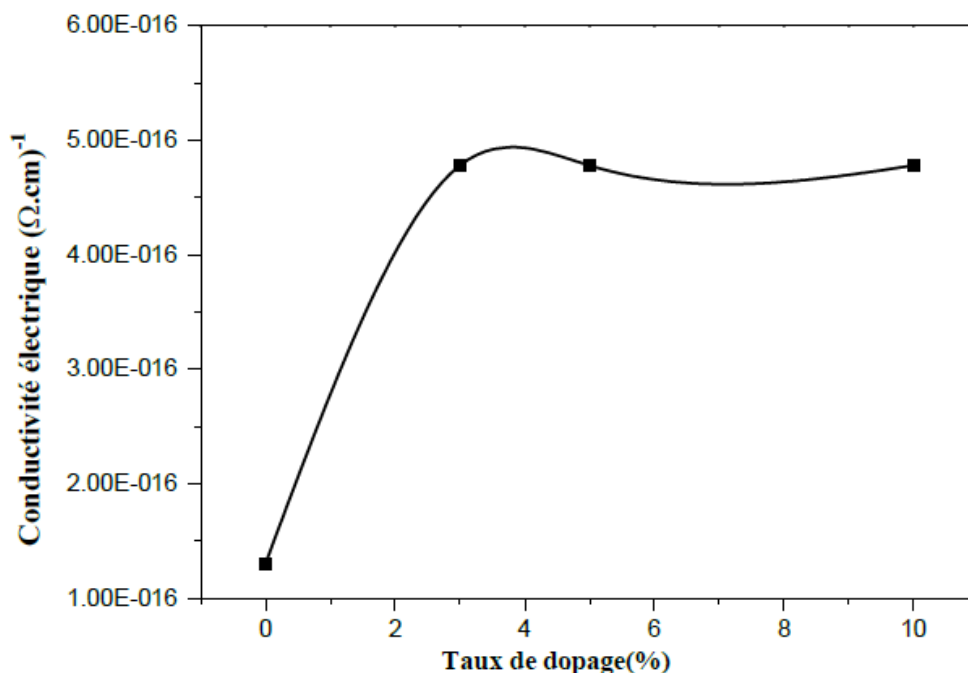
**Fig.IV.30.**Caractéristique courant-tension pour les films minces de ZnO:Cu

La caractéristique courant-tension montre une relation linéaire indiquant un contact ohmique avec différentes valeurs de résistance.

Le tableau IV.11, et les spectres de la figure IV.30, indiquent une augmentation remarquable dans les valeurs de résistance, et une légère amélioration dans la conductivité.

**Tableau .IV.11.**La résistance et la conductivité électrique pour les films minces de ZnO:Cu.

Taux dedopage(%)	0	3	5	10
<b>R (<math>\Omega</math>)</b>	$4.52703.10^{10}$	$5.0193.10^{10}$	$5,7607099.10^{10}$	$7.017196.10^{10}$
<b><math>\sigma(\Omega.cm)^{-1}</math></b>	$1.30328.10^{-16}$	$4.8978.10^{-16}$	$4.8765.10^{-16}$	$4.8976.10^{-16}$



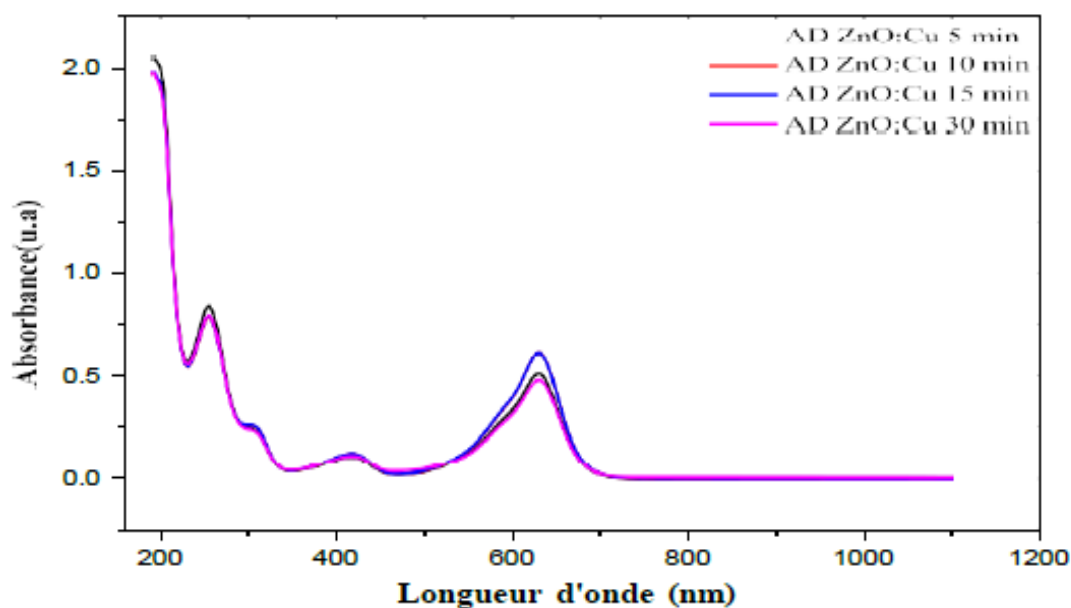
**Fig.IV.31.** La variation de la conductivité électrique pour les couches minces de ZnO:Cu.

### C.3. Propriétés photocatalytiques de ZnO: Cu

#### C.3.1. Adsorption du VM sur les couches minces de ZnO:Cu

La capacité d'adsorption des différents films de ZnO:Cu est évaluée pour un temps de 30 min et pour les conditions expérimentales suivantes:  $[VM] = 5 \times 10^{-5} M$ ,  $V = 150 \text{ ml}$  à  $(20 \pm 2) ^\circ C$ . La figure IV.32 présente le cas du ZnO:Cu (5%).

Les résultats obtenus pour le taux d'adsorption pour tous les films de ZnO:Cu sont résumés dans le tableau IV.12 et présentés dans la figure IV.33.



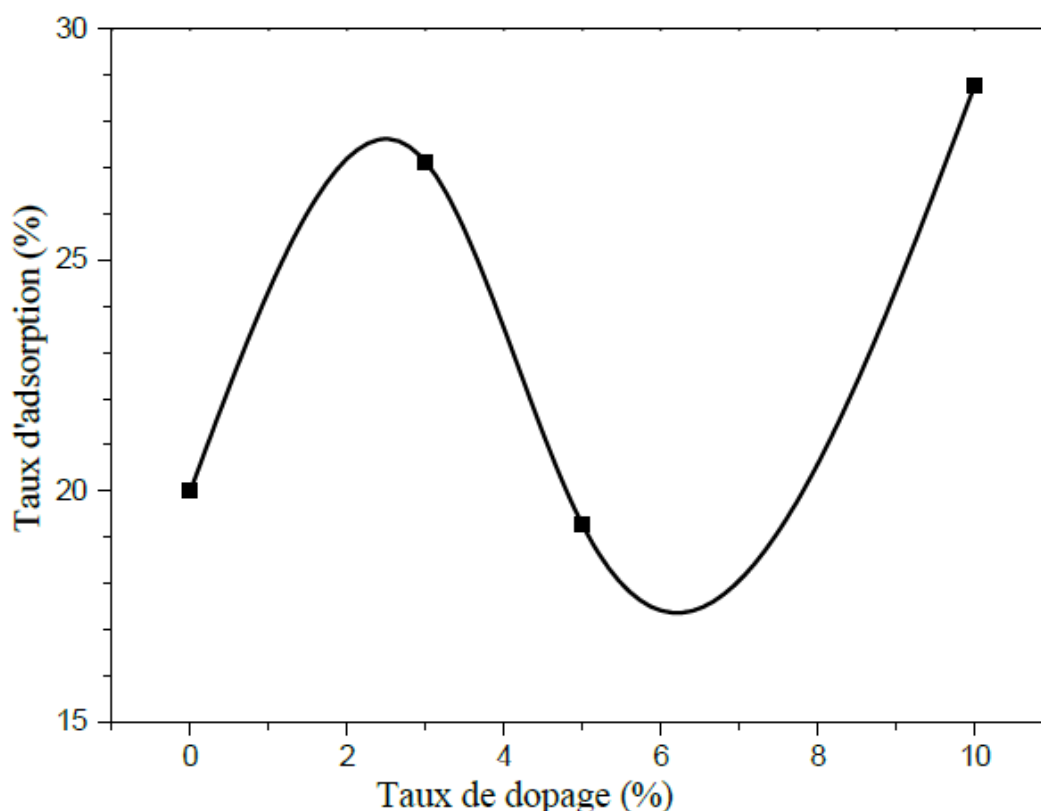
**Fig.IV.32.** Evolution du spectre UV-Visible après adsorption du VM par les couches minces de ZnO : Cu (5%).

L'équilibre d'absorption du VM sur les couches de ZnO:Cu (5%), est atteint après 30 minutes d'agitation, avec un taux d'adsorption de 19.26%.

**Tableau IV.12.** Taux d'adsorption pour les couches minces de ZnO:Cu.

Taux de dopage(%)	0	3	5	10
Taux d'adsorption(%)	20	27.13	19.26	28.78

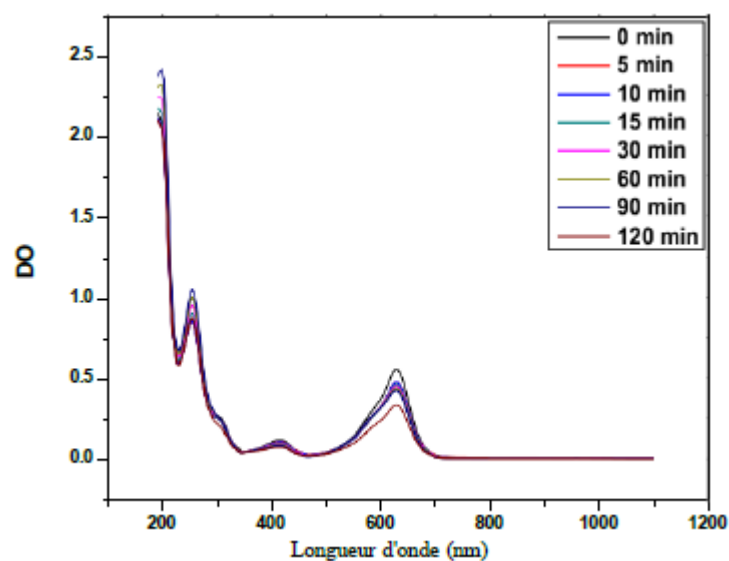
Le taux d'adsorption change d'une couche mince a une autre avec des valeurs situées entre 19.26 % et 28.78 %, cet effet est dû aux propriétés morphologiques, optiques, et électriques des films minces.



**Fig.IV.33.** Variation du taux d'adsorption avec le taux de dopage pour les films minces de ZnO:Cu.

### C.3.3. Dégradation photo-catalytique du VM sous irradiation UV en présence des couches minces de ZnO : Cu

L'irradiation est pour un volume de 150 ml d'une solution  $[VM] = 5 \times 10^{-5}$  M, en présence d'une couche mince de ZnO:Cu déposée sur un substrat de verre. Le cas de ZnO:Cu (5%) est présenté dans la figure IV.34.

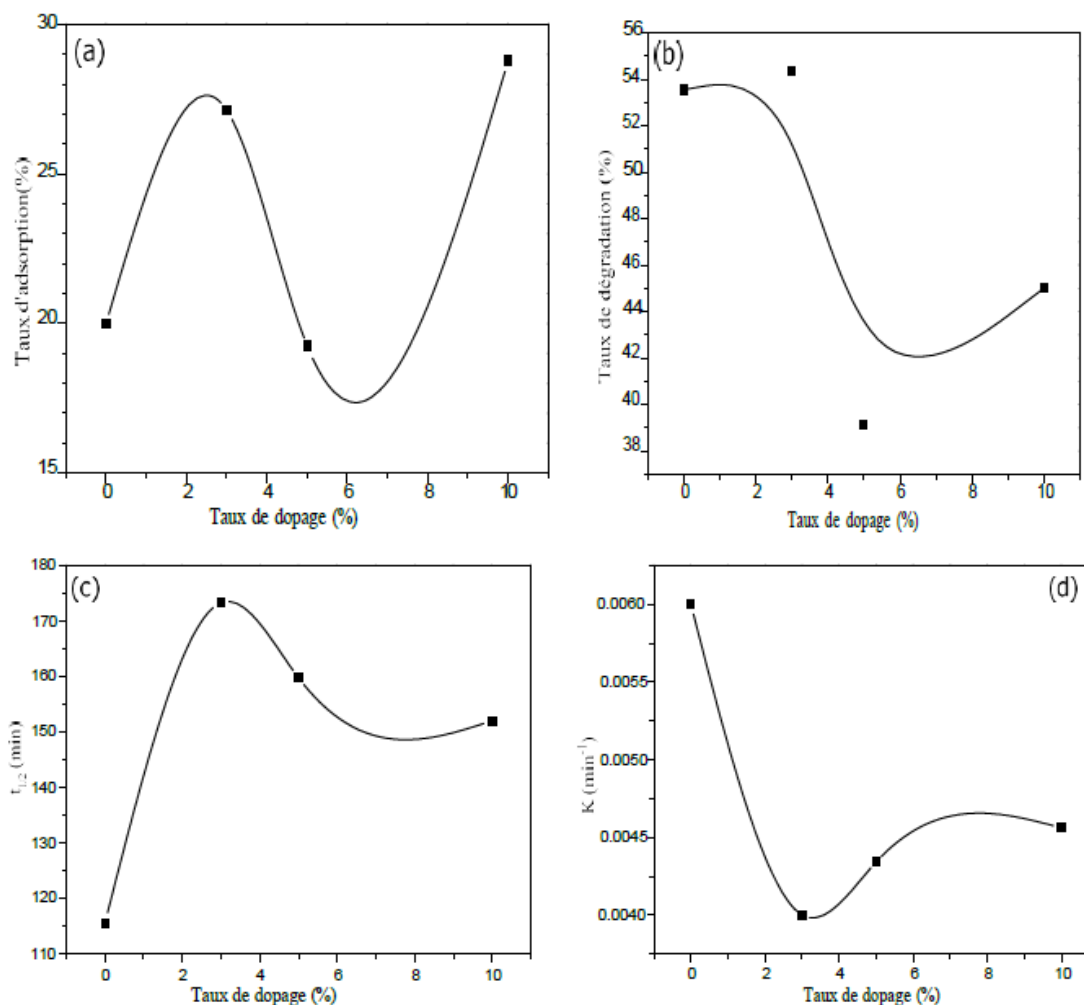


**Fig.IV.34.** Evolution du spectre UV-visible de la photocatalyse pour les couches minces de ZnO:Cu (5%).

Le tableau IV.13 et les spectres de la figure IV.35 présentent l'évolution des paramètres photocatalytiques avec l'augmentation du taux de dopage.

**Tableau IV.13.** Les paramètres photocatalytiques pour les couches minces de ZnO:Cu

Paramètre optique	Taux d'adsorption	Taux de dégradation	K(min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)
Taux de dopage(%)	(%)	(%)		
0	20	53.56	6.10 <sup>-3</sup>	115.52453
3	27.13	54.34	4.10 <sup>-3</sup>	173.2868
5	19.26	39.12	4.34.10 <sup>-3</sup>	159.71133
10	28.78	45.78	4.56.10 <sup>-3</sup>	152.00596



**Fig.IV.35.** Evolution des paramètres photocatalytiques avec le dopage pour les couches minces de ZnO:Cu.

Le taux de dégradation augmente avec l'augmentation du taux de dopage. Cette amélioration est due à plusieurs paramètres ; la morphologie des couches, la transmittance optique, et la conductivité électrique.

## D- L'oxyde de zinc dopé fer (ZnO:Fe)

### D.1. Propriétés structurales de ZnO: Fe

#### D.1.1. Etude des diagrammes de diffraction des rayonsX

Les diffractogrammes de DRX des couches minces de ZnO non dopé et dopé (3%, 5%, et 10%) Fe préparées par la technique de spray pyrolyse ont été reportés sur la figure IV.36. L'analyse des diagrammes montre que tous les films minces cristallisent dans une structure

hexagonale de l'oxyde de zinc avec une intensité maximale dans les orientations (101), (002), l'augmentation du taux de dopage par Fe change l'intensité des pics.

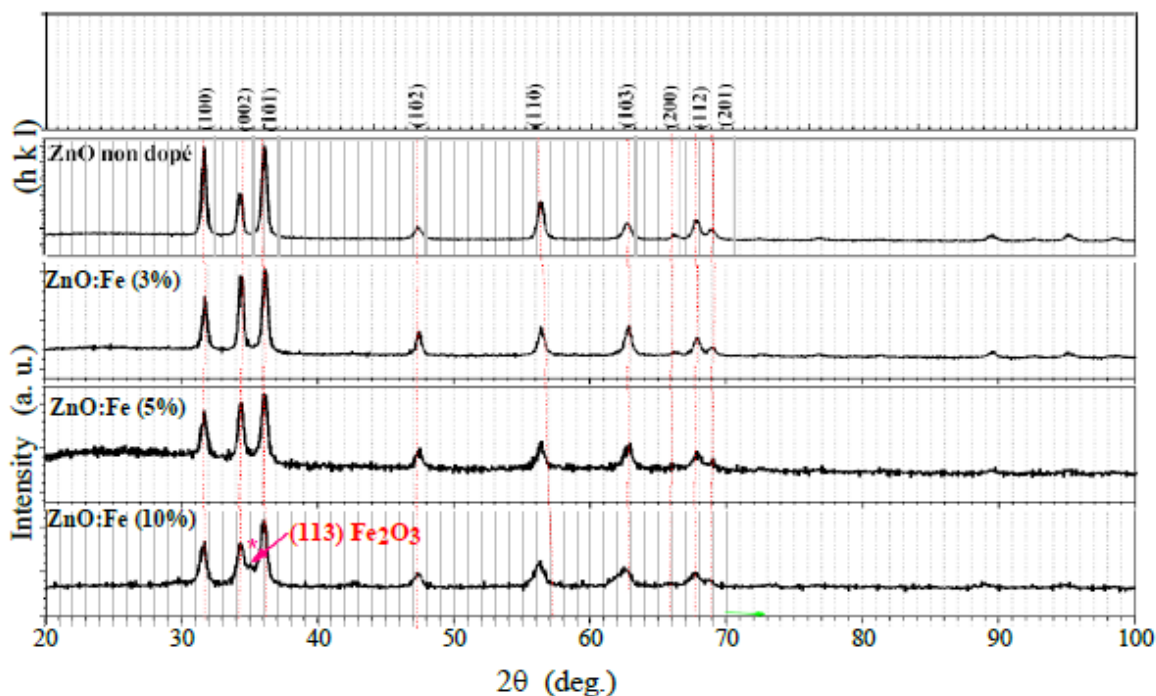


Fig.IV.36. Diffractogrammes des couches minces de ZnO:Fe.

Pour un taux de dopage de 10% Fe, on remarque l'apparition d'un nouveau pic, cette apparition indique la présence d'une phase secondaire, le nouveau pic (113) qui apparaît à  $2\theta = 35.00^\circ$  caractérise la phase  $Fe_2O_3$  [15]. On observe aussi un petit décalage des pics (101), (002), et (100) vers les petites valeurs d'angle de diffraction ( $2\theta$ ).

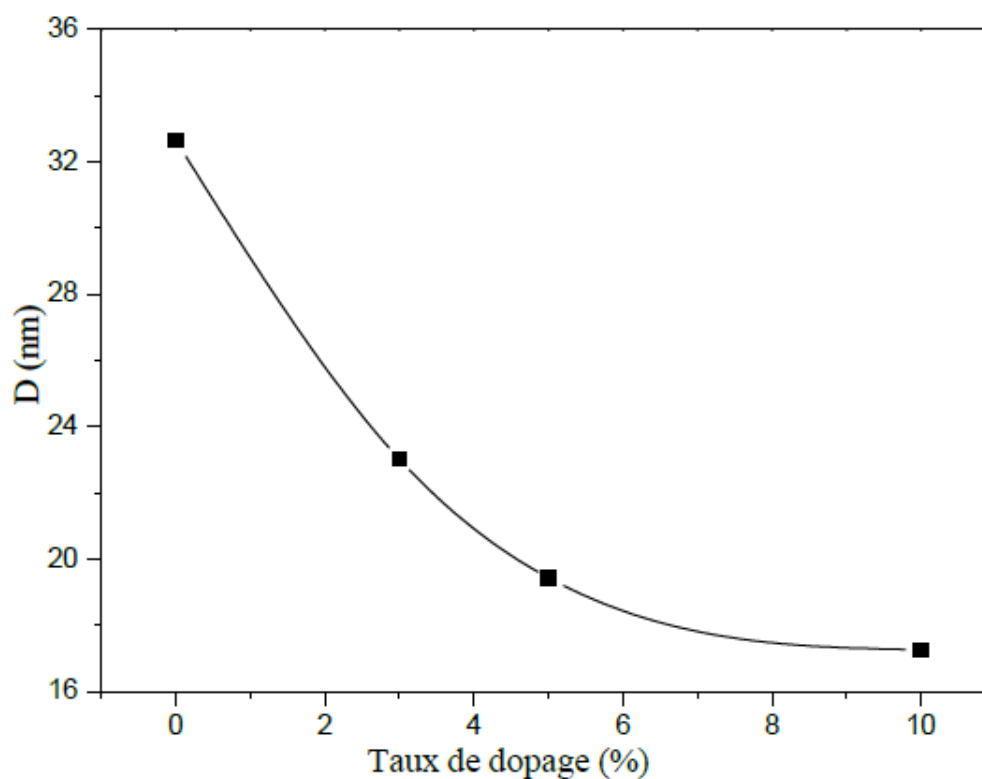
#### D.1.1. La taille des cristallites

Apartir de la position  $2\theta$  et de la largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ) des pics (100), (002) et (101), nous avons mesuré la taille des cristallites ( $D$ ), pour les films minces ZnO : Fe (3%), ZnO : Fe (5%), ZnO : Fe (10%), les résultats sont présentés dans le tableau IV.14.

Tableau.IV.14. Taille des cristallites des films minces de ZnO:Fe.

Film mince	ZnO nondopé	ZnO:Fe (3%)	ZnO:Fe (5%)	ZnO:Fe (10%)
D(nm)	32.64	23.01	19.43	17.26

La figure IV.37 présente l'évolution de la taille des cristallites des couches minces de ZnO:Fe.



*Fig.IV.37.*Taille des cristallites des couches minces de ZnO:Fe.

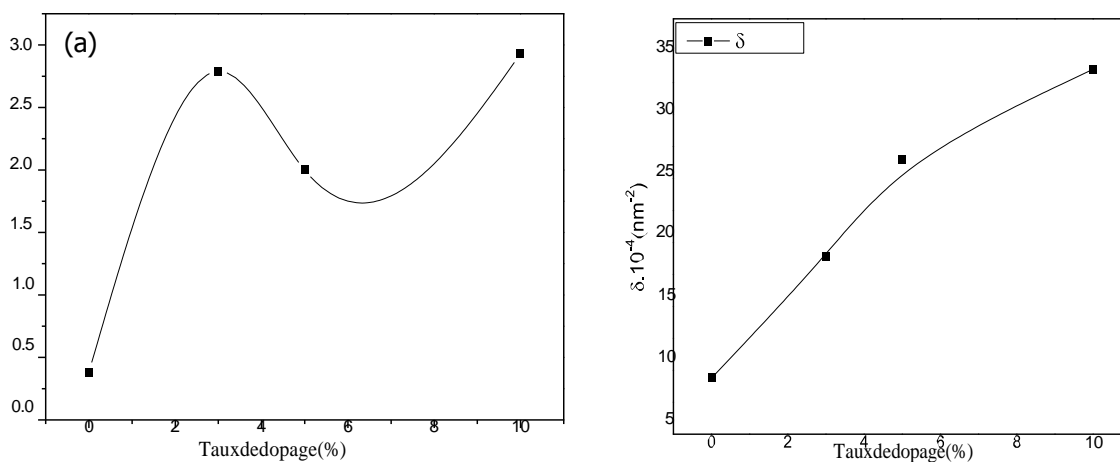
Le tableau IV.14 et la figure IV.37 montrent que la taille des cristallites diminue lors de l'augmentation du taux de dopage, ceci peut être dû au rayon ionique du fer qui est proche à celui du zinc ( $r_{Ni^{2+}}=0.65 \text{ \AA}$ ,  $r_{Zn^{2+}}=0.74 \text{ \AA}$ ). [15].

### D.1.3.La microdéformation et la densité des dislocations

L'incorporation des atomes dopants à la matrice des films minces provoque des changements sur la structure interne, le tableau IV.15 présente la microdéformation et la densité de dislocation des films minces de ZnO :Fe.

*Tableau.IV.15.*La microdéformation et la densité de dislocation des films minces de ZnO:Fe.

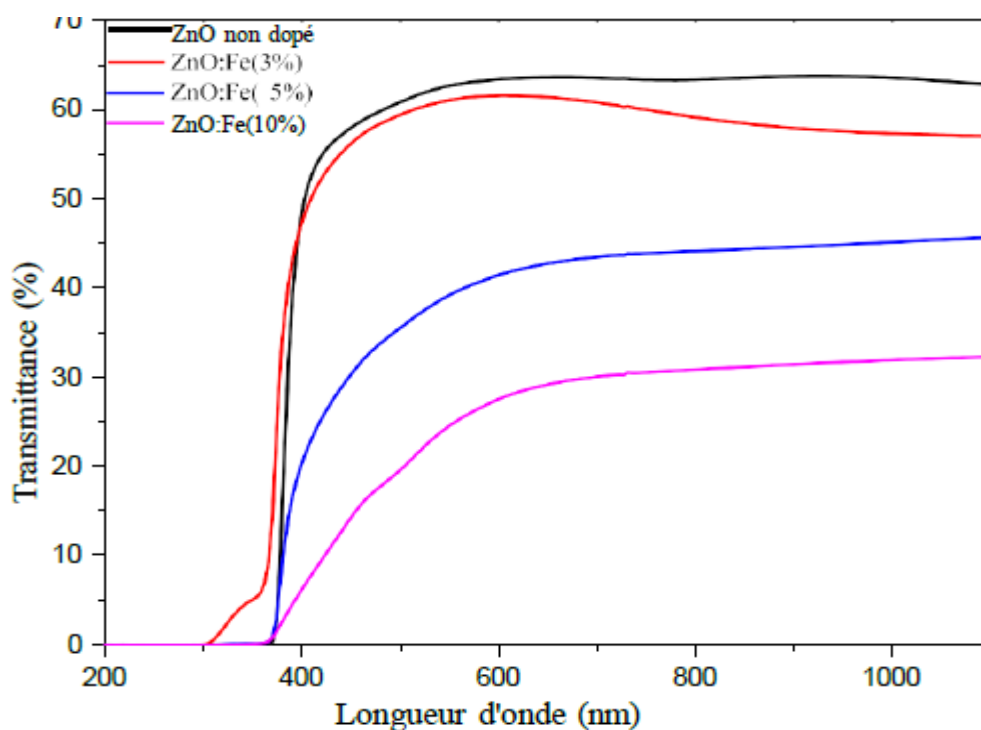
Tauxdedopage(%)	$\varepsilon$ (%)	$\delta(\text{nm})^{-2}$
0	0.38	$9.409.10^{-4}$
3	2.79	$18.88.10^{-4}$
5	2.89	$26.48.10^{-4}$
10	2.93	$33.56.10^{-4}$



**Fig.IV.38.** Variation de la microdéformation et la densité de dislocation pour les couches minces de ZnO:Fe.

## D.2. Propriétés optiques de ZnO: Fe

Les spectres de transmittance pour les couches minces de ZnO non dopé et ZnO dopé (3%, 5% et 10%) Fe sont présentés dans la figure IV.39. La valeur moyenne de la transmittance diminue de 64 % à 32% lorsque la concentration de dopage augmente de 0 % à 10 %. Cela peut être dû à l'incorporation des ions de Fe qui augmente le nombre de défauts, cela se traduit aussi par l'augmentation de la microdéformation et la densité de dislocation, donc la création de niveaux d'énergie à l'intérieur de la bande de conduction.



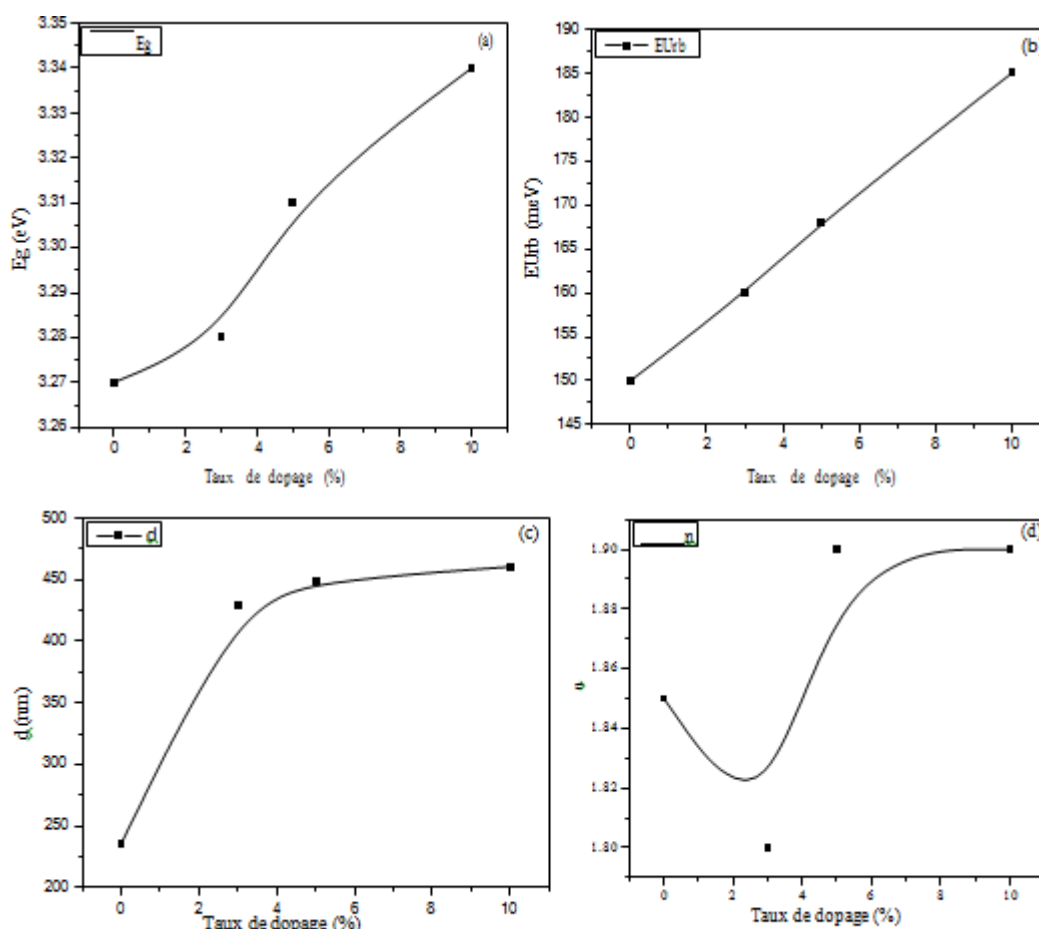
**Fig.IV.39.** Variation de la transmittance optique pour les couches minces de ZnO:Fe.

Les paramètres optiques déduits à partir des spectres de la figure IV.39, tel que l'énergie de gap, l'énergie d'Urbach, l'indice de réfraction, et l'épaisseur de la couche sont présentés dans le tableau IV.16.

**Tableau IV.16.** L'énergie de gap, l'énergie d'Urbach, l'indice de réfraction et l'épaisseur des films minces de ZnO : Fe

	<b>E<sub>g</sub> (eV)</b>	<b>E<sub>Urb</sub>(meV)</b>	<b>d (nm)</b>	<b>n</b>
<b>ZnO non dopé</b>	3.27	150	236	1.85
<b>Zn:Fe (3%)</b>	3.28	160	428.73	1.80
<b>Zn: Fe (5%)</b>	3.31	168	448.74	1.90
<b>Zn: Fe (10%)</b>	3.34	185	460.40	1.90

La variation des paramètres optiques en fonction du taux de dopage est présentée sur la figure IV.40.



**Fig. IV.40.** Variation des paramètres optiques pour les couches minces de ZnO : Fe avec le taux de dopage ; (a)  $E_g$ , (b)  $E_{Urb}$ , (c)  $d$ , (d)  $n$

Les spectres de la figure IV.40 et le tableau IV.16 montrent l'effet de dopage sur les paramètres optiques des couches minces de ZnO:Fe.

L'ajout de dopant durant la croissance des films ZnO augmente l'épaisseur des films, tout à fait l'indice de réfraction [12]. D'autre part, l'augmentation du taux de dopage augmente le désordre à l'intérieure de la couche ce qui se traduit par l'augmentation du paramètre d'Urbach de 150 meV à 185 meV, l'énergie de gap change durant le dopage ce qui peut être du aux niveaux énergétiques créés à l'intérieur de la bande interdite par les dopants.

### D.3. Propriétés électriques de ZnO: Fe

Pour visualiser l'effet du dopage par Fe sur les propriétés électriques des couches minces de ZnO, des mesures courant-tension I(V) sont effectués utilisant la technique des deux pointes.

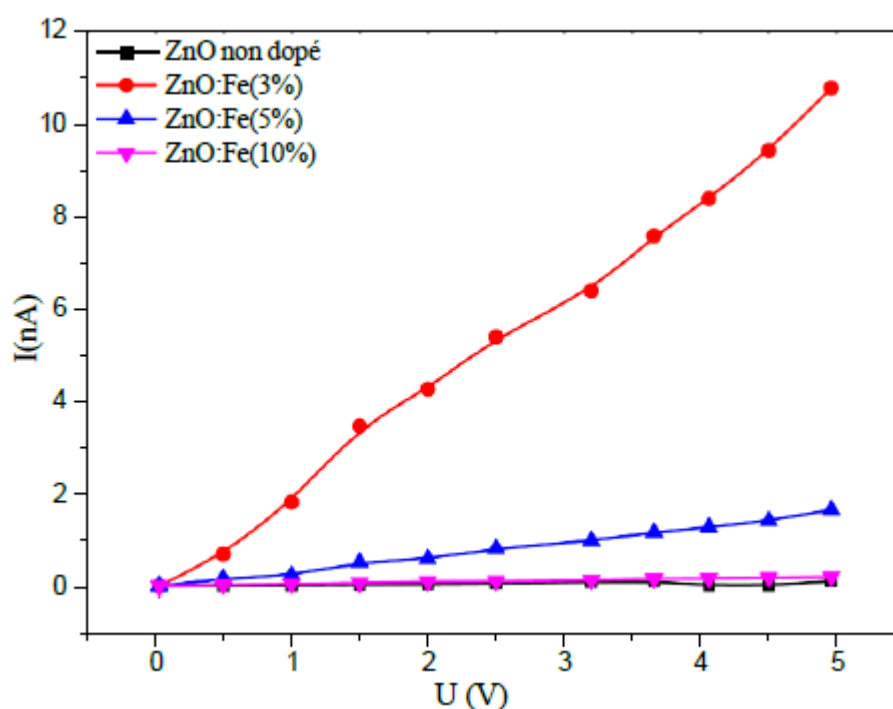
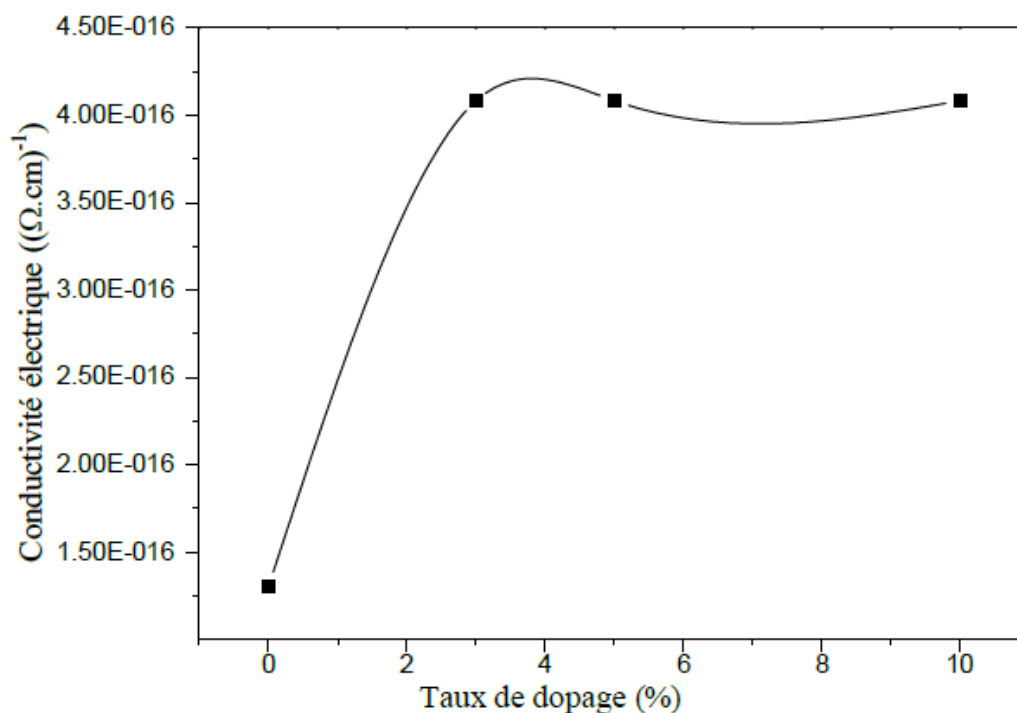


Fig.IV.41. Caractéristique courant-tension des couches minces de ZnO:Fe.

Le tableau IV.17 et les spectres de la figure IV.41 indiquent une augmentation remarquable dans les valeurs de résistance, et une légère amélioration dans la conductivité, cette amélioration est peut-être dû à un excès de charges électrique créés par les atomes de dopage.

Tableau IV.17. La résistance et la conductivité électrique pour les films minces de ZnO:Fe.

Taux dedopage(%)	0	3	5	10
R (Ω)	$4.52703.10^{10}$	$1.0093.10^{10}$	$8,6607099.10^{10}$	$6.017196.10^{10}$
$\sigma$ (Ω.cm <sup>-1</sup> )	$1.30328.10^{-16}$	$4.0823.10^{-16}$	$4.0822.10^{-16}$	$4.08210.10^{-16}$



*Fig.IV.42.* La conductivité électrique pour les couches minces de ZnO:Fe.

### D.3. Propriétés photocatalytiques de ZnO: Fe

Les propriétés photocatalytiques sont affectées par plusieurs facteurs, notamment les propriétés structurales, optiques et électriques. Dans cette partie, l'effet du dopage par fer a été étudié.

#### D.3.1. Adsorption du VM sur les couches minces de ZnO:Fe

La capacité d'adsorption des différents films de ZnO:Fe est évaluée pour un temps de 30 min et pour les conditions expérimentales suivantes:  $[\text{VM}] = 5 \times 10^{-5} \text{M}$ ,  $V = 150 \text{ ml}$ , à  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ . La figure IV.43 présente le cas du ZnO:Fe (5%).

Les résultats obtenus pour le taux d'adsorption pour tous les films de ZnO:Fe sont résumés dans le tableau IV.18 et présentés dans la figure IV.44.

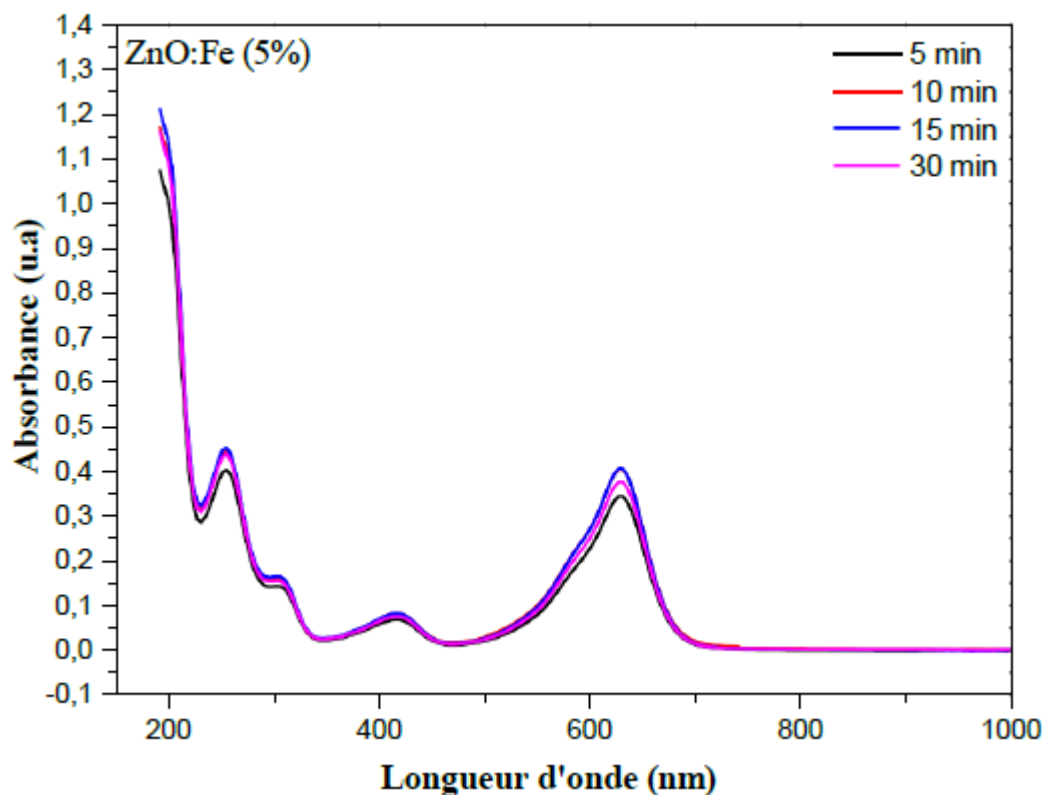


Fig.IV.43. Spectre UV-visible après adsorption du VM par les couches minces de ZnO:Fe (5%).

L'équilibre d'adsorption du VM sur les couches minces, de ZnO:Fe (5%) est atteint après 30 min d'agitation avec un taux d'adsorption de 15 %.

Tableau.IV.18. Taux d'adsorption pour les couches minces de ZnO:Fe.

Taux de dopage(%)	0	3	5	10
Taux d'adsorption(%)	20	13.7	15	16.4

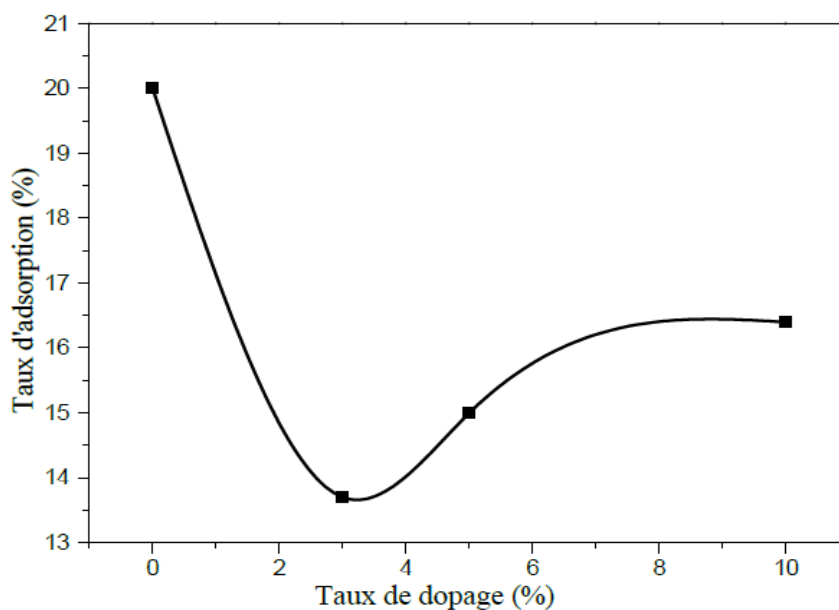


Fig.IV.44. Taux d'adsorption des films minces de ZnO:Fe.

### D.3.3. Dégradation photo-catalytique du VM sous irradiation UV en présence des couches minces de ZnO: Fe

L'irradiation est pour un volume de 150 ml d'une solution  $[VM]= 5 \times 10^{-5}$  M en présence d'une couche mince de ZnO:Fe déposée sur un substrat de verre, une agitation magnétique est maintenue afin d'homogénéiser la solution, le cas du ZnO:Fe (5%) est présenté dans la figure IV.45.

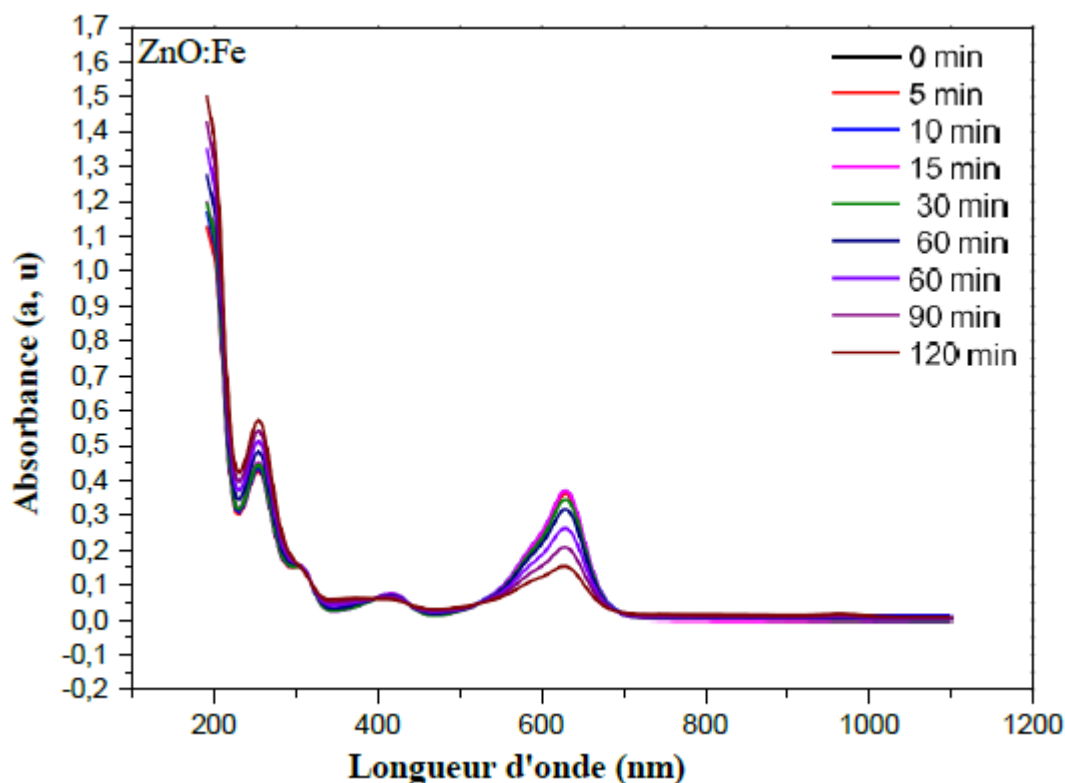
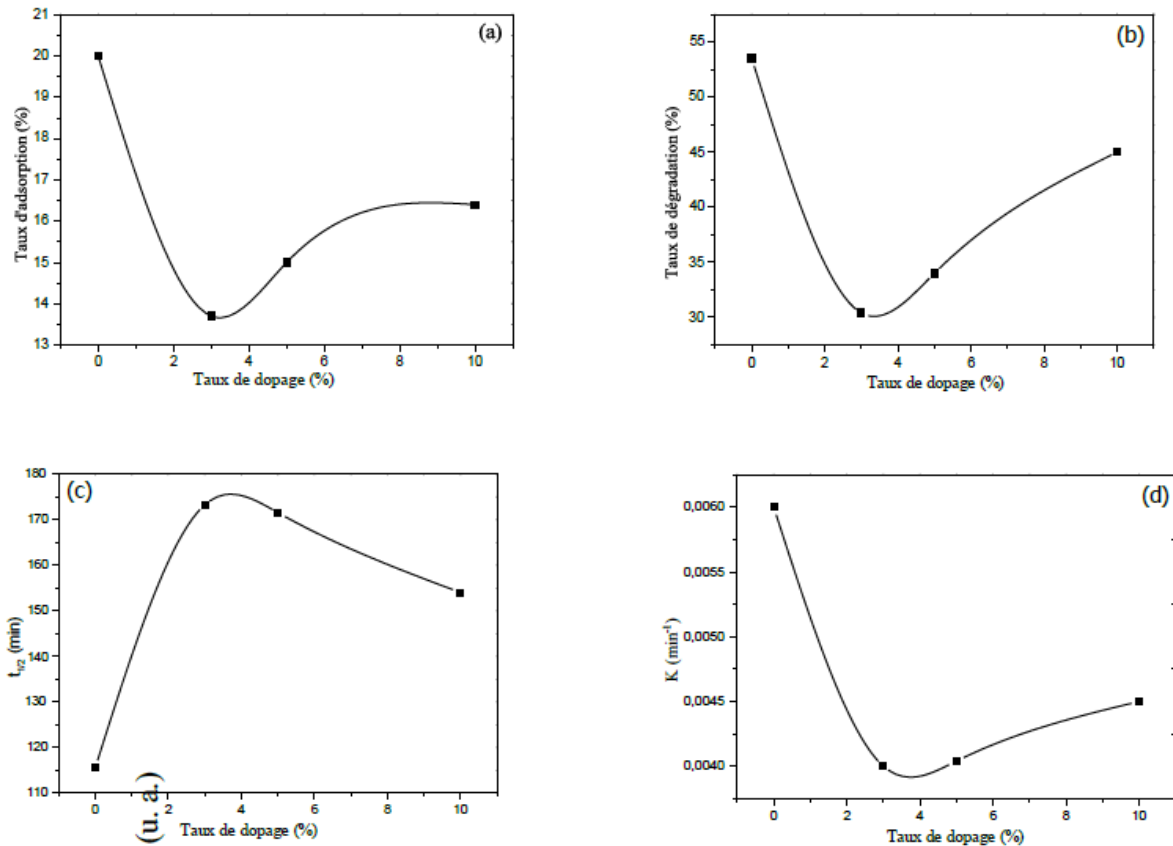


Fig IV.45. Evolution du spectre UV-visible de la photocatalyse pour les couches minces de ZnO:Fe (5%).

Le tableau IV.19 et la figure IV.46 présentent l'évolution des paramètres photocatalytiques avec le taux de dopage.

Tableau IV.19. Paramètres photocatalytiques des couches minces de ZnO:Fe

Paramètre optique	Taux	Taux de	K(min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)
Taux de dopage (%)	d'adsorption (%)	dégradation (%)		
0	20	53.56	6.10 <sup>-3</sup>	115.52
3	13.7	30.4	4.10 <sup>-3</sup>	173.28
5	15	34	4.04.10 <sup>-3</sup>	171.57
10	16.4	45	45.10 <sup>-3</sup>	154.03



**Fig.IV.46.** Paramètres photocatalytiques des couches minces de ZnO:Fe.

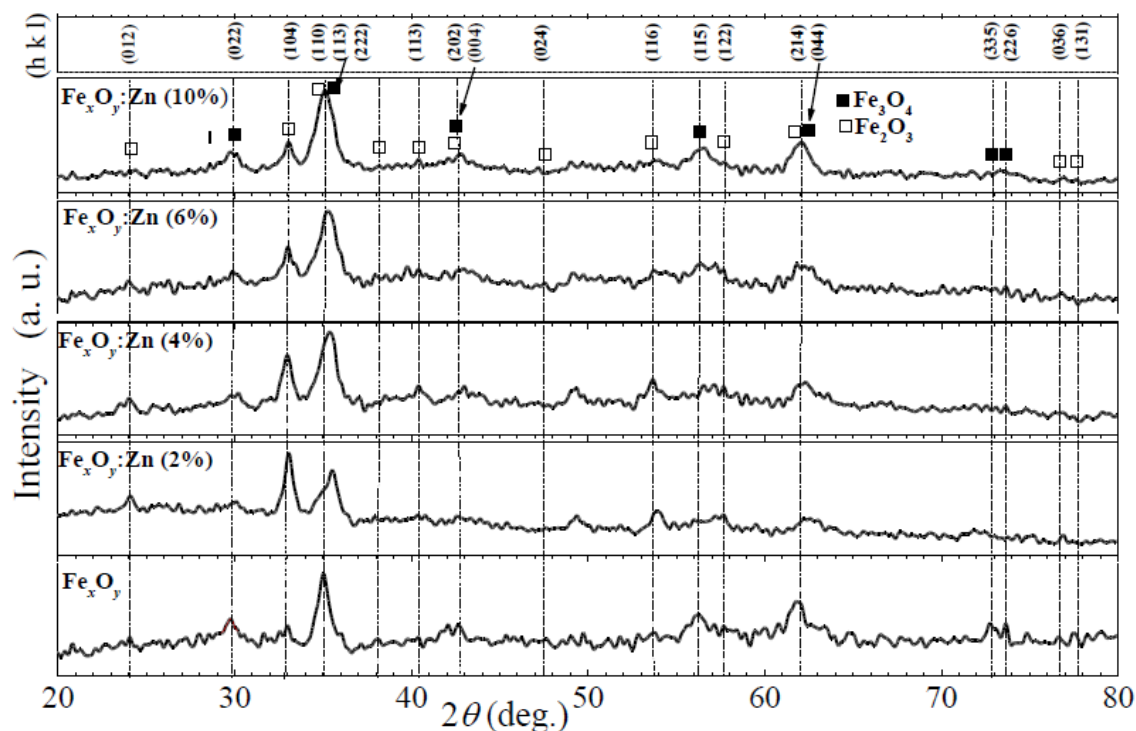
D'après les résultats montrés dans la figure IV.46, nous remarquons que l'effet du dopage au Fe n'a pas un d'effe notable sur l'amélioration des propriétés des couches minces d'oxyde de zinc tandis que la couche mince de zinc non dopé présente un effet photocatalytique remarquable, et c'est ce qui nous aincités à réaliser l'étude inverse, qui est le dopage de couches minces de fer avec zinc,  $\text{Fe}_x\text{O}_y : \text{Zn}$ .

### E-L'oxyde de fer dopé zinc, ( $\text{Fe}_x\text{O}_y:\text{Zn}$ )

#### E.1. Propriétés structurales de $\text{Fe}_x\text{O}_y : \text{Zn}$

##### E.1.1. Etude des diagrammes de diffraction des rayonsX

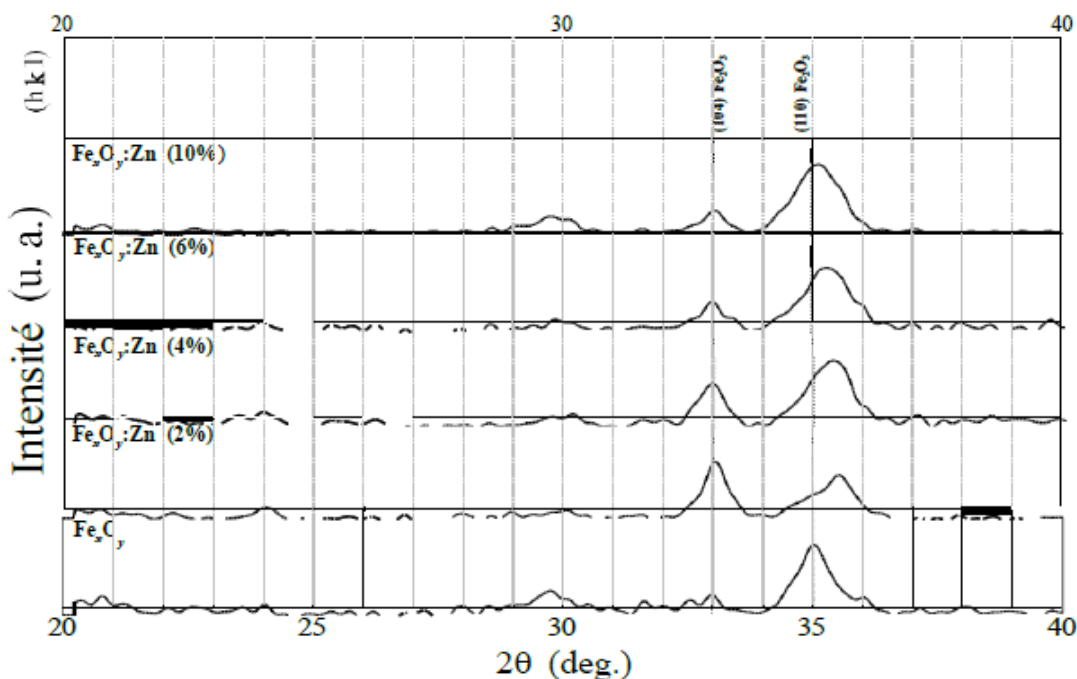
Les diagrammes DRXd'oxyde de fer non dopé et dopé (2,4, 6 et 10 *at.* %)Zn ( $\text{Fe}_x\text{O}_y:\text{Zn}$ ) son tillustrés à la Fig.IV.47.Tous les échantillons ont une structure polycristalline et cristallisés dans deux phases différentes : une phase hématite hexagonal ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), identifiable à la carte JCPDS numéro 01-086-2368, avec une intensité maximale dans l'orientation (110) et une phase de magnétite cubique ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) identifiable à la carte JCPDS numéro 01-0751609, avec une intensité maximale dans l'orientation (022).



**Fig.IV.47.** Evolution des spectres de DRX pour les couches minces de  $Fe_xO_y:Zn$ .

Aucun pic de zinc ou de ses oxydes n'a été observé dans tous les cas ; cela signifie que Zn pourrait être substitué à Fe dans les sites  $Fe_xO_y$  et /ou il pourrait se séparer en régions amorphes,[16].

Le pic (110) a été décalé vers la droite (figure. IV.48), ce qui signifie que le  $Zn^{2+}$  est très dispersé dans la matrice de la phase  $\alpha-Fe_2O_3$  [17].



**Fig.IV.48.** Décalage des pics dans les couches minces de  $Fe_xO_y:Zn$ .

Les fractions nominales, en présence de deux phases X et Y, ont été estimées par les coefficients  $f_X$  et  $f_Y$  qui peuvent être exprimés par

$$f_X = \frac{A_X}{A_X + A_Y} \text{ and } f_Y = 1 - f_X = \frac{A_Y}{A_X + A_Y} \quad (IV.11)$$

Où  $f_X$  et  $f_Y$  sont les fractions nominales pour les phases  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , respectivement.

Pour l'état non dopé, la phase dominante correspond à l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) avec une fraction de 67 % et la phase mineure correspond à la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) avec une fraction de 33 % ; cette différence dans les fractions peut être due à la température de dépôt qui est favorable à la formation de la phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  car elle est la plus stable alors que la phase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a besoin de plus d'énergie pour apparaître [18].

Les fractions nominales pour l'état dopé ont rapportées dans le tableau IV.20 et présentées dans la figure IV.49. On note que le dopage au  $\text{Zn}^{2+}$  entraîne une augmentation de la phase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et une diminution de la phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , on peut suggérer que le dopage au  $\text{Zn}^{2+}$  a favorisé la transformation de la phase hématite en phase magnétite. En d'autres termes, les ions Zn ont joué dans ce cas le rôle d'un catalyseur pour la fabrication de la phase magnétite [19].

**Tableau IV.20.** Valeurs des fractions nominales pour les couches minces de  $\text{Fe}_x\text{O}_y:\text{Zn}$ .

at. % of Zn	$f_X$ (%)	$f_Y$ (%)
0	67	33
2	74	26
4	47	53
6	59	41
10	42	58

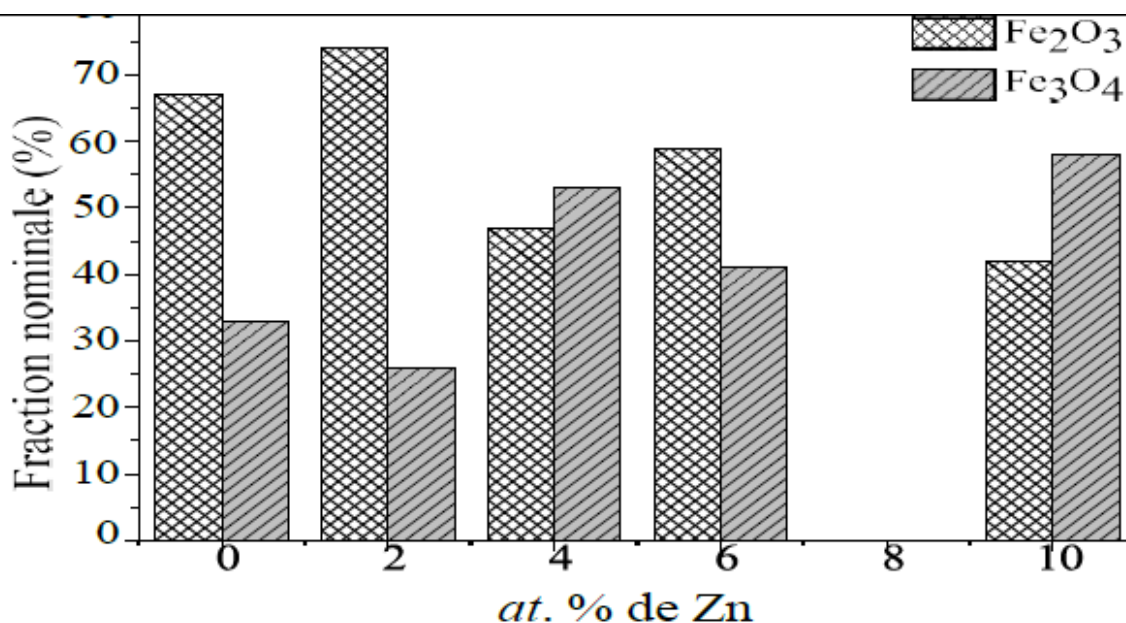


Fig. IV.49. Fractions nominales des phases présentes dans les couches minces.

### E.1.2. La taille des cristallites et les paramètres de maille

Les paramètres de maille et le volume de cellule unitaire des deux phases ont été calculés à l'aide de l'Eq. IV.12 et l'Eq. IV.13 pour le système de magnétite cubique [19], et l'Eq. IV. 14 et l'Eq. IV .15 pour le système d'hématite hexagonal [20].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (IV.12)$$

$$V = a^3 \quad (IV.13)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (IV.14)$$

$$V = 0.866a^2c \quad (IV.15)$$

où  $2\theta$  est l'angle de diffraction,  $d$  est la distance inter réticulaire et  $(hkl)$  sont les indices de Miller

Les variations des paramètres de maille et du volume de cellule unitaire pour les deux phases sont présentées dans le tableau IV.21.

Pour la phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, on remarque une légère augmentation du paramètre  $(c)$  et une petite diminution du paramètre  $(a)$ . Cela peut être dû à l'incorporation de Zn<sup>2+</sup> dans les sites de substitution qui conduit à l'expansion des liaisons atomiques situées dans l'axe  $(c)$ . Cette expansion, à son tour, conduit à une contraction de l'axe  $(a)$ . Une telle distorsion du réseau entraîne une diminution supplémentaire du volume de la cellule unitaire [20].

Pour la phase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, on suppose que les ions Zn occupent certains sites interstitiels dans le réseau, donc la réduction des paramètres pourraient être attribuée à la présence de plus de lacunes d'oxygène et de défauts dans le réseau ; alors cette diminution entraîne une contraction

du volume de la cellule unitaire [19].

Les résultats trouvés pour les deux phases sont proches de celles rapportées dans la littérature [19,20].

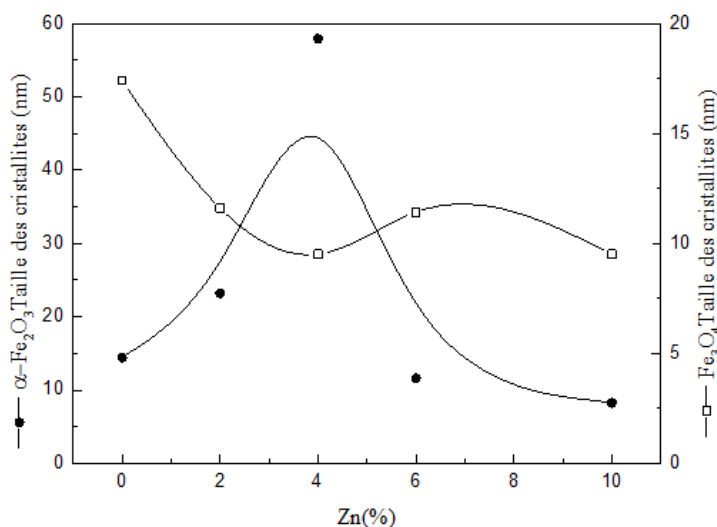
**Tableau IV.21.** Variation des paramètres de réseau et du volume de cellule unitaire pour les deux phases.

at. % of Zn	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$			$\text{Fe}_3\text{O}_4$	
	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V(\text{Å}^3)$	$a$ (Å)	$V(\text{Å}^3)$
0	5.12	10.49	238.140	2.56	16.77
2	4.98	12.19	261.806	2.49	15.43
4	4.82	11.83	238.010	2.41	13.99
6	4.84	11.90	241.410	2.42	14.17
10	4.90	12.01	249.719	2.45	14.70

La taille des cristallites  $D_{\text{film}}$  en présence de deux phases peut être écrite comme Eq.IV.16.

$$D_{\text{film}} = D_x f_x + D_y f_y \quad (\text{IV.16})$$

$D_x$  et  $D_y$  sont la taille des cristallites pour les phases  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,



**Fig.IV.50.** Variation de la taille des cristallites pour les deux phases de  $\text{Fe}_x\text{O}_y:\text{Zn}$ .

On peut noter d'après le tableau IV.22 et la figure. IV.49, que dans la phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , il ya une augmentation de la taille des cristallites de 14,46 nm à l'éta non dopé à 23,18 nm avec 2 at. %, puis à 57,94 nm avec 4 at. %; cela peut être dû à l'incorporation de  $\text{Zn}^{2+}$  dans les sites de substitution du réseau  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et le fait que le rayon de  $\text{Zn}^{2+}$  (0,74 Å) est supérieur à celui des ions  $\text{Fe}^{3+}$  (0,65Å); il

peut être suggéré que cette incorporation provoque l'élargissement des paramètres de maille et conduit à des cristallites plus gros [19].

**E.1.2.La micro déformation et la densité des dislocations**

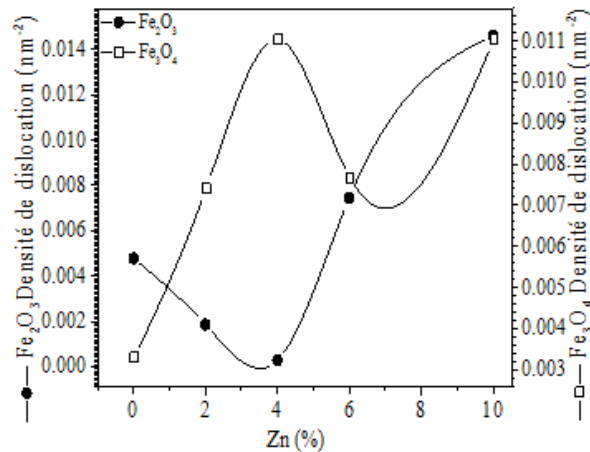
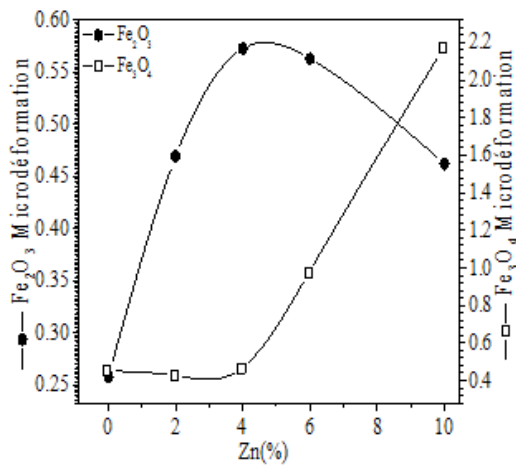
La microdéformation des films minces en présence de deux phases peut s'écrire:

$$\varepsilon_{film} = f_X \varepsilon_X + f_Y \varepsilon_Y \quad (IV.17)$$

Où  $\varepsilon_X$  et  $\varepsilon_Y$  sont les microdéformations pour les phases  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , respectivement.

La densité de dislocations ( $\delta_{film}$ ) en présence de deux phases peut être présentée comme

$$\delta_{film} = \frac{1}{(D_X f_X + D_Y f_Y)^2} \quad (IV.18)$$



**Fig. IV.51.** Microdéformation des deux phases **Fig. IV.52.** Densité de dislocations des deux phases  
Selon la Fig.IV.51 et la Fig.IV.52, il existe une relation inverse entre la microdéformation et la densité des dislocations de chaque phase, cette compétition entre les deux phases a conduit à l'augmentation des défauts et les déformations du réseau. D'autrepart, la diminution de la taille des cristallites conduit à l'augmentation de la densité des dislocations [20].

**Tableau IV.22.** Taille des cristallites, microdéformation et densité de dislocation pour chaque phase de  $\text{Fe}_x\text{O}_y:\text{Zn}$ .

Zn(%)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$			$\text{Fe}_3\text{O}_4$		
	D (nm)	$\varepsilon_X$	$\delta$ (nm <sup>-2</sup> )	D (nm)	$\varepsilon_Y$	$\delta$ (nm <sup>-2</sup> )
0	14.46	0.25781	0.00478	17.40	0.45096	0.00330
2	23.18	0.46931	0.00186	11.61	0.42677	0.00741
4	57.94	0.57245	0.00029	09.52	0.46439	0.01103
6	11.58	0.56289	0.00745	11.42	0.97116	0.00766
10	08.27	0.46199	0.01462	09.52	2.16764	0.01103

**Tableau.IV.23.** Taille des cristallites, microdéformation et densité de dislocation pour les couches minces de  $\text{Fe}_x\text{O}_y:\text{Zn}$ .

<i>at. % of Zn</i>	$\epsilon_{film}$	$\delta(\text{nm}^{-2})$	$D_{film}(\text{nm})$
0	0.005612	0.0099630	15.4302
2	0.007998	0.0032979	20.1718
4	0.008991	0.0012974	32.2774
6	0.012745	0.0190659	11.5144
10	0.021546	0.0639821	8.9950

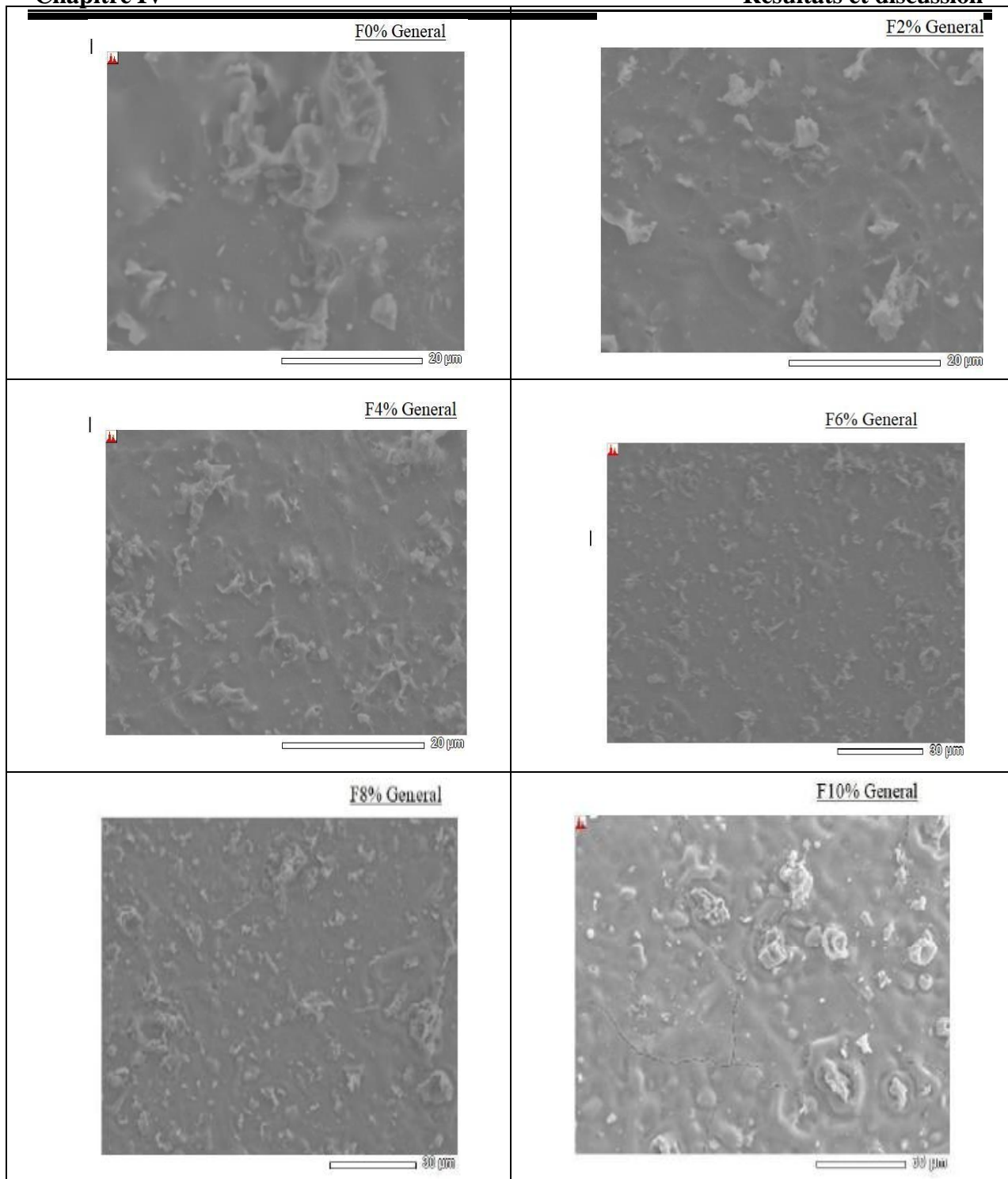
## E.2. Propriétés morphologiques de $\text{Fe}_x\text{O}_y:\text{Zn}$

La morphologie de surface, l'homogénéité, et la composition chimique des couches déposées ont été vérifiées à l'aide de la microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X.

### E.2.1. Analyse des images MEB

L'observation des surfaces des échantillons élaborés en MEB permet à la fois de vérifier l'homogénéité des films, la forme des grains et des agrégats.

D'après les images MEB présentées dans la figure. IV.53, la surface des échantillons apparaît régulière avec des aspérités micrométriques distribuées de manière aléatoire. On observe aussi que les échantillons ont une très bonne adhérence au substrat et présentent une surface rugueuse avec des grains dont les tailles sont distribuées de manière non uniforme.



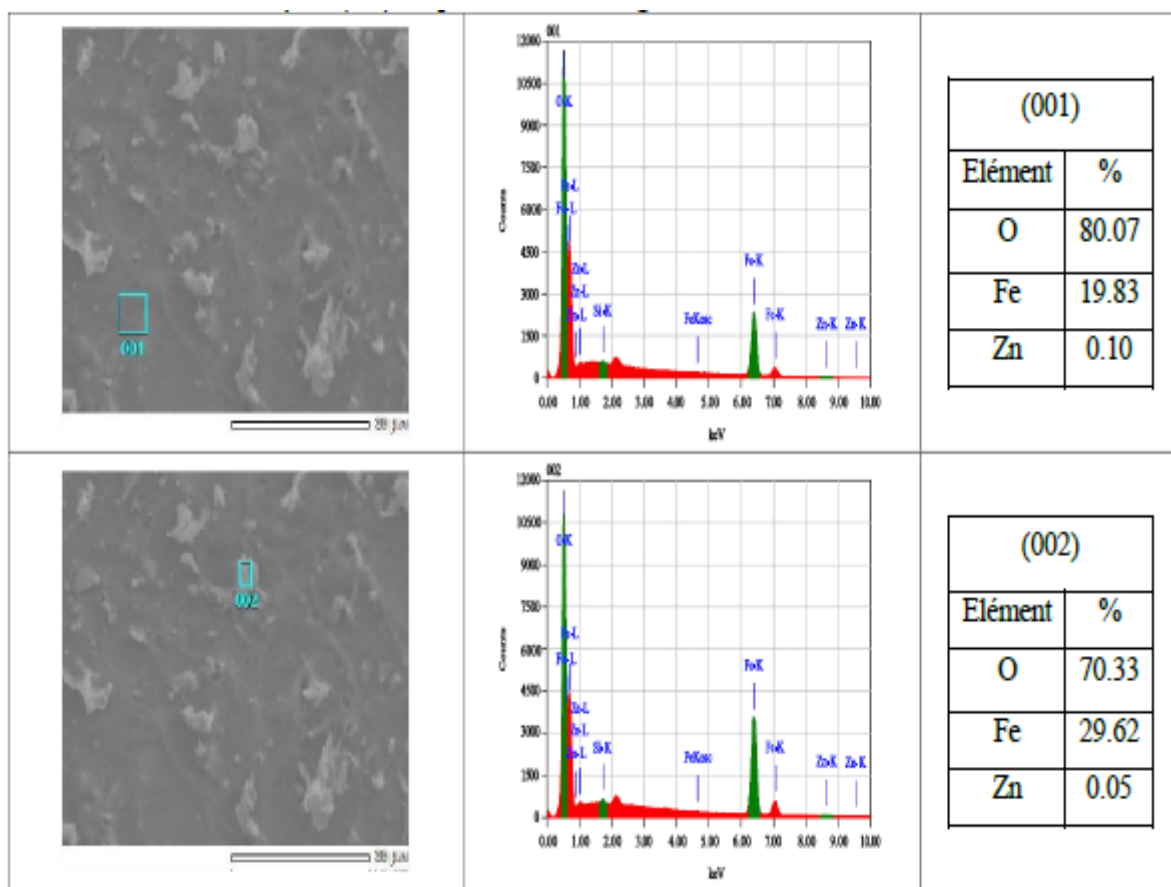
**Fig.IV.53.** Image MEB des couches minces de Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>:Zn.

En comparant ces images, on constate que la rugosité de la surface diminue avec l'augmentation du taux de dopage, ce qui peut signifier que le dopage améliore l'homogénéité de la structure interne des couches minces, sauf dans le cas d'un dopage à 10 at. % où l'on observe une accumulation de grains sur la surface qui peut être due à l'excès de dopage et à l'arrêt de l'incorporation au fond de la matrice.

**E.2.1. Microanalyse EDS**

Des profils de microanalyse X ont été réalisés en complément de l'imagerie MEB afin d'analyser la composition des couches déposées. Les courbes EDS, obtenues en utilisant un faisceau d'électrons de 15 keV d'énergie.

Le cas de  $Fe_xO_y:Zn$  (2%) est présenté dans la figure IV.54.



**Fig.IV.54.** Courbes EDS, donnant les pourcentages des composants, obtenus à partir d'images MEB, des couches minces de  $Fe_xO_y:Zn$  (2%), selon les deux directions (001) et (002).

Les figures IV.54, montrent les courbes de l'EDS d'une couche mince de  $Fe_xO_y:Zn$  (2 at %) avec les tableaux qui présentent les pourcentages atomiques des composants correspondant à la direction (001) et (002). On constate la présence de trois éléments Zn, Fe et O entrant dans la composition du film, avec des pourcentages qui varient selon la direction. Les pourcentages des composants, pour toutes les couches minces de  $Fe_xO_y:Zn$  selon les deux directions sont présentés

dans le tableau IV.24.

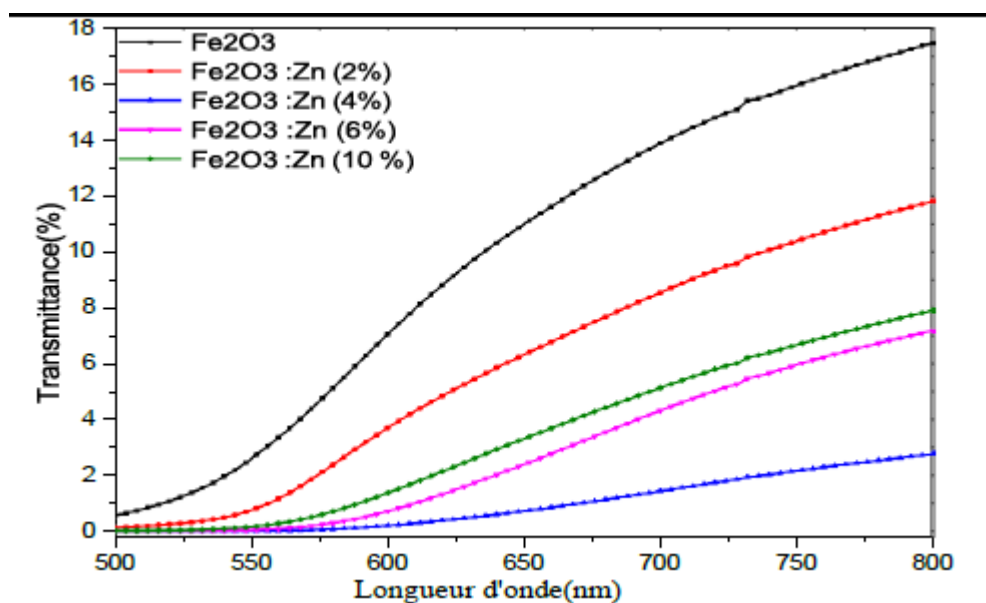
**Tableau IV.24.** Pourcentages des composants pour les couches minces de  $\text{Fe}_x\text{O}_y:\text{Zn}$ .

Films mince	Les directions	
	(002)	(001)
<b><math>\text{Fe}_x\text{O}_y:\text{Zn}(0\%)</math></b>	<b>O=70.19%    Fe=29.81%</b>	<b>O= 72.96%    Fe=27.04%</b>
<b><math>\text{Fe}_x\text{O}_y:\text{Zn}(2\%)</math></b>	<b>O=70.33% Fe=29.62% Zn=0.05%</b>	<b>O=80.07% Fe=19.83% Zn=0.10%</b>
<b><math>\text{Fe}_x\text{O}_y:\text{Zn}(4\%)</math></b>	<b>O=98.84% Fe=1.10% Zn=0.06%</b>	<b>O=98.31% Fe=1.09% Zn=0.01%</b>
<b><math>\text{Fe}_x\text{O}_y:\text{Zn}(6\%)</math></b>	<b>O=83.44% Fe=16.33% Zn=0.23%</b>	<b>O=93.88% Fe=6.09% Zn=0.03%</b>
<b><math>\text{Fe}_x\text{O}_y:\text{Zn}(10\%)</math></b>	<b>O=59.97% Fe=37.87% Zn=2.17%</b>	<b>O=61.18% Fe=35.97% Zn=2.86%</b>

Le tableau IV.24, montrent l'existence des éléments Zn, Fe et O. Les différences trouvées entre ces pourcentages peuvent être expliquées par le taux de dopage et la structure de chaque film qui dépend de plusieurs paramètres, conditions de dépôt, la méthode de préparation...

### **E.3. Propriétés optiques de $\text{Fe}_x\text{O}_y:\text{Zn}$**

Les spectres de transmittance d'oxyde de fer non dopé et dopé sont présentés à la figure IV.55. La valeur moyenne de la transmittance diminue de 18% à 5% lorsque la concentration de dopage augmente à partir de 0 at. % à 10 at. %. Cela peut être dû à l'incorporation de  $\text{Zn}^{2+}$ , qui augmente le nombre de défauts, donc la création de niveaux d'énergie à l'intérieur de la bande de conduction, ces états énergétiques absorbent plus d'énergie et on sait que lorsque les défauts augmentent la transmittance diminue et l'absorption prend des valeurs maximales [4]. Cette forte absorption rend les couches minces un bon candidat pour la photocatalyse.



**Fig.IV.55.** Variation de la transmittance optique pour les couches minces de  $\text{Fe}_x\text{O}_y:\text{Zn}$ .

La figure IV.56 et le tableau IV.25 présentent la variation de l'énergie de gap et de l'énergie d'Urbach avec la concentration en Zn. L'énergie de gap diminue de 2,26 eV à 2,16 eV lorsque  $\text{Zn}^{2+}$  passe de 0 à 10%, cette réduction peut être causée par l'augmentation de la concentration d'électrons libres et l'existence de niveaux énergétiques dans la bande interdite [19], l'énergie d'Urbach varie inversement avec l'énergie de gap. Un tel comportement peut être attribué à l'augmentation des désordres et défauts (luxations, microdéformation, joints de grains, etc.), fournissant par l'augmentation de  $\text{Zn}^{2+}$ , tous ces défauts entraînent la formation d'états localisés dans la bande interdite [20].

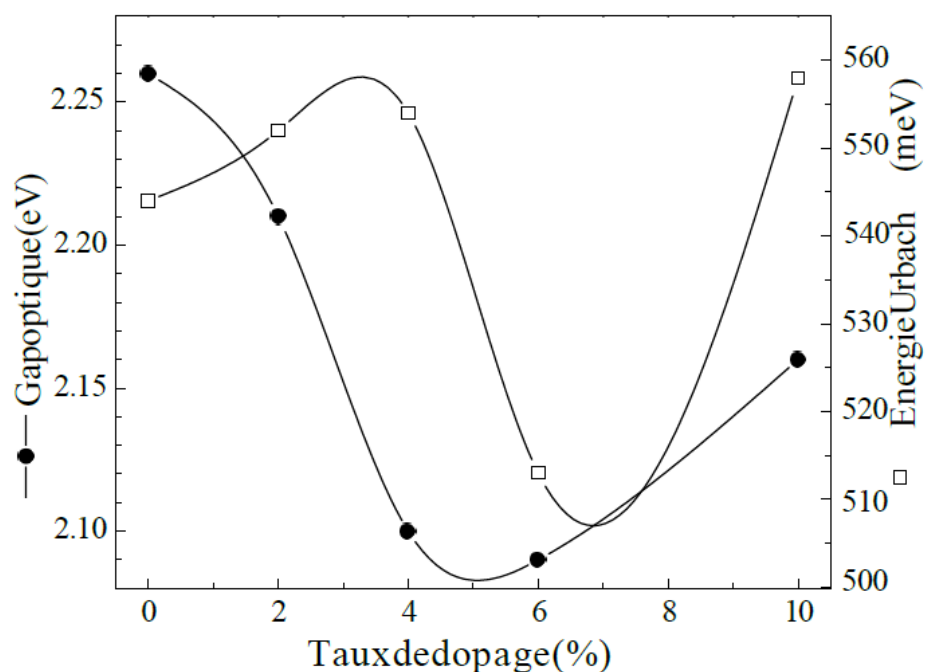


Fig.IV.56. Variation de l'énergie de gap et de l'énergie d'Urbach avec le taux de dopage.

L'épaisseur du film(d) et l'indice de réfraction(n) ont été déterminés à partir des spectres de transmittance à l'aide d'un modèle d'ajustement et du logiciel Matlab [21]. Les résultats sont rapportés dans la figure IV.57 et le tableau IV.25.

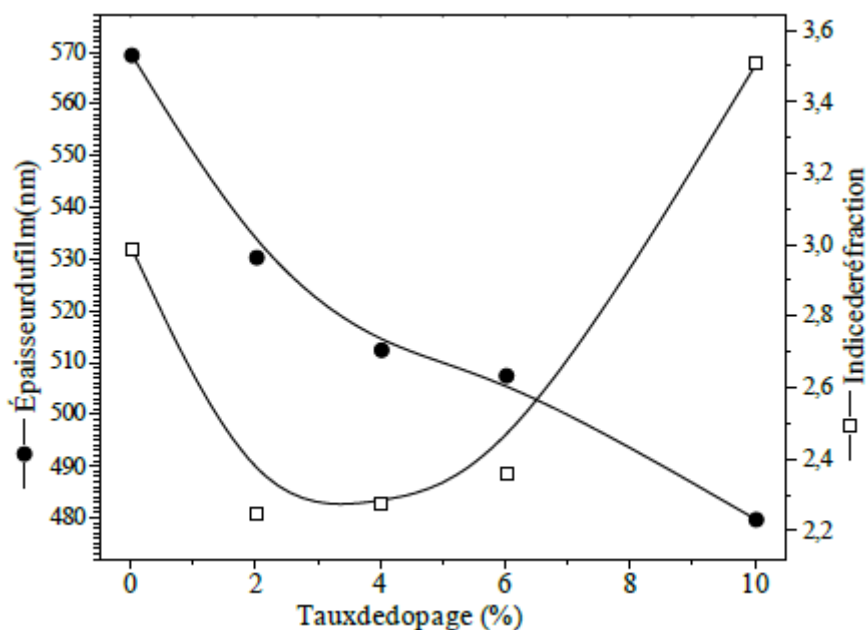


Fig.IV.57. Variation de l'épaisseur du film et de l'indice de réfraction avec le taux de dopage.

**Tableau .IV.25.** Energie de gap, énergie d'Urbach, épaisseur de film et indice de réfraction pour les films minces de  $\text{Fe}_x\text{O}_y:\text{Zn}$ .

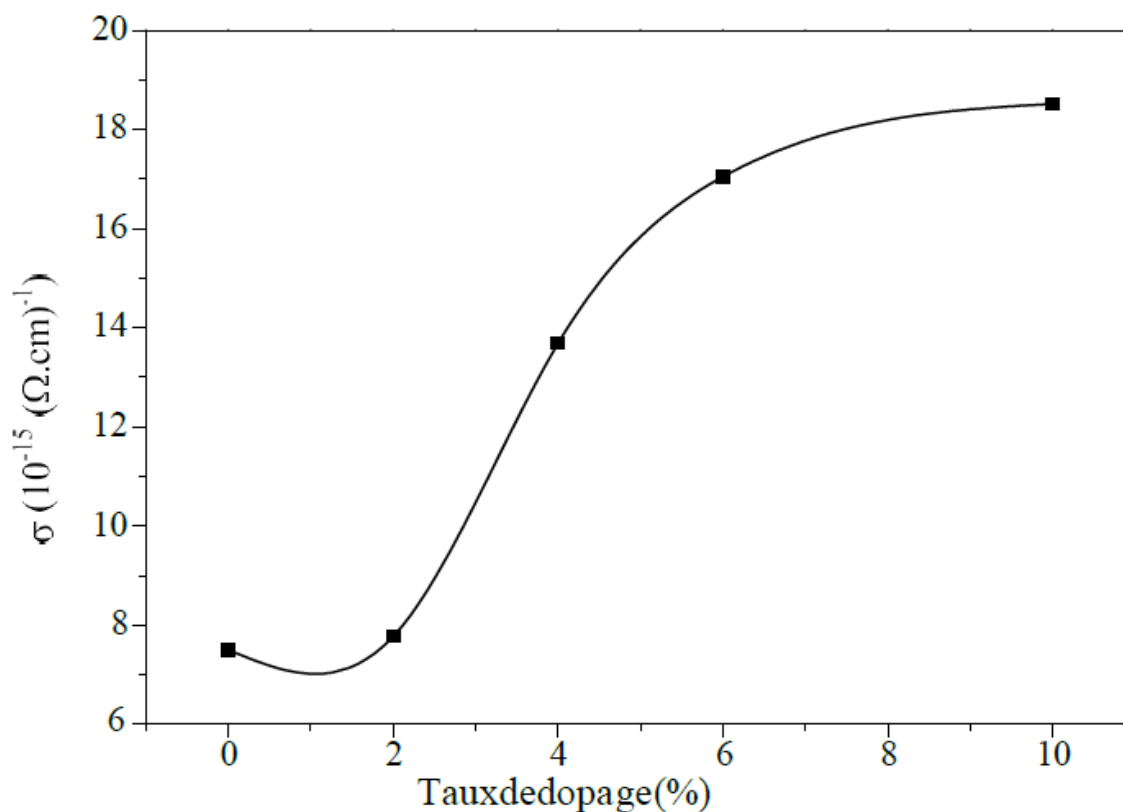
at. % of Zn	$E_g(\text{eV})$	$E_{Urb}(\text{meV})$	$d(\text{nm})$	n
0	2.26	544	569.595	2.99
2	2.21	552	530.483	2.25
4	2.10	554	512.617	2.28
6	2.09	513	507.619	2.36
10	2.16	558	479.809	3.51

L'épaisseur des films varie de 479 nm à 569 nm avec une légère diminution lors de l'augmentation de taux de dopage, cela indique que le dopage a favorisé la décomposition complète des gouttelettes de solution, impliquant la formation de matière proche de la stœchiométrie, ce qui conduit à une diminution d'épaisseur des films [22].

L'indice de réfraction est sensible aux défauts structuraux (par exemple ; vides, dopants, et inclusions), par conséquent, l'augmentation des défauts fournis par l'augmentation du taux de dopage a conduit à la diminution de l'indice de réfraction [23].

#### E.4. Propriétés électriques de $\text{Fe}_x\text{O}_y:\text{Zn}$

La conductivité électrique a été déterminée à l'aide de la méthode des deux points. La figure IV.58 présente la variation de la conductivité électrique en fonction du taux de dopage.



**Fig.IV.58.** Variation de la conductivité électrique de  $\text{Fe}_x\text{O}_y:\text{Zn}$  avec le taux de dopage.

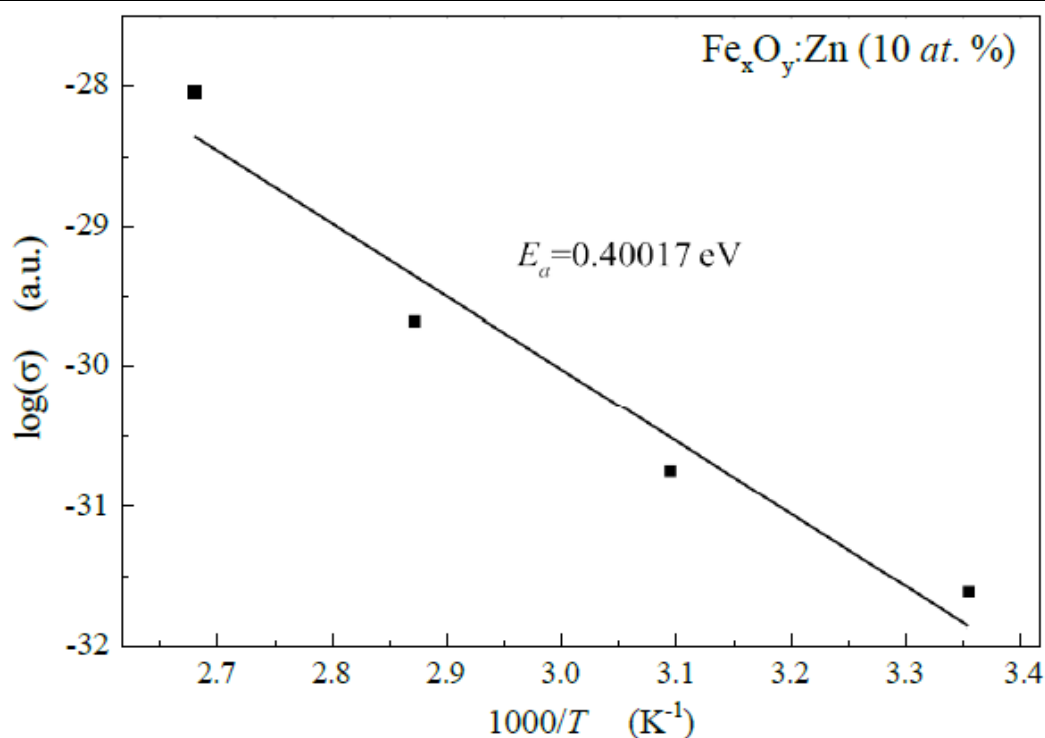
D'après la figure IV.58, il ya une augmentation continue de la conductivité électrique lors de l'augmentation du taux de dopage, cela peut être principalement dû à l'augmentation des porteurs de charge causée par les ions dopants et, puisque Zn se stabilise en  $Zn^{2+}$ , cela conduit à la création d'un trou dans la bande de valence de l'oxygène (O) et augmente donc le nombre de porteurs de charge ce qui améliore la conductivité électrique [24].

En suite, la conductivité dans les films minces d'oxyde de fer se produit principalement en raison du saut d'électrons entre les ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  [19]. Dans cette étude, la présence de deux phases différentes ( $\alpha-Fe_2O_3$  et  $Fe_3O_4$ ) donne une chance d'augmenter le nombre de  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  ions, donc le saut d'électron entre ces ions donnent naissance à des porteurs de charge [20].

La variation de la conductivité électrique avec la température de chauffage (Eq. 19) pour les couches minces dopées avec 4,6 et 10 at.% est en accord total avec l'équation d'Arrhenius, comme illustré à la figure IV.59, ça veut dire que ces couches présentent un comportement semi-conducteur.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (IV.19)$$

Où  $\sigma_0$  est le facteur pré-exponentiel,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $E_a$  est l'énergie d'activation, et  $T$  est la température en K [25].

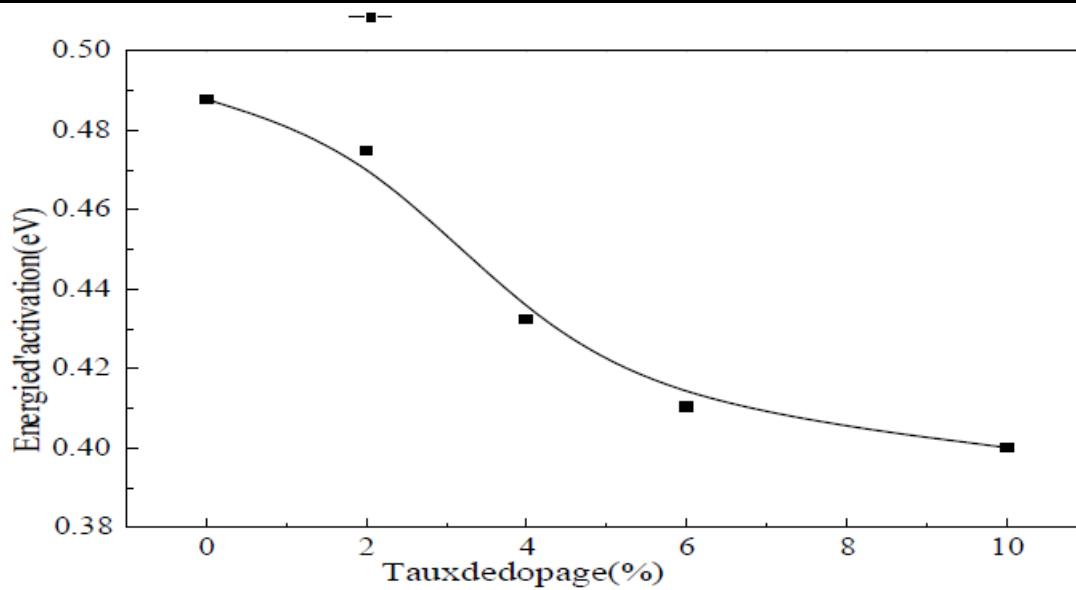


**Fig.IV.59.** Détermination de l'énergie d'activation pour un film mince d'oxyde de fer dopé à 10 at.% Zn.

Ce comportement n'a pas été observé pour les couches minces non dopées et dopées à 2at.%. Ceci peut être attribué au nombre insuffisant de porteurs de charge causé par un faible taux de dopage. Les couches minces d'oxyde de fer sont connues comme des matériaux de mauvaise conductivité [26] et on peut en conclure que le dopage de l'oxyde de fer avec 4, 6 et 10 at. % de Zn a amélioré le comportement semi-conducteur de ces couches.

**Tableau IV.26.** Valeurs de conductivité électrique et d'énergie d'activation pour les couches minces de Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>:Zn.

<i>at. % of Zn</i>	<b>Conductivité électrique</b> (10 <sup>-15</sup> (Ω. cm) <sup>-1</sup> )	<b>Energie</b> d'activation (eV)
0	7.50276	/
2	7.77874	/
4	13.692	0.43251
6	17.048	0.41052
10	18.5158	0.40017



**Fig. IV.60.** Variation de l'énergie d'activation des films minces avec le taux de dopage

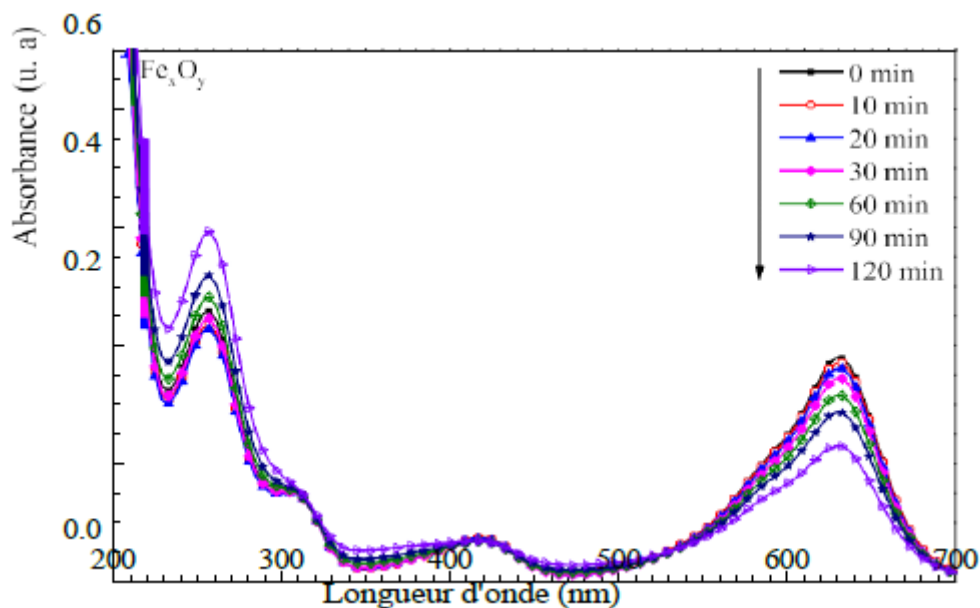
L'énergie d'activation est estimée à partir de la pente du diagramme d'Arrhenius  $\log(\sigma)$  en fonction de  $(1000/T)$  comme illustré à la figure. IV.59. Le tableau IV.26. et la Figure. IV. 60 indiquent que l'énergie d'activation diminue avec l'augmentation de la concentration de dopage. Selon l'Eq. 20, la différence entre les deux niveaux d'énergie ( $E_C$  et  $E_F$ ) diminue en raison de l'apparition de plus de défauts créant des niveaux d'énergie dans la bande interdite optique [28].

$$E_a = E_C - E_F \quad (IV.20)$$

Où  $E_C$  est l'énergie de bord de la bande de conduction et  $E_F$  est l'énergie de Fermi.

### E.5. L'activité photocatalytique de $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{:Zn}$

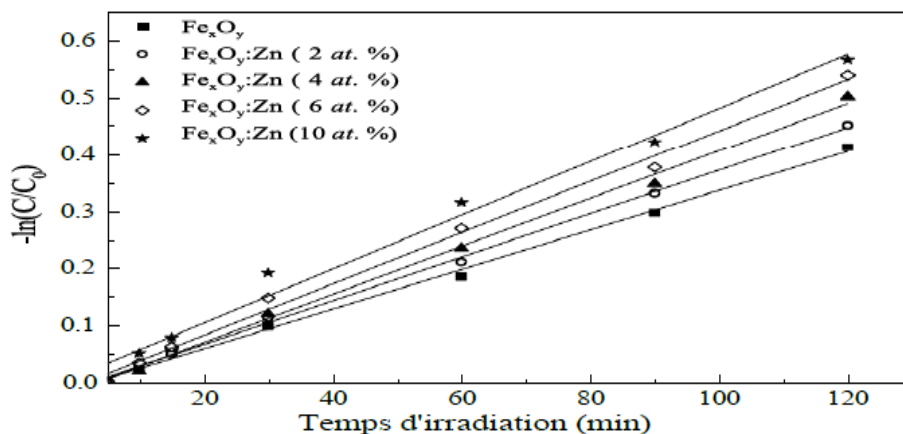
La source d'irradiation était fournie par une lampe de type UV (SYLVANIA fluorescence F20Watt) avec un maximum d'émission à 368 nm, la distance entre l'échantillon et la lampe UV était fixée à 20 cm. Le processus de photocatalyse a été réalisé à l'aide de vert de méthyle (VM) comme colorant modèle avec  $[\text{MG}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$  à  $T = (20 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Fig.IV.61.** Spectres d'absorption du colorant VM pour un film mince  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  non dopé.

La figure IV.61 présente les spectres d'absorbance pour le film mince non dopé. Il a été constaté qu'il existe une diminution de la bande principale ( $\lambda = 632 \text{ nm}$ ) et changement des autres bandes, cela peut indiquer une photo-dégradation et apparition de photoproduits [7,27]. Afin de montrer l'effet de dopage dans efficacité photocatalytique, le taux d'absorption a été calculé.

La figure. IV.62 montre le tracé de  $-\ln(\text{DO}/\text{DO}_0)$  en fonction du temps d'irradiation, la constante de vitesse ( $K$ ) et les temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) sont déduits.



**Fig.IV.62.** Tracé linéaire de  $-\ln(\text{DO}/\text{DO}_0)$  en fonction du temps d'irradiation.

**Tableau.IV.27.** Paramètres de photodegradation calculés avec des films minces d'oxyde de fer non dopé et dopé au Zn (120 min d'irradiation).

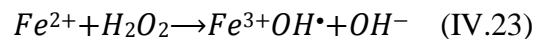
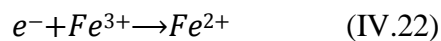
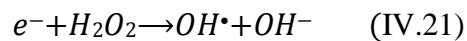
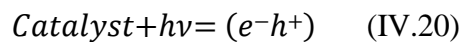
<i>at. % of Zn</i>	Taux de dégradation (%)	$K(\text{min}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{min})$
0	40.54	0.00347	199.754231
2	36.66	0.00382	181.452142
4	43.47	0.00421	164.643036
6	53.19	0.00450	154.032707
10	51.85	0.00473	146.542744

Les résultats indiqués dans le tableau IV.26 montrent une augmentation de l'efficacité de la photocatalyse avec le taux de dopage. Cela peut être dû à la réduction du taux de recombinaison électron-trou photo-excité [28]. Aussi, l'augmentation de la taille des cristallites conduit à la réduction des joints de grains et cela peut aider à améliorer la mobilité des électrons grâce à une augmentation du libre parcours moyen et à la réduction de la diffusion centres électroniques [20]. D'autre part, la réduction de la bande interdite a permis la photo-excitation des électrons, pour passer facilement de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). L'augmentation de la conductivité électrique a à son tour amélioré le processus photocatalytique en augmentant le déplacement des charges électriques. Nos résultats peuvent être comparés à ceux trouvés dans la littérature indiqués dans le tableau IV.27.

**Tableau .IV.28.** Efficacité de dégradation pour différents échantillons de lalittérature.

Films minces	Colorant utilisé	Temps d'irradiation (min)	Taux de dégradation(%)	Ref.
ZnO:Al	Methyl green	90	34	[20]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Zn	Methyl blue	180	73	[21]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Zn	Methyl orange	140	87	[6]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Zn	Rose bengal	75	58	[7]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Al	Methylene blue	180	56	[28]

Une autre possibilité est que Fe<sup>3+</sup> forme Fe<sup>2+</sup> et réagit donc avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, qui à son tour oxyde le colorant VM. De plus, l'ajout de Zn attribué à l'oxydation de Zn à Zn<sup>2+</sup> qui montre un effet synergique avec Fe<sup>2+</sup> dans la production de radicaux OH•[21].



D'après les résultats précédents, il ressort que la décoloration est obtenue avec une bonne précision.

---

**F.RECAPITULATION**

---

Nous avons regroupé tous les résultats obtenus dans notre étude dans le tableau IV.29 qui permet de faire la synthèse de notre travail et de comparer les résultats afin de déduire les meilleures conditions qui conduisent au matériau le plus efficace.

**F.1. Films minces de ZnO**

Pour les propriétés structurales le dopage diminue la taille des cristallites quelque soit la nature du dopant, la meilleure valeur est pour les films minces de ZnO:Fe (10%) avec  $D=17.26$  nm.

Pour les propriétés optiques le dopage change les valeurs de l'énergie de gap jusqu'à 3.17eV avec les films minces de ZnO:Ni (10%).

Pour les propriétés électriques le dopage améliore les valeurs de la conductivité électrique jusqu'à  $4.8976.10^{-16}(\Omega .cm)^{-1}$  avec les films minces de ZnO : Cu (10%).

Pour les propriétés photocatalytiques, le dopage augmente le taux de dégradation jusqu'à une valeur de 73,5 % pour les couches minces de ZnO:Ni (5 %).

**F.2. Films mince de  $Fe_xO_y$** 

Le dopage des films minces de  $Fe_xO_y$  par Zn améliore la tailles des cristallites,  $D=11.51$  nm pour les films minces de  $Fe_xO_y$ : Zn (6%), l'énergie de gap diminue pour atteindre 2.09eV pour les films minces de  $Fe_xO_y$ : Zn (6%), et la meilleure valeur de la conductivité est celle des films minces de  $Fe_xO_y$  : Zn (10 %) avec  $\sigma =1.85158.10^{-16}(\Omega .cm)^{-1}$ .

Le dopage améliore également l'efficacité photocatalytique jusqu'à un taux de dégradation de en utilisant des films minces de  $Fe_xO_y$ :Zn % 53,19(6%).

**F.3. Perspectives**

- 1- L'utilisation des autres dopants pour améliorer l'efficacité des couches minces de ZnO comme: Mg, Al...
- 2- Le dopage de couches minces de  $Fe_xO_y$  par Ni, Cu, Mg, Al...
- 3- L'étude de l'efficacité photocatalytique sous irradiation solaire

Tableau IV.29. Résultats pour tous les films minces

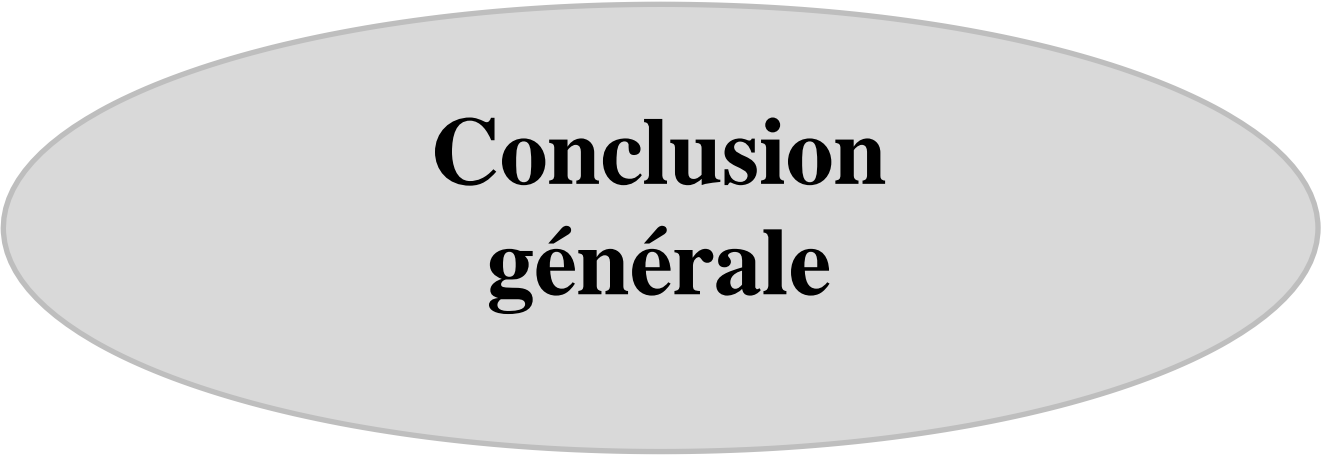
Propriétés	Structurales			Optiques				Électriques	Photo-catalytiques
	D(nm)	$\varepsilon(\%)$	$\delta_{(nm)}^{-2}$	Eg (eV)	$E_{urb}(meV)$	d (nm)	n	$\sigma(\Omega.cm)^{-1}$	Taux de dégradation
ZnO non dopé	32.6	0.38	9.409	3.27	150	236	1.85	1.30328	53,56
ZnO: Ni (3%)	22.004	2.56	20.6	3.21	165	326.6	1.83	4.7823	67.87
ZnO: N (5%)	23.229	2.42	18.5	3.22	167	360.5	1.81	4.7822	73.5
ZnO: Ni (10%)	23.527	2.39	18.0	3.17	180	364	1.80	4.7821	56.8
ZnO: Cu (3%)	27.7	2.06	13.0	3.26	160	363.6	1.841	4.8978	54.34
ZnO:Cu(5%)	27.0	2.40	13.7	3.25	176	364.5	1.840	4.8765	39.12
ZnO:Cu(10%)	25.7	2.30	15.1	3.18	178	365	1.82	4.8976	45.78
ZnO:Fe(3%)	23.01	2.79	18.88	3.28	160	428.7	1.80	4.0823	30.4
ZnO:Fe(5%)	19.43	2.89	26.48	3.31	168	448.7	1.90	4.0822	34
ZnO:Fe(10%)	17.26	2.93	33.56	3.34	185	460.4	1.90	4.08210	45
Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> :Zn (0%)	15.4302	0.3215	42.00	2.26	544	569.6	2.99	0.75027	40.54
Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> :Zn (2%)	20.1718	0.4582	24.57	2.21	552	530.5	2.25	0.77787	36.66
Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> :Zn (4%)	28.5874	0.515	9.598	2.10	554	512.6	2.28	1.3692	43.47
Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> :Zn (6%)	11.5144	0.0142	75.42	2.09	513	507.6	2.36	1.7048	53.19
Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> :Zn (10%)	8.9950	0.0121	123.59	2.16	558	479.8	3.51	1.85158	51.85

**Références chapitre IV**

- [1] M.Maache, Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol Gel, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2014).
- [2] L. Herissi, L. Hadjeris, N Attaf, M. S. Aida, A. Hafdallah and W. Daranfad, Réalisation et étude de couches minces de ZnO transparentes et conductrices, Algerian Journal Of Advanced Materials 4(2008) 415–418.
- [3] P.Prepelita, R. Medianu, B.Sbarcea, F.Garoi, M.Filipescu, The influence of using different substrates on the structural and optical characteristics of ZnO thin films, Appl. Surf. Sci. 256 (2009) 1807–1811.
- [4] L. Herissi, Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semiconductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt, Mémoire de magister, Université Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi (2008).
- [5] R.Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, J. Phys. E: Sci. Instrum. 16 (1983) 1214–1222.
- [6] L. Hadjeris, L. Herissi, M. Benbouzid, N. Attaf, M.B. Assouar, T. Easwarakhanthan, M.S. Aida, J. Bougdira Structural, optical and electrical characterization of transparent and semiconducting ZnO thin films grown by spray pyrolysis, Algerian Journal of Advanced Materials 4(2008) 9–12.
- [7] S. Azizi, N. Mesri, T. Sehili, L. Hadjeris and L. Herissi, Degradation of methyl green by a supported photocatalyst: Economic technique for the depollution, International Journal of Chemical and Biochemical Sciences 18 (2020) 73–78
- [8] M. El-Hilo, A.A. Dakhel, A.Y. Ali-Mohamed , Room temperature ferromagnetism in nanocrystalline Ni-doped ZnO synthesized by co-precipitation, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321 (2009) 2279–2283
- [9] Séverine Le PEVEDIC, Etude de la formation et de l'oxydation de couches minces d'alliages Al-Ni après dépôt d'Al sur un monocristal de Ni(111), Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-PARIS VI (2007).
- [10] L. Herissi, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques, Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'hidi -Oum El Bouaghi(2016).

- [11] S.Abed, Elaboration et étude des propriétés optiques nonlinéaires des couches minces de ZnO dopé par nickel, fer et bismuth, Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2012).
- [12] F.Fiévet, P.Germi, F.deBergevin, M.Figlarz, Lattice Parameter, Microstrains and Non-Stoichiometry in NiO. Comparison between Mosaic Microcrystals and Quasi Perfect Single Microcrystals, *J. Appl. Cryst.* 12 (1979) 387–394.
- [13] Tamaekong, Nittaya; Liewhiran, Chaikarn; Phanichphant, Sukon . (2014). Synthesis of Thermally Spherical CuO Nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 1–5. doi:10.1155/2014/507978.
- [14] Z. Moussa, L. Hadjeris, L.Herissi, N.Attaf, N. Moussa, Zn-doped iron oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique and characterized for use as an efficient photocatalyst for methyl green organic dye, *Nano Hybrids and Composites* 35 (2022) 95–109.
- [15] P.Kumar, V.Sharma, J.Singh, A.Kumar, S.Chahal, K.Sachdev, K.H.Chae, A.Kumar, K.Asokan, D.Kanjilal, Investigations on magnetic and electrical properties of Zn doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and their correlation with local electronic structures, *J. Magn. Mater.* 489 (2019) pp 165398-8.
- [16] A. Berchi, D. Abdi, C. Nacer, F. Rahal, Improvement of ZnO nanorods photoelectrochemical, optical, structural and morphological characterizations by cerium ions doping, *J. Alloy. Compd.* 829 (2020) pp 154498-9.
- [17] I.S. Arman, Md.A. Rahman, A. Ismai, Electrical and morphological characterization of zinc-doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films at different annealing temperature, *J. Mater. Res. Technol.* 8 (2019) 5909–5915.
- [18] R. Ben Ayed, M. Ajili, J.M. Garcia, A. Ziouche, J.L. Costa-Kramer, N.K. Turki, First principal investigation of structural, morphological, optoelectronic and magnetic characteristics of sprayed Zn: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films, *Opt.* 219 (2020) pp 165303-11.
- [19] P.I. Kyesmen, N. Nombona, M. Diale, Influence of coating techniques on the optical and structural properties of hematite thin films, *Surf. Interfaces* 17 (2019) pp 100384-8.
- [20] S.Roguai, A.Djelloul, A structural and optical properties of Cu-doped ZnO films prepared by spray pyrolysis, *Appl. Phys. A* 126 (2020) pp 122-8.

- [21] L. Herissi, L. Hadjeris, H. Moualkia, N. Abdelmalek, A. Hafdallah, N Attaf, M.S. Aida, Realization and study of ZnO thin films intended for optoelectronic applications, *J. New Technol. Mater.* 1 (2011) 39-43.
- [22] A.D. Sekar, T. Jayabalan, H. Muthukumar, N.I. Chandrasekaran, S.N. Mohamed, M. Matheswaran, Enhancing power generation and treatment of dairy waste water in microbial fuel cell using Cu-doped iron oxide nanoparticles decorated anode, *Energ.* 172 (2019) 173-180.
- [23] J. Simfukwe, R.E. Mapasha, A. Braun, M. Diale, Exploring the stability and electronic properties of Zn-doped hematite surfaces for photoelectrochemical water splitting, *J. Phys. Chem. Solids* 136 (2020) pp 109159-9.
- [24] L. Herissi, L. Hadjeris, Z. Moussa, L. Hafsa, S. Djebabra, B. Herissi, A. Sari, S. Bouchrit, Effect of solution concentration in the optical and electrical properties of copper oxide thin films, *Adv. Green Energ. Mater. Technol.* 2 (2020) 9-15.
- [25] I. Bibi, N. Nazar, S. Ata, M. Sultan, A. Ali, A. Abbas, K. Jilani, S. Kamal, F. M. Sarim, M. I. Khang, F. Jalal, M. Iqbal, Green synthesis of iron oxide nanoparticles using pomegranate seed extract and photocatalytic activity evaluation for the degradation of textile dye, *J. Mater. Res. Technol.* 8 (2019) 6115-6124.
- [26] Q. Ding, F.L.Y. Lam, X. Hu, Complete degradation of ciprofloxacin over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-iron oxide composite via heterogeneous dark Fenton reaction, *J. Environ. Manag.* 244 (2019) 23-32.
- [27] J.A. Joseph, S.B. Nair, K.A. John, S. Babu, S. Shaji, V.K. Shinoj, R.R. Philip, Aluminium doping in iron oxide nanoporous structures to tailor material properties for photocatalytic applications, *J. Appl. Electrochem.* 50 (2020) 81-92.



**Conclusion  
générale**

### Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons élaboré par la méthode spray pyrolyse ultrasonique des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ) sur des substrats en verre à partir des solutions d'acétate de zinc dihydraté et de chlorure de fer tétrahydraté avec des conditions d'élaboration optimisées: La concentration molaire de la solution (0.1M), la distance bec-substrat (3cm), la température du substrat (450 °C), le débit de pulvérisation (60 ml/h) et le temps de dépôt (50 min) ont été fixés.

Nous avons étudié l'effet du dopage par le nickel (Ni), le cuivre (Cu), et le fer (Fe) sur les propriétés des couches minces de ZnO et aussi l'effet du dopage par le zinc (Zn) sur les propriétés des couches minces de  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ .

Les films minces de ZnO obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale. Pour des taux de dopage élevés, il y'a une apparition de nouvelles phases correspond aux oxydes des éléments métalliques dopants.

Avec l'augmentation du taux de dopage par le nickel, la taille des cristallites de ZnO diminue de 32.64 nm à 22.00 nm, tandis que la micro déformation augmente de 0.38 % à 2.56 %, la densité de dislocation augmente de  $9.409 \cdot 10^{-4}$  à  $0.2065 \cdot 10^{-2} \text{nm}^{-2}$ , l'énergie de gap diminue de 3.27 eV à 3.17 eV, l'énergie d'Urbach augmente de 150 meV à 180 meV, l'épaisseur des films augmente de 236 nm à 764 nm, l'indice de réfraction diminue de 1.85 à 1.3, la conductivité électrique augmente de  $4.01 \cdot 10^{-16}$  à  $4.78 \cdot 10^{-16} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , et le taux de dégradation du colorant augmente de 53.56% à 56.8%.

Avec l'augmentation du taux de dopage par le cuivre, la taille des cristallites de ZnO diminue de 32.64 nm à 25.70 nm, tandis que la micro déformation augmente de 0.38% à 2.30%, la densité de dislocation augmente de  $9.409 \cdot 10^{-4}$  à  $1.51 \cdot 10^{-3} \text{nm}^{-2}$ , l'énergie de gap diminue de 3.27 eV à 3.18 eV, l'énergie d'Urbach augmente de 150 meV à 178 meV, l'épaisseur des films augmente de 236 nm à 764 nm, l'indice de réfraction diminue de 1.85 à 1.6, la conductivité électrique augmente de  $4.01 \cdot 10^{-16}$  à  $4.89 \cdot 10^{-16} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , le taux de dégradation du colorant augmente de 53.56 % à 54.34%. Avec l'augmentation du taux de dopage par le fer, la taille des cristallites de ZnO augmente de 32.64 nm à 52.7 nm, tandis que la micro déformation augmente de 0.38 % à 2.93% et la densité de dislocation augmente de  $9.409 \cdot 10^{-4}$  à  $3.60 \cdot 10^{-4} \text{nm}^{-2}$ , l'énergie de gap augmente de 3.27 eV à 3.30 eV, l'énergie d'Urbach augmente de 150 meV à 185 meV, l'épaisseur des films augmente de 236 nm à 706 nm, l'indice de réfraction augmente de 1.85 à 1.90, la conductivité électrique augmente de  $4.01 \cdot 10^{-16}$  à  $4.08 \cdot 10^{-16} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , et le taux de dégradation du colorant diminue de 53.56 % à 56.8 %.

## Conclusion générale

---

Le dopage au Fe n'a pas un d'effet notable sur l'amélioration des propriétés des couches minces d'oxyde de zinc, ce qui nous a incité à réaliser l'étude inverse avec des couches minces d'oxyde de fer dopé au zinc ( $\text{Fe}_x\text{O}_y:\text{Zn}$  (2, 4, 6 et 10 at. %)).

Les films minces de  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  ont une structure polycristalline et cristallisent dans deux phases différentes: une phase hématite hexagonal ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), et une phase magnétite cubique ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

La taille des cristallites des couches minces de  $\text{Fe}_x\text{O}_y:\text{Zn}$  diminue avec le taux de dopage de 15.43 nm à 8.99 nm, la micro déformation augmente de 0.005612 à 0.021546, la densité de dislocation augmente de  $0.0099630 \text{ nm}^{-2}$  à  $0.0639821 \text{ nm}^{-2}$ , l'énergie de gap diminue de 2.26 eV à 2.16 eV, l'énergie d'Urbach augmente de 544 meV à 558 meV, l'épaisseur de film diminue de 569 nm à 479 nm, l'indice de réfraction augmente de 2.99 à 3.51, la conductivité électrique augmente de  $7.50276 \cdot 10^{-15} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  à  $18.5158 \cdot 10^{-15} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , le taux de dégradation augmente de 40.54 % à 53.19 %.

En comparant les images MEB, on constate que la rugosité de la surface diminue avec l'augmentation du taux de dopage, ce qui peut signifier que le dopage améliore l'homogénéité de la structure interne des couches minces.

Tous ces résultats indiquent que les couches minces de ZnO sont des bons photocatalyseurs pour la dégradation du vert de méthyle.

Le dopage avec des éléments métalliques telle que Ni, Cu, Fe améliore l'efficacité photocatalytique.

Le dopage avec Zn améliore toutes les propriétés des films minces d'oxyde de fer et permet de considérer ces films comme de bons candidats pour la dégradation du vert de méthyle.

## Résumé

L'objectif de ce travail est l'élaboration de couches minces d'oxydes métalliques en utilisant la technique de spray pyrolyse ultrasonique et l'étude de leurs efficacités dans la dégradation photocatalytique du vert de méthyle.

Pour cela, des couches minces de ZnO ont été préparées avec succès, elles possèdent un taux de dégradation de 53.56 %, tandis que le taux de dégradation avec dopage a atteint 54.34 % avec Ni, 53.56 % avec Cu et 56.80 % avec Fe. D'autre part, des films minces d'oxyde de fer dopé zinc ( $Fe_xO_y:Zn$ ) ont été préparés, le dopage avec Zn améliore le taux de dégradation qui passe de 40.54 % à 53.19 %.

**Mots-clés:** Couches minces; Oxydes métalliques; Spray pyrolyse ultrasonique; Dopage; Photocatalyse.

## Abstract

The objective of this work is the elaboration of thin films of metal oxides using the ultrasonic pyrolysis spray technique and the study of their efficiency in the photocatalytic degradation of methyl green.

For this, thin films of ZnO were successfully prepared; they have a degradation rate of 53.56%, while the degradation rate with doping reached 54.34% with Ni, 53.56% with Cu and 56.80% with Fe. On the other hand, thin films of zinc-doped iron oxide ( $Fe_xO_y:Zn$ ) were prepared, doping with Zn improves the degradation rate from 40.54% to 53.19%.

**Key Words:** Thin films; Metal oxides; Ultrasonic spray pyrolysis; Doping; Photocatalysis.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو تطوير شرائح رقيقة من أكاسيد المعادن المختلفة باستخدام تقنية الرش الحراري بالموجات فوق الصوتية ودراسة كفاءتها في التحليل الضوئي لأخضر الميثيل.

من أجل هذا تم تحضير شرائح رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) بنجاح وأظهرت هذه الطبقات نسبة تحليل بلغت 53.56 % حيث بلغت نسبة التحليل بالتطعيم إلى 54.34 % في وجود النيكل و 53.56 % في وجود النحاس و 56.80 % في وجود الحديد من جهة أخرى، تم تحضير طبقات رقيقة من أكسيد الحديد المطعم بالزنك ( $Fe_xO_y:Zn$ ) ويؤدي التطعيم باستخدام الزنك إلى تحسين معدل التحليل من 40.54 % إلى 53.19 %.

**الكلمات المفتاحية:** شرائح رقيقة؛ أكاسيد معدنية؛ الرش الحراري فوق صوتي؛ التطعيم؛ التحفيز الضوئي