



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Département de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Technologies
Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie chimique

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
DEBBAH HEBA ERRAHMANE
DIHA WISSAM
Le : 02/06 /2025

Effet de la concentration des précurseurs sur l'épaisseur du film et la croissance cristalline des couches minces de ZnO

Jury :

Pr	MERZOUGUI ABDELKRIM	Pr	Université de Biskra	Président
Dr	GUETTAF TEMAM ELHACHMI	MCA	Université de Biskra	Encadreur
Dr	ATHMANI KHALED	Dr	Université de Biskra	Examineur

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remercîments

*Avant toute chose nous remercions **Allah** le tout puissant donner la force et la patience, la santé, le courage, pour son guide qui nous ont permis de réaliser ce travail, et qui nous ont permis de surmonter tous les obstacles que nous avons rencontrés.*

*On tient tout particulièrement à remercier notre encadrant, M. **Dr. GUETTAF TEMAM ELHACHMI**, pour la qualité de son encadrement de l'ensemble des connaissances scientifiques, il nous a guidé et encouragé tout au long de la période de travail.*

*Nos sincères remerciements à tous les membres du jury, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'étudier ce travail : **Pr. MERZOUGUI ABDELKRIM** monsieur président du jury et **Dr. ATHMANI KHALED** merci beaucoup pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'étudier ce travail .*

*Enfin, nous exprimons également nos remerciements : Les plus sincères à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de Loin à l'élaboration de ce mémoire, notamment le Chef du Département ,**Dr. ADAIKA KALTOUM**.*

*On profite de cette occasion pour remercier et exprimer nos gratitude à tous nos amis de la faculté des sciences et la technologie et spécialement **Génie Chimique** qui nous ont apporté leur coopération.*

Merci.

Dédicaces

بسم الله نبدأ كل شيء وبسم الله نختمه

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers *Allah*, qui m'a toujours soutenu et guidé tout au long de ce parcours . sans sa grâce et son aide , je n'aurais jamais pu atteindre là , *ALHAMDULILLAH*.

Je dédie également ce travail à mes chers parents *OUARDA* & *KAMEL* ,Source inépuisable d'amour et de soutien .leur présence et leurs encouragements constants ont été essentiels .

A mes sœurs *ZINEB* , *KHAOULA* , et *RAMA* ,mes frères *ZINE EDDINE* et *MOUATAZ* ainsi qu'à mes nièces *DUNA* et *LAYEN* ; qui ont illuminé mon chemin de joie et de bonheur , leur amour et leur soutien ont été une source d'inspiration et de motivation constante .

Heba.

Dédicaces

وَأَخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنْ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ

Merci **Allah** (Mon dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le Bonheur de lever mes mains vers le ciel et de dire " **Ya kayoum**"

Je dédie ce modeste travail à ces deux grands êtres humains, deux âmes les plus chères au monde mon père et ma mère que dieu les protèges.

A ma chère mère :

'WARDA' la rose de ma vie Que je remercie pour la joie de vivre et toujours présent tout au long de mes études même dans le moment difficile, puisse l'éternel t'accorder une meilleure santé et une longévité, afin que tu jouisses pleinement des toutes ces années d'investissement et de sacrifice.

A mon cher oncle :

'AMDJED' je t'aime tellement. Tu as toujours été la personne la plus proche et comme mon père , merci pour tous vos efforts et vos encouragements pour moi ; vous étiez et resterez mon plus haut modèle.

A mes chers frère :

AYMEN et MOHAMED RAMI : Je dédie grand merci meilleurs frères pour leur compréhension et leur grande tendresse, qui en plus de m'avoir encouragé tout le long de mes études, je vous aime mes héros.

A ma grand-mère :

la source de mon bonheur je t'aime beaucoup, merci pour tout ce que vous avez fait pour nous long vie inshallah.

WISSAM.

Table des Matières

Le titre	page
Remercîments	
Dédicaces	
Table des Matières	
Liste de figure	
Liste des Tableaux	
Introduction générale	1
Références	5
CHAPITRE I : L'état de l'art	
I.1. Introduction	7
I.2. Semiconducteurs	7
I.2.1. Définition	7
I.2.2. Les types de semiconducteurs	8
I.2.2.1-Semiconducteurs intrinsèques	8
I.2.2.2. Semiconducteurs extrinsèques	8
I.3. Les oxydes transparents conducteurs	8
I.3.1. propriétés optiques	9
I.3.2. Propriétés électriques	10
I.4. L'oxyde de zinc	10
I.4.1. Les propriétés de ZnO	11
I.4.1.1. Les propriétés structurales	11
I.4.1.2. Les propriétés optiques	12
I.4.2. Applications de ZnO	13
I.4.2.1. La photocatalyse	13
I.4.2.1.1. Définition	13
I.4.2.1.2. Mécanisme	13
I.5. Conclusion	14
Références	16
CHAPITRE II : Synthèse et technique de caractérisation des couches minces ZnO	
II.1. Introduction	19
II.2. Définition d'une couche mince	19
II.3. Les techniques de dépôt	20
II.3.1. Les procédés physiques	20
II.3.1.1. Dépôt physique en phase vapeur	20
II.3.2. Les procédés chimiques	20
II.3.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur	20
II.3.2.2. Sol-Gel	21
II.3.2.3. Spray Pyrolysis	23
II.3.2.4. SILAR	23
II.3.2.4.1. Historique	23
II.3.2.4.2. Description de protocole (Déposition)	24
II.3.2.4.3. Le choix de SILAR	26
II.4. Les méthodes de caractérisation	26
II.4.1. Mésures d'épaisseur (perte de masse)	26

II.4.2.Caractérisation structurelle	27
II.4.2.1.Diffraction des rayons X	27
Paramètres de maille	29
Taille des cristaux	30
Micro-strain	31
II.4.3. Caractérisation optique	31
Transmittance	33
Gap optique	33
II.5. Application	34
II.5.1. Photocatalyse	34
II.5. Conclusion	37
Références	38

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

III.1. Introduction	41
III.2. Mesure d'épaisseur	41
III.2. Les propriétés structurales (Résultats)	42
III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	42
III.2.2. Taille des cristallites et la déformation (strain)	44
III.3. Les propriétés optiques (Résultats)	45
III.3.1. UV-Visible (Transmittance)	45
III.3.1.1. Gap optique	47
III.4. Photocatalyse	49
III.5. Conclusion	51
Références	52
Conclusion générale	54
ملخص	56
Résumé	56

Liste de figure

Figure.I.1	a) Dopage de type N, b) Dopage de type P.	8
Figure.I.2	Spectre représentatif de transmittance, de réflexion et d'absorption d'un TCO.	10
Figure.I.3	Structures cristallines du ZnO: a) rocksalt, b) zinc blende et c) würtzite	11
Figure.I.4	Structure cristalline de l'oxyde de zinc.	12
Figure.I.5	Le mécanisme de base de la photocatalyse du ZnO	14
Figure.II.1	Schéma du Dépôt physique en phase vapeur.	20
Figure.II.2	Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD).	21
Figure.II.3	Schéma du Dip-coating	22
Figure.II.4	Schéma de Spin-coating	23
Figure.II.5	Le schéma général du dépôt par spray pyrolyse	23
Figure.II.6	les premières étapes de silar	24
Figure.II.7	Les dernières étapes de Silar	25
Figure.II.8	L'appareil de DRX réel Laboratoire de Physique des Couches minces et application Biskra	28
Figure.II.9	Définition de Bragg dans DRX	29
Figure.II.10	le principe de DRX	29
Figure.II.11	Schéma de la structure hexagonale de ZnO	30
Figure.II.12	L'appareil de UV-Visible à l'intérieur et l'extérieur , Laboratoire de Physique des Couches minces et applications Biskra	32
Figure.II.13	Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde	33
Figure.II.14	courbe de $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour la détermination du gap d'énergie	34
Figure.II.15	la solution de Bleu de Méthylène (Univ-Biskra)	35
Figure.II.16	la solution Bleu de Méthylène dans l'obscurité (Univ-Biskra)	35
Figure.II.17	la division de solution (Univ-Biskra)	36
Figure.II.18	la dégradation de MB (Univ-Biskra)	36
Figure.III.1	Variation de l'épaisseur des films minces de ZnO avec changement des concentrations.	41
Figure.III.2	Diffractogramme des rayons X des films de ZnO pour différents Concentration.	43
Figure III.3	Taille des cristallites et la déformation en fonction de concentration.	44
Figure. III.4	Le spectre de transmittance des films minces de ZnO à différentes concentrations.	46
Figure.III.5	Détermination du gap optique à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des films minces de ZnO.	47
Figure.III.6	La variation de Band gap (E_g) en fonction de la concentration.	48
Figure.III.7	Le spectre UV-Vis de la dégradation de bleu de méthylène (BM) sous la lumière du soleil pour les films minces de ZnO .	49

Liste des Tableaux

Tablau.I.1	Les principes optiques du ZnO.	13
Tableau.III.1	Résumé des données analytiques.	45

Liste de symboles

ZnO :Oxyde de Zinc .

Silar : Méthode de dépôt (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) .

CVD : Dépôt physique en phase vapeur .

PVD : Dépôt chimique en phase vapeur .

DRX : Diffraction des rayons X .

D : Taille des grains en nm

T : Transmittance .

FWHM : Largeur à mi-hauteur .

θ : Angle de diffraction .

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons .

hkl : Plans réticulaire .

E_g : Gap optique .

h ν : L'énergie d'un photon .

BC : Bande de conduction .

BV : Bande de valence .

BM : Bleu de méthylène .

Introduction générale

Introduction générale

Les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) suscitent un intérêt croissant dans le domaine des matériaux semi-conducteurs en raison de leurs remarquables propriétés physiques, notamment une large bande interdite directe (environ 3,37 eV) et une énergie de liaison excitonique élevée (~60 meV). Ces caractéristiques font du ZnO un matériau prometteur pour un large éventail d'applications, telles que les dispositifs optoélectroniques, les capteurs de gaz, les cellules solaires et les couches conductrices transparentes (Dawka et al., 2022; Vyas, 2020). Pour exploiter pleinement ces potentiels, il est essentiel de bien comprendre les propriétés structurales, optiques et fonctionnelles des films de ZnO, en particulier en lien avec les méthodes de dépôt et les paramètres de traitement.

Parmi les différentes techniques de fabrication des couches minces de ZnO — telles que la pulvérisation cathodique, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), la méthode sol-gel ou encore le dépôt laser pulser (PLD) — la méthode SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) se distingue par sa simplicité, son faible coût et son aptitude au revêtement de grandes surfaces (Santhamoorthy et al., 2021; Yergaliuly et al., 2022a; Yousra et al., 2023). Cette technique permet un contrôle précis de la croissance du film à travers des cycles successifs d'immersion dans des solutions précurseurs, ce qui la rend particulièrement adaptée à l'ajustement des propriétés des films par variation de la concentration et des paramètres de dépôt (Pirposhte, 2023).

La concentration chimique de la solution précurseur constitue un paramètre clé dans le procédé SILAR, car elle influence de manière significative la morphologie, la cristallinité et les propriétés optiques des films minces de ZnO. Chatterjee et Kar (2021) ont montré que l'augmentation de la concentration en précurseur modifie la morphologie du film, provoquant une transition de structures de type nanosphères vers des structures en feuillets. Cette variation de concentration entraîne également une augmentation des microcontraintes et des défauts cristallins, comme l'indiquent les décalages observés dans les pics de diffraction des rayons X. Par ailleurs, Yergaliuly et al. (2022) ont rapporté que l'utilisation de solvants spécifiques, comme l'éthanol, permet d'obtenir une cristallinité élevée ainsi qu'une orientation préférentielle des cristaux, ce qui est essentiel pour certaines applications optoélectroniques.

En ce qui concerne les propriétés optiques, Azhar et al. (Azhar Hassan et al., 2022) a observé que la transmittance optique diminue avec l'augmentation de la concentration en précurseur, avec une transmittance maximale de 51 % obtenue à une concentration de 0,2 M. Ce même auteur note également que la valeur du gap optique décroît avec l'augmentation de la

Introduction générale

concentration, traduisant une modification du comportement optique et de l'adaptabilité des films aux applications optoélectroniques. Chatterjee et Kar (Chatterjee & Kar, 2022) ont, de leur côté, mis en évidence un décalage vers le rouge de l'absorption au bord de bande, ainsi que des variations de l'intensité de photoluminescence en fonction de la concentration, reflétant des changements dans les états de défauts et les propriétés de luminescence.

En matière d'applications, la concentration optimale en précurseur s'avère cruciale pour maximiser l'efficacité photocatalytique. Chatterjee et Kar (Chatterjee & Kar, 2022) ont souligné que des concentrations modérées permettent d'obtenir de meilleures performances en raison d'un équilibre favorable des états vacants d'oxygène en surface. D'autre part, Yergaliuly et al. (Yergaliuly et al., 2022b) ont démontré que des films obtenus avec des solvants appropriés présentent une mobilité électronique élevée et une résistivité faible, ce qui les rend particulièrement adaptés aux dispositifs optoélectroniques. Toutefois, bien que des concentrations élevées puissent améliorer certaines propriétés, elles peuvent également introduire des défauts susceptibles de dégrader les performances, notamment en photocatalyse. Une optimisation rigoureuse de la concentration en précurseur est donc essentielle pour équilibrer ces effets et obtenir les caractéristiques souhaitées des films minces de ZnO selon les applications visées.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'effet de la concentration de la solution précurseur sur les propriétés des couches minces de ZnO déposées par la technique SILAR. En faisant varier systématiquement la concentration de la solution contenant le précurseur de zinc et en caractérisant les films obtenus, cette étude vise à établir des corrélations entre les niveaux de concentration et les propriétés structurales, optiques et fonctionnelles des couches minces de ZnO.

Ce mémoire commence par une **introduction générale** et se clôture par une **conclusion générale**. Il est structuré comme suit :

- **Chapitre I : État de l'art** — Ce chapitre présente une revue bibliographique complète sur les propriétés du ZnO et ses applications, en mettant l'accent sur le rôle des techniques de dépôt, en particulier la méthode SILAR, dans l'adaptation des caractéristiques des couches minces. Il inclut également une synthèse des travaux antérieurs sur l'influence de la concentration du précurseur sur la formation et les performances des films minces.
- **Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation des couches minces de ZnO** — Ce chapitre décrit les procédures expérimentales utilisées, notamment les conditions

de préparation, les variations de concentration, ainsi que les techniques de caractérisation employées pour analyser les films de ZnO.

- **Chapitre III : Résultats et discussion** — Ce chapitre présente et analyse les résultats obtenus, en soulignant l'impact de la concentration sur l'intégrité structurale, la transparence optique et l'efficacité photocatalytique des films. Il propose également des pistes pour déterminer les conditions optimales permettant d'obtenir des couches minces de ZnO de haute qualité par la méthode SILAR.

L'ensemble du travail se conclut par une **conclusion générale**, qui résume les principaux résultats et ouvre sur des perspectives de recherches futures pour améliorer les performances des films ZnO.

Références

- Chatterjee, S., & Kar, A. K. (2022). Precursor concentration induced nanostructural evolution of electrodeposited ZnO thin films and its effect on their optical and photocatalytic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(11), 8970–8986. <https://doi.org/10.1007/S10854-021-07010-1/METRICS>
- Dawka, S., Duan, P., Sapkota, R., & Papadopoulos, C. (2022). Thin Film Photodetectors Based on Zinc Oxide Nanoinks. *ECS Meeting Abstracts*, MA2022-01(31), 1329. <https://doi.org/10.1149/MA2022-01311329MTGABS>
- heterojunction Azhar Hassan, S. I., Addie, A. J., Nikam, S. V., Jadhav, B. T., Chivate, S. M., Nikam, S. M., Mujawar, S. H., Torane, A. P., & Karad, V. (2022). Structural, morphological and optical attributes of ZnO thin films deposited via spray pyrolysis process: Impact of molarity variation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1258(1), 012012. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1258/1/012012>
- Pirposhte, M. A. (2023). ZnO Thin Films: Fabrication Routes, and Applications. *Materials Research Foundations*, 146, 263–293. <https://doi.org/10.21741/9781644902394-9>
- Santhamoorthy, A., Srinivasan, P., Krishnakumar, A., Rayappan, J. B. B., & Babu, K. J. (2021). SILAR-deposited nanostructured ZnO thin films: effect of deposition cycles on surface properties. *Bulletin of Materials Science*, 44(3), 1–8. <https://doi.org/10.1007/S12034-021-02465-8/METRICS>
- Vyas, S. (2020). A short review on properties and applications of zinc oxide based thin films and devices: ZnO as a promising material for applications in electronics, optoelectronics, biomedical and sensors. *Johnson Matthey Technology Review*, 64(2), 202–218. <https://doi.org/10.1595/205651320X15694993568524/CITE/REFWORKS>
- Yergaliuly, G., Soltabayev, B., Kalybekkyzy, S., Bakenov, Z., & Mentbayeva, A. (2022a). Effect of thickness and reaction media on properties of ZnO thin films by SILAR. *Scientific Reports 2022* 12:1, 12(1), 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-04782-2>
- Yergaliuly, G., Soltabayev, B., Kalybekkyzy, S., Bakenov, Z., & Mentbayeva, A. (2022b). Effect of thickness and reaction media on properties of ZnO thin films by SILAR. *Scientific Reports 2022* 12:1, 12(1), 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-04782-2>
- Yousra, K., Guettaf Temam, E., Saâd, R., & Barkat, H. (2023). Effect of film thickness on the electrical and the photocatalytic properties of ZnO nanorods grown by SILAR technique. *Physica Scripta*, 12(1). <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ad0ae7>

CHAPITRE I

L'état de l'art

I.1. Introduction :

Les semiconducteurs et les oxydes conducteurs transparents (TCO) occupent une place prépondérante dans le domaine des matériaux avancés, en raison de leurs propriétés uniques qui les rendent essentiels dans une multitude d'applications technologiques, allant des dispositifs électroniques aux technologies optiques (Benramache, 2012). Ce chapitre se concentre sur l'oxyde de zinc (ZnO), un matériau particulièrement intéressant en raison de ses caractéristiques exceptionnelles. Tout d'abord, il est important de comprendre les principes de base des semiconducteurs, un groupe de matériaux dont les propriétés électriques se situent entre celles des conducteurs et des isolants. Ces matériaux sont utilisés dans une grande variété de dispositifs, des transistors aux cellules photovoltaïques. (Bergoug, 2024)

En parallèle, les oxydes conducteurs transparents, qui combinent à la fois une excellente conductivité électrique et une transparence optique dans la gamme visible (Gueham, 2020), ont émergé comme des éléments clés dans le développement de dispositifs optoélectroniques modernes. L'oxyde de zinc, un matériau semi-conducteur à large bande interdite (Benramache, 2012), se distingue par ses propriétés optiques et électriques, qui le rendent particulièrement adapté pour des applications dans des domaines tels que les écrans tactiles, les diodes électroluminescentes (LED), les cellules solaires et la photocatalyse. (Barir, 2018)

Ainsi, ce chapitre explore dans un premier temps les concepts fondamentaux des semiconducteurs, y compris leur structure électronique et leurs différents types, qu'ils soient intrinsèques ou extrinsèques. Ensuite, une attention particulière est accordée aux oxydes conducteurs transparents, avec un focus sur leurs propriétés optiques et électriques. Enfin, une étude approfondie de l'oxyde de zinc est présentée, en mettant en évidence ses propriétés structurales, optiques et ses multiples applications, notamment dans le domaine de la photocatalyse.

I.2. Semiconducteurs :

I.2.1. Définition :

Il existe des matériaux dont la capacité à conduire l'électricité et se situe entre l'isolant et le conducteur, ce sont les semi-conducteurs comme le silicium et le germanium. Les semi-conducteurs possèdent une bande interdite qui sépare la bande de conduction BC de la bande de valence BV, appelée gap.

La capacité à conduire l'électricité dans les matériaux semi-conducteurs est affectée par divers facteurs : Température, teneur en impuretés, injection excessive de porteurs de charge, excitation optique. (Khadraoui, 2023)

Le niveau de Fermi, qui reflète le niveau d'énergie dans lequel les électrons peuvent être trouvés, Dans les Semiconducteurs la bande de Fermi est plus proche de la bande de conduction ou de la bande de valence, selon le nombre d'impuretés présentes (dans la bande interdite). (BEN KAHLACHOUROUK & Bouzidi, 2023)

I.2.2. Les types de semiconducteurs :

I.2.2.1. Semiconducteurs intrinsèques :

Est un semiconducteurs non dopé (Servagent, 2008). Sont des matériaux purs se caractérisent par un nombre égal d'électrons (chargé négativement) et des trous (chargé positivement), dans ce cas le niveau de Fermi est situé à distance de la bande de conduction et de la bande de valence. (BEN KAHLACHOUROUK & Bouzidi, 2023)

I.2.2.2. Semiconducteurs extrinsèques :

Un semiconducteur extrinsèque est un semiconducteur intrinsèque dopé (Servagent, 2008). Sont classés en deux types :

- Semiconducteurs de type n : dopage de type n est obtenu en introduisant des défauts de type donneur dans la structure du matériau, ce qui entraine une augmentation du nombre d'électrons dans la bande de conduction, Le niveau de Fermi est situé près de la bande de conduction.
- Semiconducteurs de type p : dopage de type p est en introduisant des défauts de type accepteur dans la structure du matériau, ce qui entraine une augmentation du nombre de trous dans la bande de valence, Le niveau de Fermi est situé près de la bande de Valence. (BEN KAHLACHOUROUK & Bouzidi, 2023)

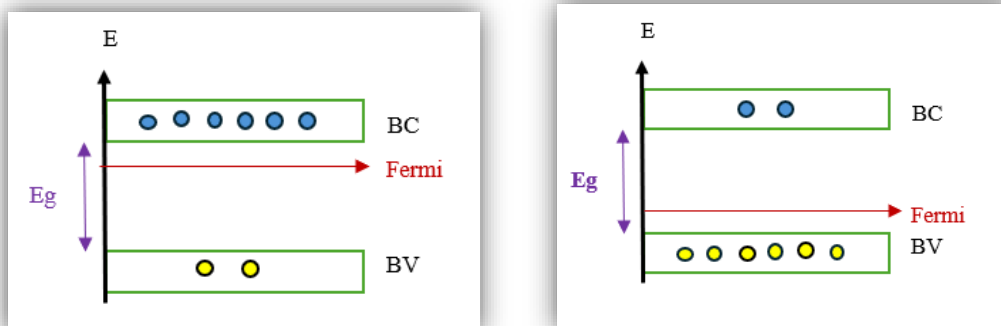


Figure.I.1. a) Dopage de type N, b) Dopage de type P.

I.3. Les oxydes transparents conducteurs :

Les oxydes conducteurs transparents (TCO), sont des matériaux uniques par l'existence de leur double propriété, une transparence optique moyenne supérieure à 80% (transmittance élevée) et une parfaite conductivité électrique (résistance d'ordre 10^{-3}) dans la gamme visible

(Khadraoui, 2023). La plupart des TCO connus sont de type n, se situe dans la bande interdite plus proche de la bande de conduction que de la bande de valence, ce qui signifie qu'ils sont souvent utilisés dans des applications pratiques (Bergoug, 2024). Les oxydes transparents conducteurs travail avec des propriétés excellentes qui les rendent très utiles dans les diverses applications technologiques, sont :

I.3.1. propriétés optiques :

Les caractérisations optiques du TCO sont généralement étudiées sur une large gamme de longueurs d'onde de la lumière incident, ils présentent une fenêtre de transmission dans le visible une région d'absorption dans l'UV et une région de réflexion dans l'IR (Infra rouge) (Bergoug, 2024) :

- Transmittance : La transmittance est le rapport entre l'intensité lumineuse transmise à travers un matériau et l'intensité lumineuse incidente (Khadraoui, Dependence of Zinc Oxide (ZnO) Thin Films, 2023). L'énergie des photons incidents est inférieure à la bande interdite ($\lambda_{\text{incident}} > \lambda_{\text{E}_{\text{gap}}}$), l'absorption est faible car les photons n'ont pas assez d'énergie pour exciter les électrons vers la bande de conduction. Cela rend la couche de TCO transparente dans cette région du spectre électromagnétique. Ici ($E_{\text{gap}} > 3\text{eV}$) et ($100\text{nm} > \lambda_{\text{incident}} > 400\text{nm}$).
- Absorbance : $A=1/T$ donc l'énergie des photons incidents est supérieure ou égale à L'énergie de gap ($\lambda_{\text{incidente}} < \lambda_{\text{gap}}$).
- Réflexion de la lumière : La réflexion est le phénomène par lequel la lumière est renvoyée par la surface d'un matériau, les photons incidents réfléchir par λ_{plasma} . La région de plasma est caractérisée par un pic d'absorption dans l'IR, qui est directement lié à la concentration et à la mobilité des électrons libres dans le matériau (Bergoug, 2024).

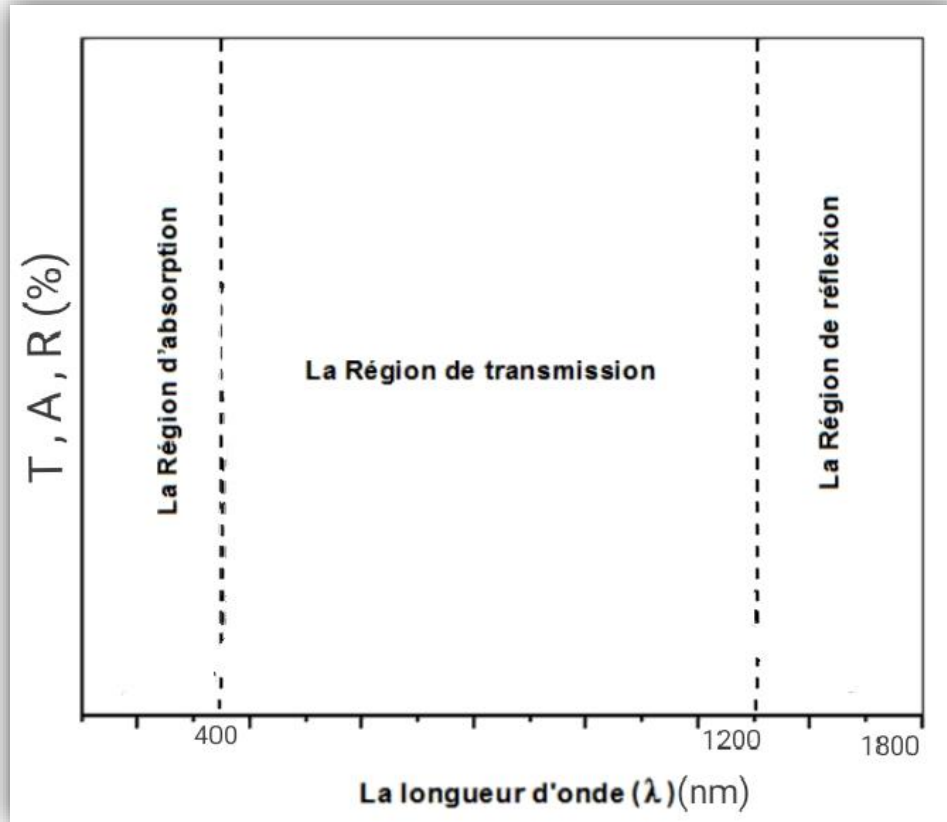


Figure.I.2. Spectre représentatif de transmittance, de réflexion et d'absorption d'un TCO.

I.3.2. Propriétés électriques :

Les oxydes conducteurs transparents présentent une conductivité électrique élevée en raison de la présence d'électrons libres dans la structure du matériau. Les électrons se déplacent à travers la bande de conduction qui leur permet de se déplacer librement. La conductivité est affectée par la mobilité des porteurs de charge. Dans les films polycristallins, la présence d'impuretés (la création de lacunes par quittance des atomes d'oxygène), de défauts ou des poste vacants, ce qui peut créer des niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande interdite plus proche de la bande de conduction, entraînant une augmentation du nombre d'électrons libres. Cela améliore la conductivité électrique (la concentration d'impuretés affecte le nombre d'électrons et affecte donc la conductivité) (Khadraoui, 2023) (Bergoug, 2024).

I.4. L'oxyde de zinc :

L'oxyde de zinc est un matériau Appartient à la famille des oxydes conducteurs transparents (TCO) (Khadraoui, 2023). C'est un semi-conducteur II-IV à large bande interdite (3.37 eV à la température ambiante) de nature direct (Djenidi, 2024) de formule chimique ZnO . Cette substance est non toxique et abondante sur terre Le composé en fait un candidat idéal dans plusieurs domaines (Khadraoui, 2023). Il possède une forte énergie de liaison des excitons

(60 meV), ainsi qu'une conductivité naturelle de type n ; C'est un matériau non toxique pour l'environnement, son abondance dans la nature en fait un matériau peu coûteux (Djenidi, 2024).

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé chimique insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides et les alcools (Khadraoui, 2023). Il fond à plus de 2250 K et possède une densité de 5675 kg/m³. Son enthalpie de formation est de $6,5 \times 10^5$ J/mol, et son module de cisaillement atteint 44 GPa (Djenidi, 2024).

Ces caractéristiques en font un excellent candidat pour des applications technologiques telles que les diodes laser et les LED (émission UV, violette et bleue) (Khadraoui, 2023). De plus, le ZnO est un matériau piézoélectrique, transparent dans le spectre visible, avec une mobilité électrique élevée et une forte luminescence à température ambiante (Hamdat, 2016).

I.4.1. Les propriétés de ZnO :

I.4.1.1. Les propriétés structurales :

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel (Benramache, 2012), qui peut cristalliser selon trois formes : la structure hexagonale Wurtzite, la structure Zinc-Blende et la structure cubique Rocksalt (NaCl) (Rahmane, 2008), représentée dans la figure :

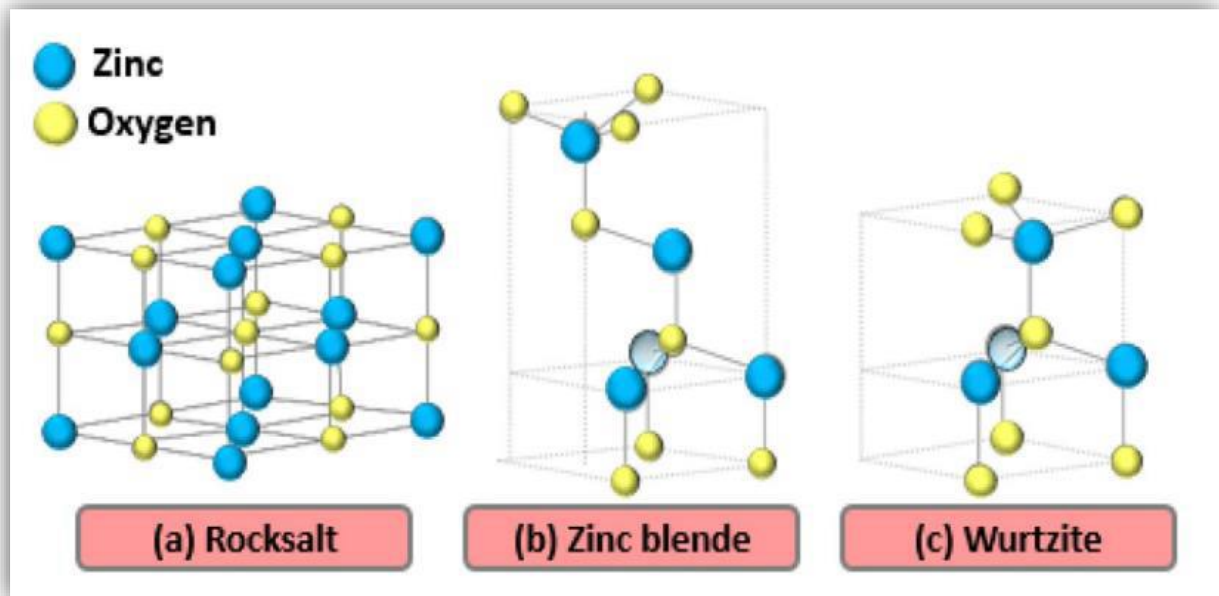


Figure.I.3. Structures cristallines du ZnO: a) rocksalt, b) zinc blende et c) würtzite. (Djenidi, 2024)

Dans des conditions ambiantes, la wurtzite hexagonale est la structure la plus stable thermodynamiquement (Djenidi, 2024), mais en appliquant une haute pression, elle peut se transformer en une structure de rocksalt (au-dessus de 10 GPa à température ambiante)

(Rahmane, 2008). Le ZnO dans la structure de la zinc-blende n'est stable que lorsque les films sont augmentés sur des substrats cubiques (Djenidi, 2024) .

Les cristaux de ZnO sont caractérisés par les paramètres $a = b = 3,24982\text{\AA}$ et $c = 5,20661\text{\AA}$, dans la structure wurtzite du groupe $P6_3mc$ d'espace, numéro de groupe 186 dans la classification de Bravais, dans laquelle se trouvent les atomes de zinc et d'oxygène

Position:

Zn: $0,0,0$; $1/3,2/3,1/2$

O: $0,0,\mu$; $1/3,2/3,\mu+1/2$ avec $\mu = 0,375$

(Rahmane, 2008)

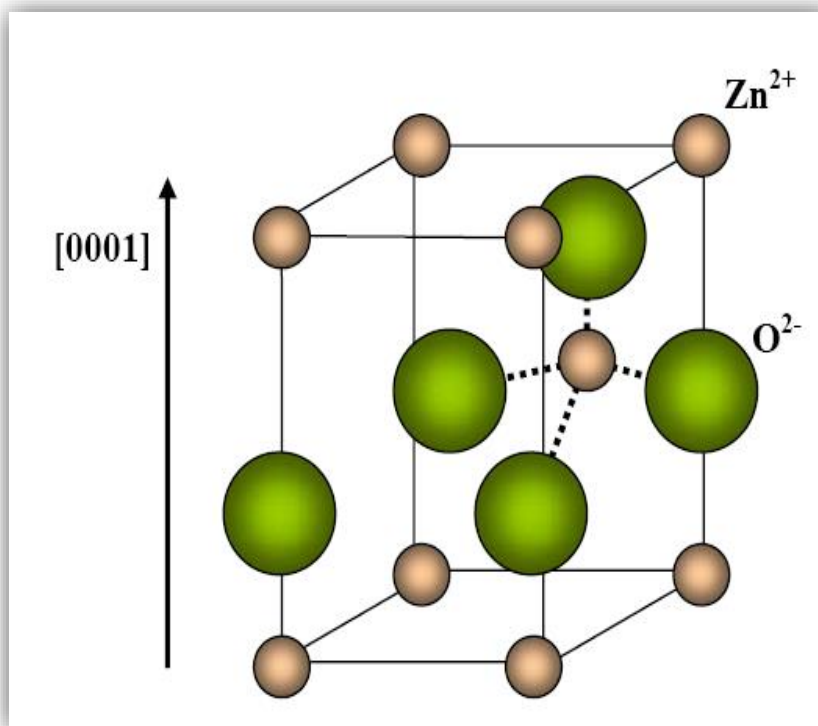


Figure.I.4. Structure cristalline de l'oxyde de zinc.

Dans la figure représente la cellule unitaire pour regarder le tétraèdre ; à la base sont composés de quatre atomes oxygène, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais s'est déplacé $0,11\text{\AA}$ dans la direction parallèle à l'axe c . Par conséquent, les molécules d'oxyde restent. D'une certaine manière, leurs personnalités sont différentes de ce que l'on pourrait attendre des cristaux Ions purs. Ce phénomène est causé par l'homopolaire des liaisons Zn-O (Rahmane, 2008) .

I.4.1.2. Les propriétés optiques :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau transparent dans le domaine visible en raison de son large gap énergétique de 3,4 eV. Lorsqu'il est dopé, il devient un oxyde transparent conducteur (TCO) lorsqu'il est dopé (Djenidi, 2024).

Le ZnO possède une structure cristalline hexagonale entraînant une anisotropie et une biréfringence optique. La lumière qui le traverse se propage selon deux directions distinctes : l'une avec une polarisation parallèle à l'axe optique (indice ordinaire et l'autre avec une polarisation perpendiculaire (indice extraordinaire. Avec un indice de réfraction d'environ 2, il absorbe et diffuse fortement la lumière ultraviolette. En couche mince, ses propriétés optiques varient selon les conditions de dépôt, avec une transparence pouvant atteindre 90 % (Trir, 2021). Quelques optiques principales du ZnO sont reportées dans le tableau I.1:

Tableau.I.1. Les principes optiques du ZnO.

Transmittance dans le visible (%)	80-90
Indice de réfraction à 560 nm	1.8–1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013–2.029
Coefficient d'absorption (cm-1)	104
Largeur de la bande excitonique (meV)	60
Gap optique (eV)	3.3

I.4.2. Applications de ZnO :

I.4.2.1. La photocatalyse :

I.4.2.1.1. Définition :

L'activation d'un semi-conducteur par la lumière constitue la base de la photocatalyse. Dans ce contexte, le semi-conducteur est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux) générant des agents oxydants capables de dégrader des molécules organiques agit comme un catalyseur. Ce principe ressemble à celui de la catalyse hétérogène, dans laquelle la réaction redox se produit à la surface du catalyseur.

Un photocatalyseur est dit hétérogène lorsqu'il existe dans un état physique distinct de celui des polluants et qu'il ne doit pas subir de consommation ou d'altération. Dans ce cas, nous utilisons des photocatalyseurs en phase solide dans une solution aqueuse (BEN KAHLACHOUROUK & Bouzidi, 2023) .

I.4.2.1.2. Mécanisme :

À mesure que la croissance industrielle progresse, la pollution de l'environnement s'intensifie, entraînant des niveaux élevés de polluants organiques, ce qui pose un problème environnemental important. L'utilisation de l'énergie solaire avec des photocatalyseurs semi-conducteurs hétérogènes a été étudiée de manière approfondie et l'application potentielle de la lumière solaire pour éliminer les polluants organiques et les bactéries nocives a été proposée. L'efficacité des photocatalyseurs (tels que le ZnO) est généralement déterminée par : absorption de la lumière (Kazhen, Cheng, Jiago, & Wingkei, 2017) .

La photocatalyse avec le ZnO se produit lorsqu'il est irradié par une lumière d'énergie suffisante. Cela génère des électrons et des trous, qui réagissent avec l'eau, les ions hydroxyles ou l'oxygène pour former des espèces réactives comme les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) et les superoxydes ($\bullet\text{O}_2^-$), capables de dégrader des polluants représentés dans la figure suivante :

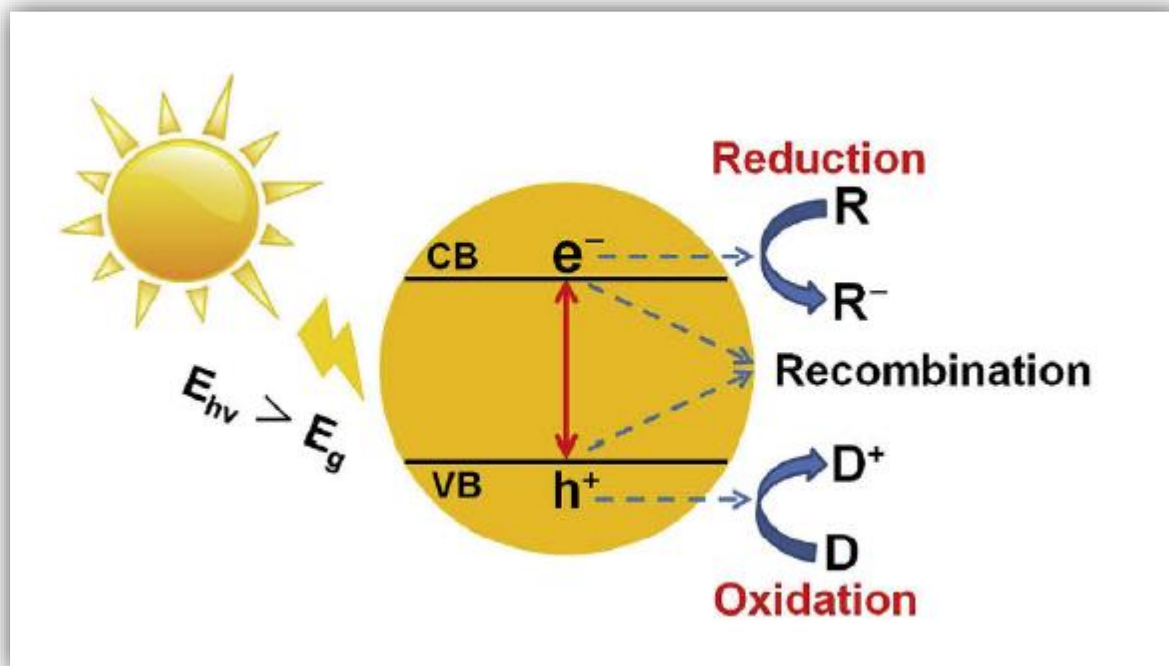


Figure.I.5. Le mécanisme de base de la photocatalyse du ZnO (Kazhen, Cheng, Jiago, & Wingkei, 2017) .

Par conséquent, les molécules H_2O peuvent être oxydées par ces trous pour former des radicaux hydroxyles. Ces radicaux hautement réactifs (OH , O_2^-) oxydent directement les molécules de polluants organiques en solution (Khadraoui, 2023).

I.5. Conclusion:

En conclusion, les semiconducteurs et les oxydes conducteurs transparents jouent un rôle crucial dans les technologies modernes. L'oxyde de zinc, grâce à ses propriétés

remarquables telles que sa large bande interdite, sa transparence optique et sa conductivité électrique, s'affiche comme un matériau de choix pour diverses applications innovantes, allant de l'électronique à la gestion de l'énergie et à la protection de l'environnement. En outre, ses propriétés photocatalytique ouvrent des perspectives intéressantes pour la dégradation des polluants organiques et la purification de l'eau. Le développement de ces matériaux, ainsi que l'optimisation de leurs propriétés par des techniques de dopage et de traitement, continuent d'offrir des opportunités prometteuses pour la fabrication de dispositifs plus performants et écologiques.

Références

- Barir, R. (2018, 05 08). Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nickel (NiO) Elaborées par Spray. *Thèse de Doctorat*, pp. 101-117.
- BEN KAHLACHOUROUK, S., & Bouzidi, A. (2023). L'étude des propriétés des couche mince CuO/Co₃O₄ élaborées par la méthode sol-gel(Dip coating). *MÉMOIRE DE MASTER*, pp. 38-67.
- Benramache, S. (2012, 12 13). Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium. *Doctorat en sciences en Physique*, pp. 102-115.
- Bergoug, S. (2024, 07 03). Élaboration et caractérisation des films multicouches (métal-oxyde) nanostructures destinées à des applications photodégradation. *Thèse de Doctorat*, pp. 131-159.
- Djenidi, F. (2024, 06 13). L'infelucence de taux de dopage par Sn et Al sur les propriétés des films d'oxyde de zinc (ZnO) élaborés par spray pneumatique pour des applications photocatalytiques. *Mémoire de master*, pp. 86-96.
- Gueham, K. (2020, 10). Elaboration et Caractérisation des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) déposées par la technique APCVD. *Mémoire de Master*, pp. 51-70.
- Hamdat, S. (2016, 05). Elaboration et caractérisation de couche mince de ZnO par la méthode dip coating. *Mémoire de Master Académique*, pp. 47-59.
- Kezhen, Q., Cheng, B., Jiago, Y., & Wingkei, H. (2017). Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of zno. *Journal of Alloys and Compounds*, 727, 792-820.
- Khadraoui, Y. (2023). Dependence of Zinc Oxide (ZnO) Thin Films. *MASTER MEMORY*, pp. 60-82.
- Rahmane, S. (2008, 12 18). Elaboration et caractérisation de couches minces par Spray pyrolyse et pulverisation magnetron. *Thèse de Doctorat*, pp. 148-158.
- Servagent, N. (2008, 04 01). Physique des semi-conducteurs : Fondamentaux. (Optique Pour l'Ingénieur : Capteurs à semi-conducteurs et applications). (L. M.-L. Université du Maine, Éd.) *Cours*, pp. 27-31.

Références

Trir, H. (2021). Conception des dispositifs optoélectroniques à base d'oxyde de cuivre. *Thèse de Doctorat*, pp. 114-135.

CHAPITRE II

Synthèse et
technique de
caractérisation
des couches minces
ZnO

II.1. Introduction :

La maîtrise de la synthèse et de la caractérisation des couches minces constitue une étape cruciale dans le développement de dispositifs fonctionnels à base de matériaux semi-conducteurs, tels que l'oxyde de zinc (ZnO). Ce chapitre est consacré à l'exploration des différentes méthodes de dépôt permettant l'élaboration de couches minces de ZnO, en distinguant les procédés physiques et chimiques les plus utilisés. Parmi ces techniques, le dépôt en phase vapeur, le sol-gel, le spray pyrolyses ou encore la méthode SILAR, offrent une grande diversité de conditions de croissance, influençant directement les propriétés finales du matériau. En complément, une attention particulière est portée aux techniques de caractérisation structurale et optique telles que la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie UV-Visible, qui permettent d'évaluer la qualité cristalline, l'épaisseur, la transmittance et le gap optique des films. L'objectif de ce chapitre est donc de présenter un panorama des outils expérimentaux mis en œuvre pour synthétiser et analyser les couches minces de ZnO dans le cadre de leur utilisation en tant que matériaux photocatalytique.

II.2. Définition d'une couche mince :

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau qui est déposée sur un autre matériau (Meziani, 2022), appelé substrat (substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium), Et il faut garder à l'esprit que cette couche mince est une partie inséparable du substrat. La particularité d'une couche mince est que son épaisseur est extrêmement petite, généralement pas plus de 100 nanomètres, cette quasi-bi dimensionnalité donne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, Alors que, plus l'épaisseur est faible plus le comportement de bi-dimensionnelle très important, et Lorsque l'épaisseur dépasse un certain seuil, l'effet de l'épaisseur diminue et le matériau retrouvera les propriétés connues du matériau massif.

La différence essentielle entre le matériau en état massif et en couche mince c'est que, L'état massif néglige généralement le rôle des limites dans les propriétés, à contraire dans la couche mince les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants. Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce (Bekhocha, 2020) .

Ces domaines utilisent les couches minces dans plusieurs applications pointues :

- micro-nanotechnologies (capteurs mécaniques et chimiques, détecteurs, ...)
- microélectronique (transistor, jonction PN, diode, ...)
- optique (photo détection, revêtements antireflets dans les cellules solaires, ...)
- chimique (corrosion, capteurs, ...)
- thermique (isolation thermique, amélioration du transfert de chaleur, ...)

- biologie (micro-capteurs biologique, bio puces, ...)
- biochimie (formulations médicalement et cosmétiques, ...)
- médicale (les lentilles de contact, les verres antireflets, ...)
- magnétique (dispositifs de sécurité, stockage d'informations, ...)
- décoration (bijoux, équipements de maison, ...) (Meziani, 2022) .

II.3. Les techniques de dépôt :

II.3.1. Les procédés physiques :

II.3.1.1. Dépôt physique en phase vapeur :

Les techniques de dépôt physique en phase vapeur reposent sur le transfert d'atomes et de molécules depuis un substrat, via un processus qui s'appuie sur des méthodes physiques pour créer de la matière dans une vapeur. Le dépôt s'effectue sous vide poussé pour éviter la contamination du film par l'atmosphère environnante (Bouzidi & Ben Kahlachourouk, 2023).

Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

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

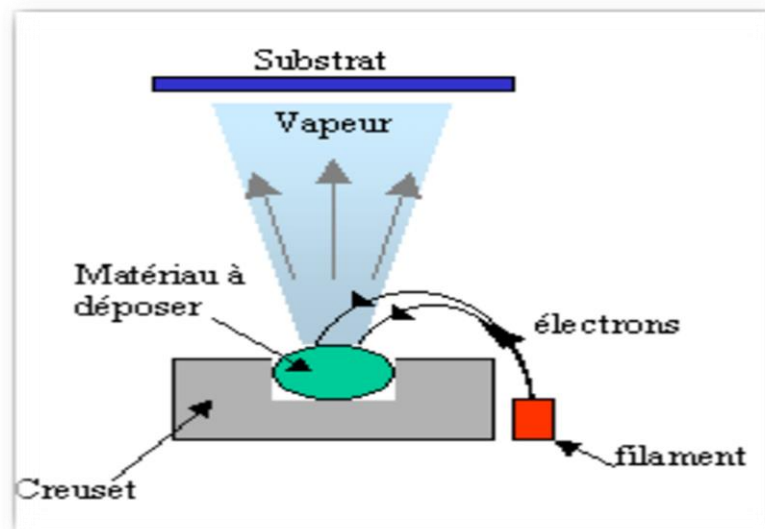


Figure.II.1. Schéma du Dépôt physique en phase vapeur (Benramache, 2012) .

II.3.2. Les procédés chimiques :

II.3.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur :

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre en contact un ou plusieurs composés précurseurs volatils du matériau à déposer avec la surface à revêtir ou un

autre gaz au voisinage de la surface afin d'induire une réaction chimique directement sur le substrat, produisant au moins un produit solide défini et stable. (Christos SARANTOPOULOS)

Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont :

- ** la nature et la température du substrat
- ** la composition chimique des produits de départ
- **le ou les flux de gaz
- **la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. Regarder la fig.II.2

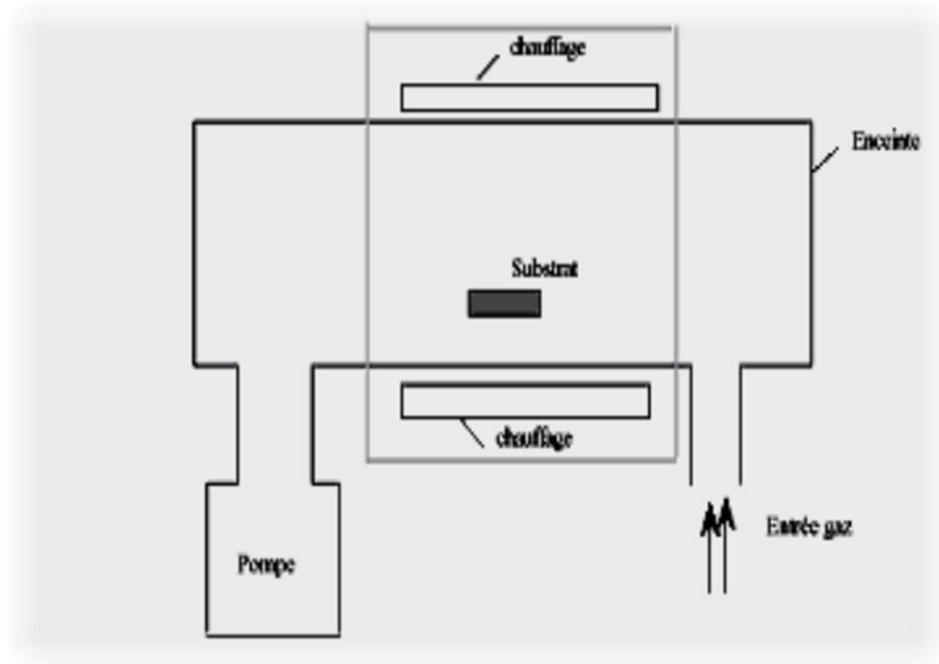


Figure.II.2. Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD) (Rahmane, 2008).

II.3.2.2. Sol –Gel :

Le procédé sol-gel est une technique dans le Domain de l'élaboration des verres, des céramiques, des argiles ou dans celui des matériaux vivants comme la vitrée de l'œil le sérum ou le lait (Pajonk & El Aloui, 2000) .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 est transformé en solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température ; Deux types de précurseurs sont souvent utilisés : les sels métalliques (nitrates, chlorures, etc.) et les organométalliques (alcoxydes, acétates, etc.) dans les solutions aqueuses. Le processus sol-gel consiste à recouvrir un substrat d'une solution. L'évaporation du solvant provoque l'agglomération des produits chimiques puis leur réaction les uns avec les autres pour former un film mince (Khadraoui, 2023).

Les techniques les plus utilisées pour le sol-gel sont Le "spin-coating" et le "dip-coating" :

***Dip-coating**

dip-coating désigne le dépôt d'un film liquide humide par le retrait d'un substrat d'un milieu de revêtement liquide. Le processus de formation d'un film implique plusieurs étapes techniques, comme le montre la figure.II.3:

donc, dès qu'on met le support, un film liquide est pris quand on enlève le support du fluide de couche, qui se rend plus fort ensuite par séchage et actes chimiques liés. Pour avoir le matériau de couche au fin, une étape plussive de durcissement ou frittage (suivi) est souvent besoin (Khadraoui, 2023).

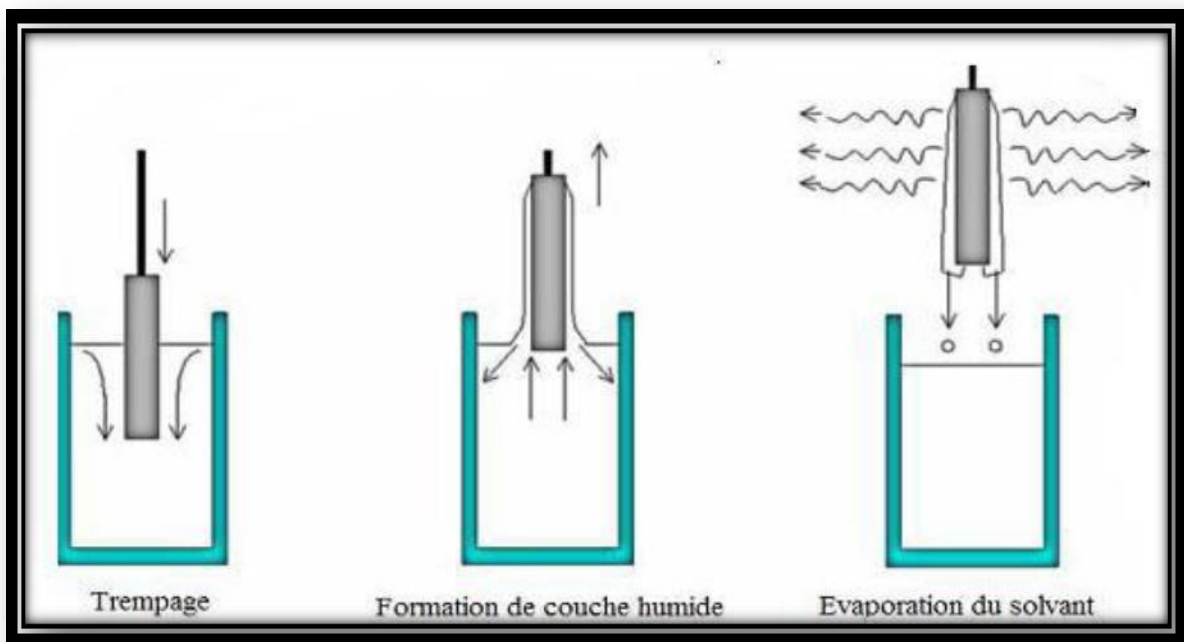


Figure.II.3. Schéma du Dip-coating (Hamdat, 2016).

***Spin-coating**

La méthode de (Spin-Coating) est une méthode simple et rapide de préparation de films minces. Elle permet d'obtenir des films polymères ultrafins d'épaisseur uniforme.

Le dépôt centrifuge consiste à étaler le sol sur un substrat en rotation par centrifugation à grande vitesse. Le processus commence par déposer l'excès de terre sur un substrat fixe, puis par le faire tourner. Pour ce faire, le liquide doit être répandu et l'excès de sédiments éliminé. Comme pour le dépôt par immersion, l'évaporation continue du solvant et la polymérisation des dépôts conduisent à la formation d'une couche de xérogel (Khadraoui, 2023).

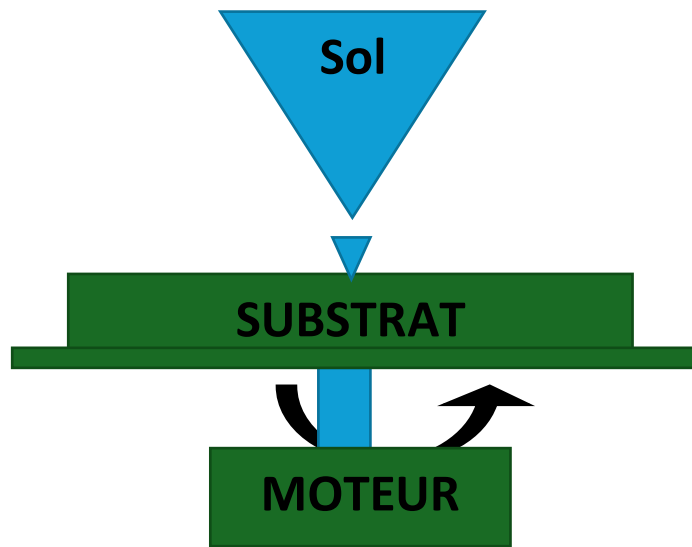


Figure.II.4. Schéma de Spin-coating

II.3.2.3. Spray Pyrolysis :

Une solution de deux composés réactifs ou plus est évaporée puis pulvérisée sur un substrat chauffé à l'aide d'un atomiseur. La température du substrat permet l'activation thermique de la réaction chimique entre les composés ré être réalisée soit à l'air, soit sous atmosphère contrôlée. La fig suivante :

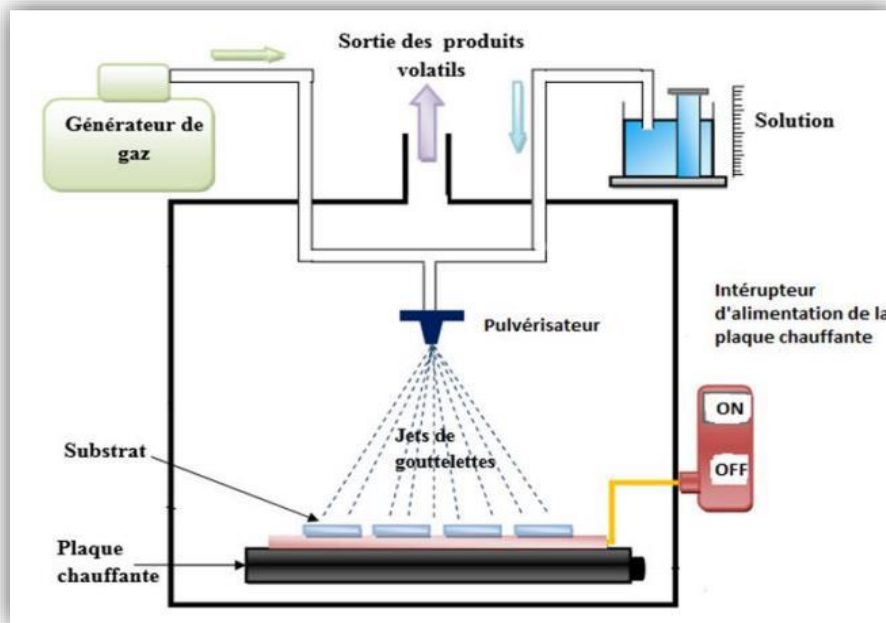


Figure.II.5. Le schéma général du dépôt par spray pyrolyse (Djenidi, 2024).

II.3.2.4. SILAR :

II.3.2.4.1. Historique :

Au cours des trois dernières décennies, la méthode d'adsorption et de réaction par couches ioniques successives (SILAR) est apparue comme l'une des méthodes de solution pour déposer une variété de matériaux composés sous forme de film mince. Elle a été décrite pour la première fois en 1985 par Ristov et al. Le nom SILAR lui a été attribué par Nicolau (1985).

La méthode SILAR est économique, simple et pratique pour déposer de grandes surfaces. Il permet l'utilisation d'une variété de substrats, tels que des isolants, des semi-conducteurs, des métaux et des substrats sensibles à la chaleur (par exemple, le polyester), et un dépôt à température ambiante ou proche. Ce processus à basse température évite également l'oxydation et la corrosion du substrat. L'optimisation des conditions de préparation est cruciale pour obtenir des couches minces de qualité : concentration du précurseur, nature de l'agent complexant, valeur du pH de la solution de précurseur, temps d'adsorption, de réaction et de rinçage, etc (Pathan & Lokhande, 2004).

II.3.2.4.2. Description de protocole (Déposition) :

Pour obtenir un bon résultat de SILAR les étapes suivantes doivent être suivies :

- 1- Le substrat doit être pesé avant le lavage.
- 2- Nous l'avons le substrat avec de l'eau distillée.
- 3- Ensuite, nous l'avons mis dans l'Acétone.
- 4- Nous pesons l'acétate de zinc (après avoir extrait la masse de la concentration)

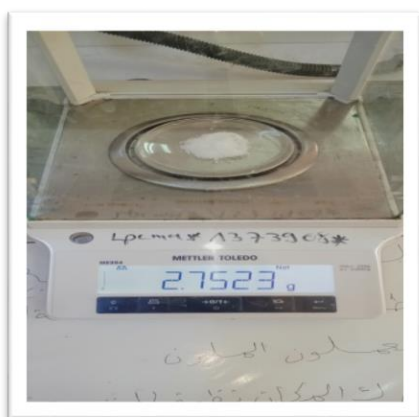




Figure.II.6. les premières étapes de Silar

- 5- Nous mettons 50 ml de l'eau distillée à chauffer jusqu'à $T=60^{\circ}$, puis nous mettons l'acétone de zinc qui était auparavant pesé avec un baromètre.
- 6- Lorsqu'il se dissout, ajoutez l'ammoniac jusqu'à ce qu'il atteigne $Ph=11$.
- 7- Nous mettons une quantité d'eau dans un bichère de 50 ml qui chauffe jusqu'à ce que la chaleur atteigne $T=80^{\circ}$.
- 8- Trempez le substrat une fois dans une solution pendant 30 secondes et une fois dans de l'eau chaude pendant 30 secondes.
- 9- Enfin, une fois le processus terminé et la couche mince formée sur l'échantillon nous les mettons au four pendant 1h 30 min à 400 C° . et pour mieux comprendre les étapes, regardez les images suivantes :

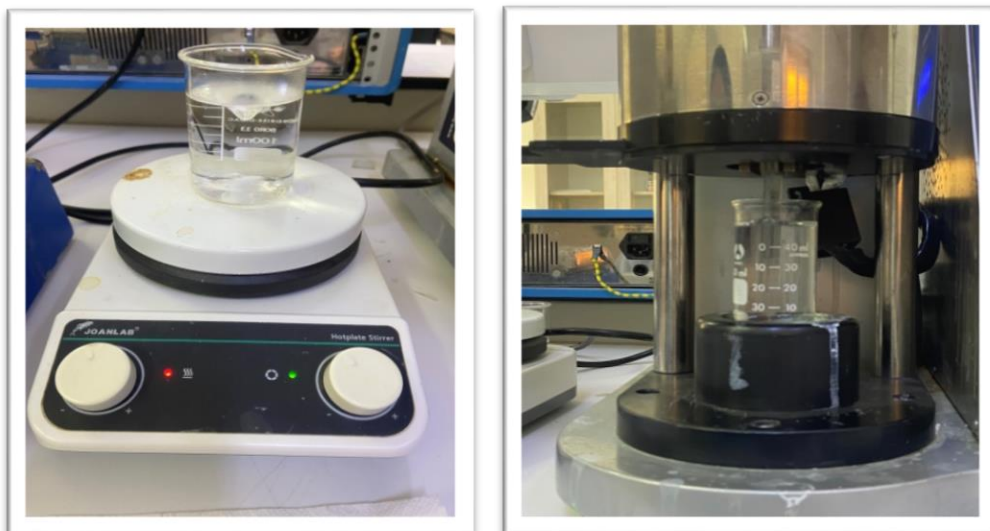




Figure.II.7. Les dernières étapes de Silar (Univ-Biskra)

II.3.2.4.3. Le choix de SILAR :

Comparé à d'autres techniques de dépôt, SILAR présente des avantages intéressants tels que :

*Il s'agit d'une technique simple et économique qui ne nécessite pas de matériel très sophistiqué (bon marché).

*L'ensemble du processus est réalisé à température ambiante et à pression ambiante.

*Contrairement au dépôt en phase vapeur fermée, qui exige des cibles et substrats de haute qualité ainsi qu'un environnement sous vide, la méthode SILAR s'effectue dans des conditions ambiantes et avec des matériaux standards.

*Toute surface insoluble et accessible à la solution peut servir de substrat, sans contrainte majeure de matériau ou de dimensions.

*Il suffit d'ajouter un élément à la solution cationique, sous une forme adaptée, pour doper facilement un film avec presque n'importe quel atome et dans les proportions souhaitées (Khadraoui, 2023).

II.4. Les méthodes de caractérisation :

II.4.1. Mésures d'épaisseur (perte de masse) :

L'épaisseur d'une couche mince c'est la distance entre les deux surfaces limites qui donne la première caractéristique de la couche mince (Gahmous, 2020), il s'agit d'une dimension importante car elle influence les propriétés physiques et chimiques de la couche mince, telles que sa conductivité électrique, sa transparence, et sa résistance.

Il existe plusieurs méthodes pour calculer l'épaisseur d'une couche mince, comme : Méthode gravimétrique, et microscopie électronique à balayage (MEB) (Khadraoui, 2023), et Phénomènes d'interférences (méthode optique), ou les Méthodes directes (profilomètre ou AFM ou, par observation au microscope) (Hamrit, 2024)

Dans notre couche mince on est utilisé la méthode gravimétrique ou perte de masse par l'équation suivant :

$$d = \frac{\Delta m}{\rho \times A}$$

d : L'épaisseur

Δm : La masse de la couche de dépôt (la masse du substrat après le dépôt – la masse du substrat avant le dépôt)

ρ : La masse volumique (la densité)

A : La surface de la couche dopée (la somme de l'arrière, avant, gauche, droite et bas)

II.4.2. Caractérisation structurale :

Les méthodes de caractérisation d'une couche mince sont nombreuses et variées, et le choix de la méthode dépendra de l'application et des propriétés que l'on souhaite déterminer, ils sont Regroupées en fonction de leur nature (structurale, optique, thermique, électrique, etc.) (Bergoug, 2024), Les méthodes les plus fréquemment sont : La diffraction des rayons X (DRX) , La microscopie électronique à balayage (MEB) , La spectrométrie de photoélectrons X (XPS) , La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) , La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) , La rétrodiffusion élastique d'ions (RBS) , La spectroscopie infrarouge ,et La spectroscopie Raman ...etc.

Et on va plus détailler les méthodes que nous avons utilisées sur nos couches minces.

II.4.2.1. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est utilisée pour caractériser la structure cristalline des échantillons et identifier les différentes phases cristallines présentes dans les films (Jérôme, 2002).

L'étude par diffraction des rayons X permet la mesure des paramètres de maille et la taille des cristallites ..., dans les structures poly-cristallines (Slimi, 2019).

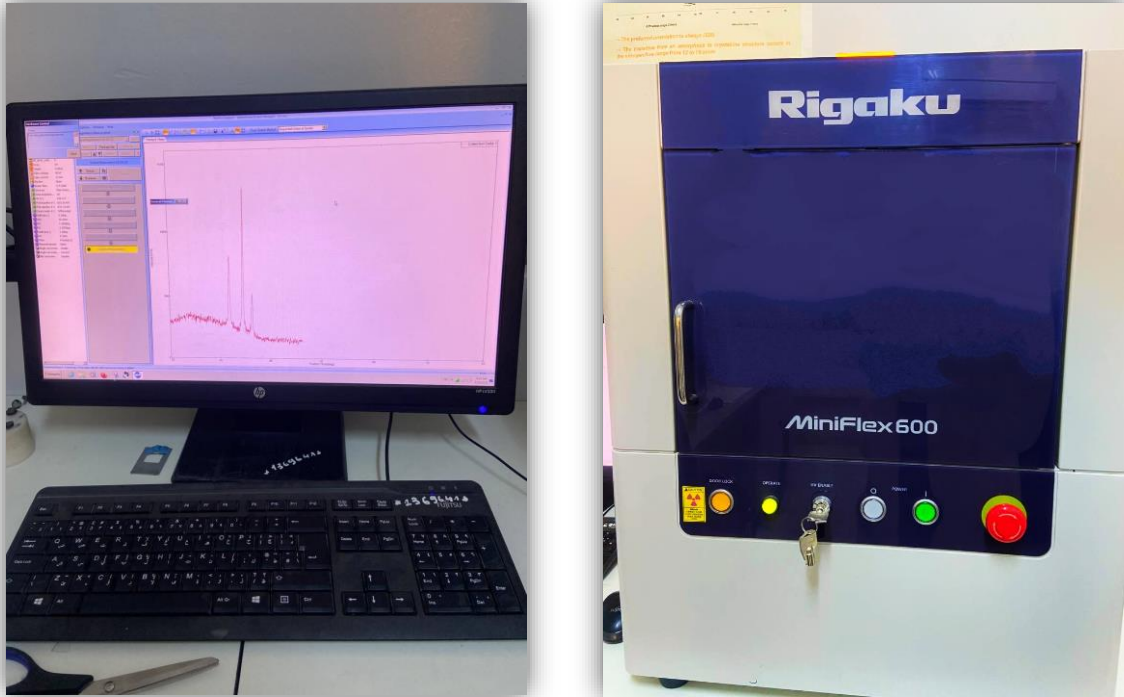


Figure.II.8. L'appareil de DRX réel Laboratoire de Physique des Couches minces et application Biskra

Dans notre travail, les spectres de diffraction des échantillons sont obtenus par un diffractomètre Bruker (modèle D8 Advance) et du rayonnement CuKα ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). Les analyses DRX ont été réalisées sur une plage $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, avec une vitesse de balayage de 0.03 s^{-1} (Barkat, et al., 2024). Où Le processus se déroule comme suit, Un tube à rayons X génère un faisceau de rayons X monochromatique (Gueham, 2020), généralement en bombardant une anode de cuivre avec des électrons. La raie Kα du cuivre, qui a une longueur d'onde de $1.5406 \text{ \AA}$ (Klug, Alexander, Cheary, & Coelho, 1992), est utilisée pour la diffraction. Le faisceau de rayons X est dirigé vers l'échantillon, Lorsque les rayons X interagissent avec l'échantillon (matériau poly-cristalline) (Hamdat, 2016), il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux (Gueham, 2020). Par une famille de plan hkl, rencontre ces plans sous un certain angle Θ , dit angle de Bragg (Hamdat, 2016) tel que :

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

d_{hkl} : La distance interarticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l)

θ : L'angle entre la surface plane de l'échantillon et les rayons X incidents ($^\circ$)

n : L'ordre de diffraction (nombre entier)

λ : Longueur d'onde du rayonnement diffracté (nm)

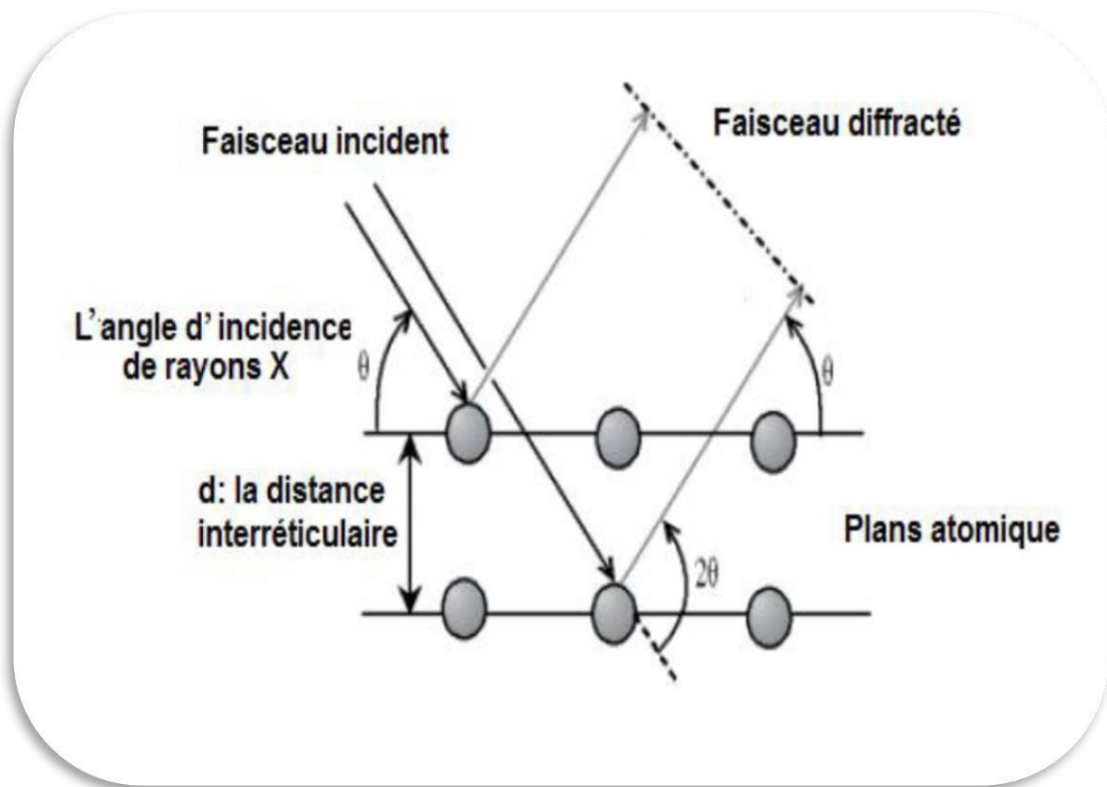


Figure.II.9. Définition de Bragg dans DRX (Bergoug, 2024)

Le balayage angulaire est obtenu en utilisant l'échelle d'angle, où l'échantillon tourne en mouvement régulier à la vitesse de l'angle θ , tandis que le détecteur, avec son incision de réception située au point focal, tourne autour de l'échantillon à la vitesse 2θ (Gueham, 2020).

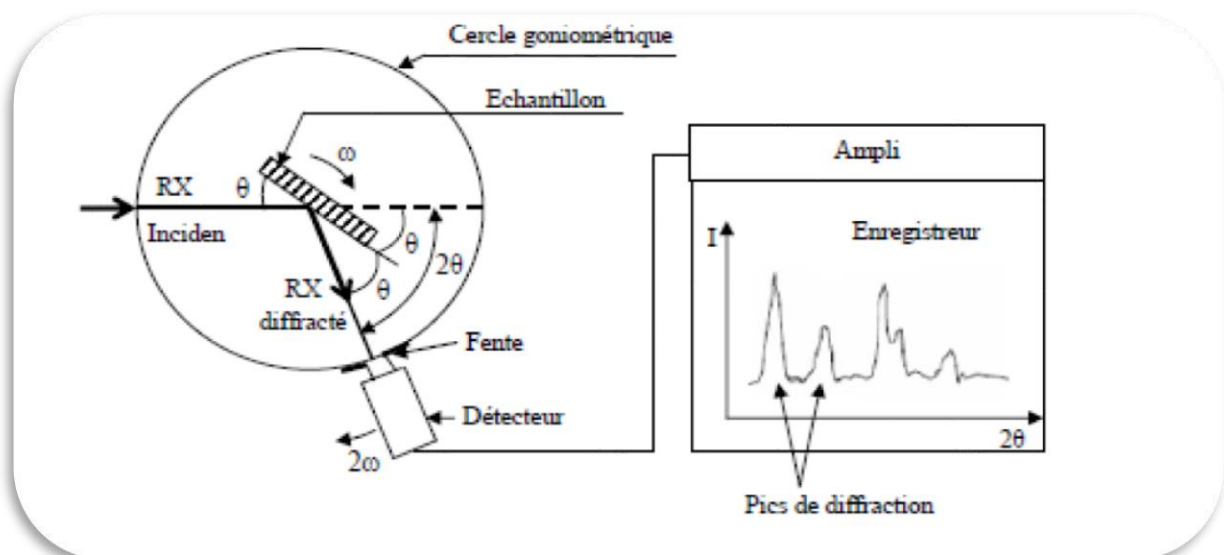


Figure.II.10. le principe de DRX (Gueham, 2020).

Paramètres de maille :

Par la comparaison entre nos spectres de rayons avec J.C.P.D.S (Joint Comity Powder Diffraction System) modèle de références (JCPDS No. 75-0576), nous permettra de déterminer les paramètres de mailles et d'identifier les pics de diffraction (hkl) avec la loi de Bragg (Khadraoui, 2023) .

Il y'a plusieurs formules qui permet de relier les données expérimentales de diffraction (h k l) aux paramètres de maille de l'échantillon (a, c), et la distance inter-réticulaire d (Benramache, 2012) ,Sont : pour les systèmes cubiques, les systèmes Tétragonale, les systèmes Orthorhombique, et les systèmes Hexagonale ,Et dans ce dernier cas, c'est avec l'équation suivante (Bergoug, 2024) :

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

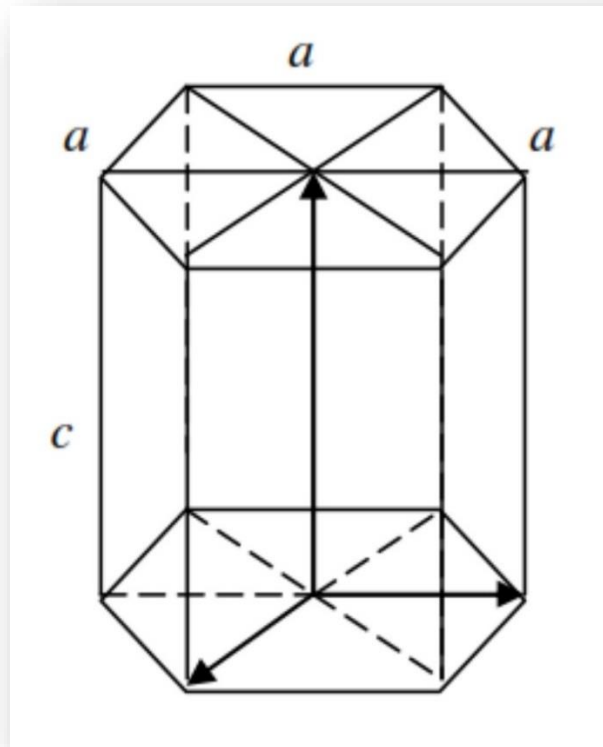


Figure.II.11. Schéma de la structure hexagonale de ZnO (Slimi, 2019) .

Taille des cristaux :

La taille des cristallites des phases des dépôts est calculée à l'aide de la formule de Scherrer : (Celle-ci ne tient pas compte des effets des micro-déformations sur la largeur du pic) (Khechba, 2008)

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

et

D : La taille moyenne des cristaux (nm)

K : Constante de Scherrer (K=0,9)

λ : La longueur d'onde du faisceau de rayon X (nm)

β : FWHM (Full width half maximum) la largeur à mi-hauteur (Radian)

θ : L'angle de diffraction (degré °)

Micro-strain :

La « micro-strain » fait référence à de petites contraintes internes dans les matériaux, qui se produisent généralement pendant le processus de dépôt. Ces contraintes peuvent résulter d'une croissance cristalline irrégulière (Bergoug, 2024). Des contraintes différentes dans chaque cristal peuvent provoquer une déformation élastique du réseau cristallin, modifiant l'espacement entre les atomes et provoquant un déplacement des pics sur le diagramme diffraction (Khadraoui, 2023). La strain est calculée par l'équation suivant :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cdot \cos \theta}{4}$$

Où : ε : la strain

β : Largeur à mi-hauteur (Radian) (FWHM)

θ : L'angle de diffraction (degré°)

II.4.3.Caractérisation optique :

Les domaines de la spectroscopie sont classés en fonction de l'intervalle de longueur d'onde utilisée dans la mesure, comme ces domaines : l'ultraviolet-visible, l'infrarouge et les micro-ondes (Benramache, 2012). on est utilisé le spectrophotomètre UV-Visible, La spectroscopie UV-Vis est une méthode non destructive basée (Gahmous, 2020) sur l'interaction entre les rayons électromagnétique et la matière (Bassa, 2021) ,cela entraîne à La transition d'un électron d'un état fondamental à un état excité (Gahmous, 2020) dans une gamme d'excitation lumineuse (Bassa, 2021).la spectroscopie renferme à: une source de lumière , un monochromateur permettant la sélection de longueur d'onde , et un détecteur pour récolter le signal .Ligne de base des spectres mesuré est en mesurant la transmission d'un substrat vierge (comme référence) placé sur le trajet du faisceau préalablement aux mesures sur échantillon (Belhaouchet, 2020).



Figure.II.12. L'appareil de UV-Visible à l'intérieur et l'extérieur , Laboratoire de Physique des Couches minces et applications Biskra.

Dans notre travail le spectrophotomètre UV-Vis Jasco V-770 a été utilisé pour étudier les spectres de transmission optique du film mince ZnO, les mesures ont été effectuées dans la gamme de longueurs d'onde de 200 nm à 1200 nm (Barkat, et al., 2024), où on a pu tracer des courbes représentant la variation de transmission, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-Visible (Bekhocha, 2020). Donc Il est possible de trouver les caractéristiques optiques : le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de bande interdite (bande gap) et l'énergie d'Urbach , et aussi d'estimer l'épaisseur du couche (Khadraoui, 2023) .

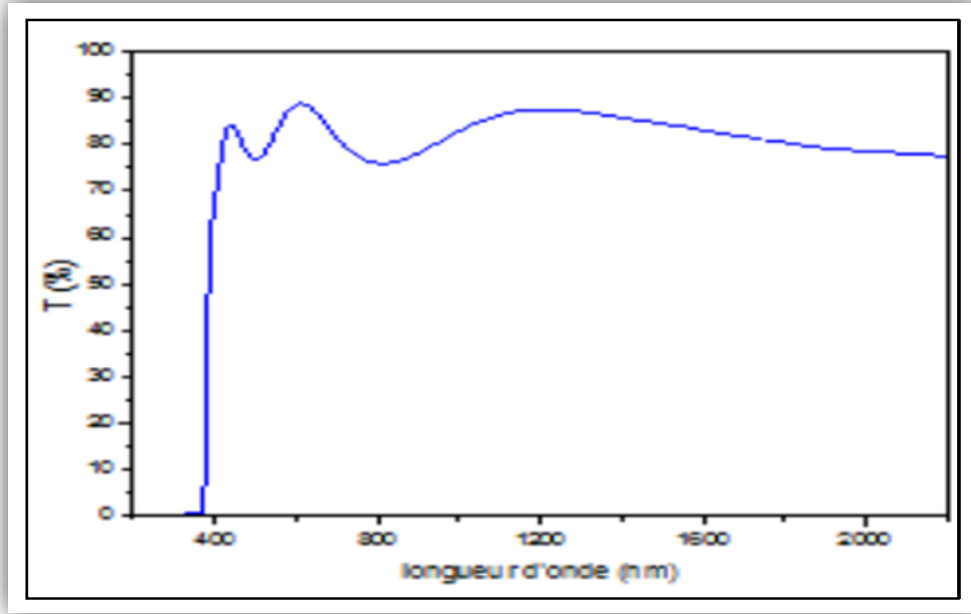


Figure.II.13. Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde (Gahmous, 2020).

Transmittance :

La définition du transmittance (%) est le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incident (Djeffal & Khelfa, 2024) , T% est correspond à une énergie par la loi de Beer lambert :

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100$$

où :

$$I = I_0 e^{-ad}$$

I : intensité lumineuse transmise (Gahmous, 2020) (la lumière transmise en sortie) (Khadraoui, 2023).

I_0 : intensité lumineuse incident (Gahmous, 2020).

Gap optique :

Pour un semiconducteur à gap interdite (sous forme d'une couche mince) la valeur de l'énergie de gap est peut-être obtenue par la relation de Trauc (Douaba & Djemoui, 2023) dans la région de la haute absorption (Meziani, 2022) avec un gap direct de ZnO :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{Khadraoui, 2023})$$

Où :

$h\nu$: L'énergie d'un photon [h : constante de planck , ν : exprimé (c/λ)]

A : constante

E_g : Gap optique (ev)

On obtient la valeur de (E_g) par la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, comme indiqué dans la figure (L'extrapolation de la partie linéaire de la curve avec l'axe des abscisses):
(Louesfane, 2021)

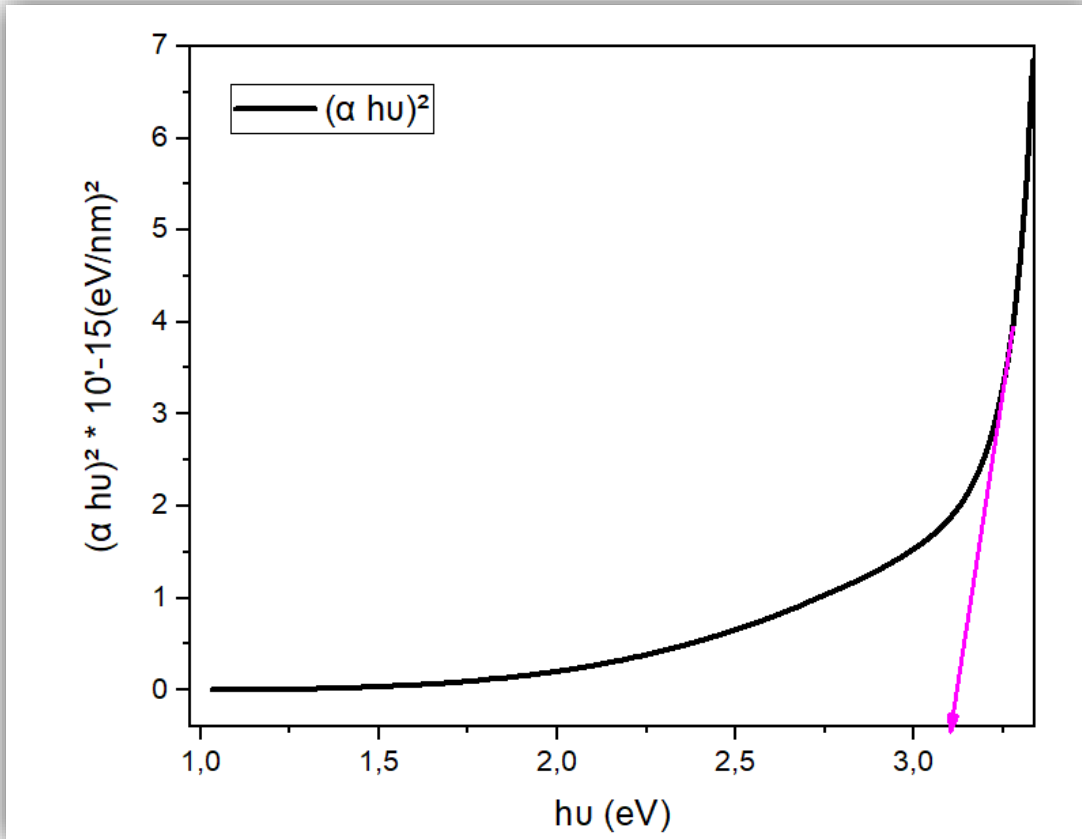


Figure.II.14. courbe de $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour la détermination du gap d'énergie

II.5. Application :

II.5.1. Photocatalyse :

➤ Protocole de photocatalyse (Mécanisme)

Le processus photocatalytique a été étudié par la dégradation de Méthylène Blue (BM) lors d'une exposition au soleil dans des conditions météorologiques enregistrées le 9 février 2025 à Biskra, en Algérie, où la température de l'air était de 21 °C, l'humidité de 11 %, la vitesse du vent de 13km/h (Barkat, et al., 2025).

1- Dans l'expérience, 0,004 g/l de Méthylène Blue (MB) a été dissous dans 1000 ml d'eau distillée sous agitation pendant 1 heure comme la montre dans la fig.II.8



Figure.II.15. la solution de Bleu de Méthylène (Univ-Biskra)

2- Dans la deuxième étape, nous mettons le mélange dans l'obscurité pendant 30 min.

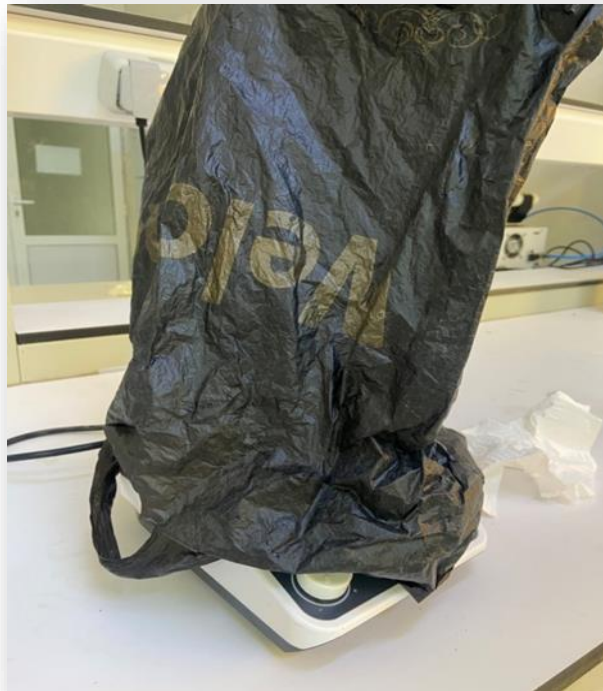


Figure.II.16. la solution Bleu de Méthylène dans l'obscurité (Univ-Biskra)

3- Nous divisons la solution en 3 bichères d'une capacité de 50 ml, nous mettons chacun un substrat avec une concentration différente

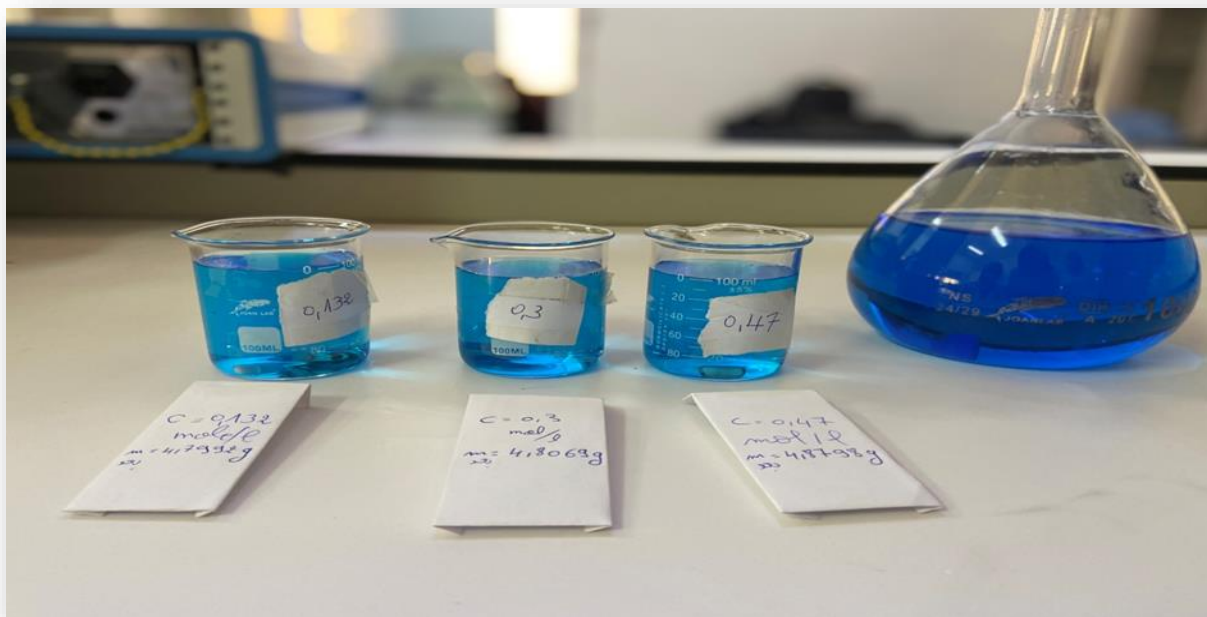


Figure.II.17. la division de solution (Univ-Biskra)

4- Nous mettons les trois solutions au soleil pendant 5 heures (la fig.II.11.a) . avec le passage de chaque heure, nous prenons un échantillon de 2 ml de chaque solution et regardons la dégradation de Méthylène Blue avec le temps (la fig.II.11.b).



-a-

-b-

Figure.II.18. la dégradation de MB (Univ-Biskra)

5- Enfin, nous prenons les échantillons aux analyses

➤ Les réactions dans l'application de photocatalyse :

Le rendement de Photocatalyse :

A partir des résultats de l'analyse UV-Visible sur les échantillons, on trace les spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde, et on calcule la dégradation du polluant BM avec l'équation suivante :

$$\eta = \frac{A - A_t}{A} \times 100$$

Où :

η : La dégradation de BM.

A : L'absorbance de BM.

A_t : L'absorbance de BM à t (h).

II.5. Conclusion :

Ce chapitre a permis de mettre en évidence la diversité des méthodes de dépôt disponibles pour la synthèse de couches minces de ZnO, chacune présentant des avantages spécifiques en termes de coût, de conditions expérimentales et de qualité des films obtenus. La méthode SILAR, par exemple, s'est révélée particulièrement adaptée à la réalisation de dépôts à basse température sur une large gamme de substrats. Les techniques de caractérisation utilisées, telles que la diffraction des rayons X et la spectroscopie UV-Visible, se sont avérées essentielles pour l'évaluation des propriétés structurales et optiques des films synthétisés. Grâce à ces outils, il est possible de contrôler des paramètres clés comme la cristallinité, l'épaisseur ou encore la bande interdite, en vue d'optimiser les performances des films de ZnO pour des applications spécifiques, notamment en photocatalyse. Ces connaissances constituent une base solide pour la poursuite des investigations expérimentales et l'amélioration des procédés de fabrication de matériaux à couches minces.

Références

- Barkat, H., Temam, E. G., Ben Temam, H., Mokrani, N., Rahmane, S., & Althamthami, M. (2024). Enhancing Sunlight-Driven Photocatalysis: High Transparency and Hydrophilic Advancements in Ba-Doped ZnO Thin Films. *Materials Engineering and Performance*, 14. doi:10.1007/s11665-024-10126-0
- Barkat, H., Temam, E. G., Ben Temam, H., Mokrani, N., Rahmane, S., & Althamthami, M. (2025). Thickness-dependent photocatalytic performance and wettability of barium-doped ZnO thin film synthesized via SILAR technique. *Transition Metal Chemistry*, 20. Récupéré sur <https://doi.org/10.1007/s11243-025-00631-z>
- Bassa, S. (2021). Etude optique et photo catalytique des couches minces TiO₂ élaborées par la technique dip-coating. *Mémoire de Master*, pp. 46-77.
- Bekhocha, S. (2020, 09 27). L'effet de la vitesse de tirage sur les caractéristiques des couches minces TiO₂ super-hydrophilique élaboré par voie sol gel (Dip-coating). *MÉMOIRE DE MASTER*, pp. 84-105.
- Belhaouchet, A. (2020). L'effet du nombre de dépôts sur les caractéristiques des couches minces TiO₂ super-hydrophilique élaborées par voie sol-gel (dip-coating). *MÉMOIRE DE MASTER*, pp. 61-104.
- Benramache, S. (2012, 12 13). Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium. *Doctorat en sciences en Physique*, pp. 102-115.
- Bergoug, S. (2024, 07 03). Élaboration et caractérisation des films multicouches (métal-oxyde) nanostructures destinées à des applications photodégradation. *Thèse de Doctorat*, pp. 131-159.
- Bouzidi, A., & Ben Kahlachourouk, S. (2023). L'étude des propriétés des couche mince CuO/Co₃O₄ élaborées par la méthode sol-gel(Dip coating). *MÉMOIRE DE MASTER*, pp. 38-67.
- Djeffal, R., & Khelfa, D. (2024). Etude des propriétés des couches minces Al-dopé TiO₂. *MÉMOIRE DE MASTER*, pp. 52-65.
- Djenidi, F. (2024, 06 13). L'infelucence de taux de dopage par Sn et Al sur les propriétés des films d'oxyde de zinc (ZnO) élaborés par spray pneumatique pour des applications photocatalytiques. *Mémoire de master*, pp. 86-96.
- Douaba, Y., & Djemoui, C. (2023, 06). Developement des activités photocatalytique des couches minces d'oxydes de zinc. *MÉMOIRE DE MASTER*, pp. 36-64.

Références

- Gahmous, M. (2020, 09 20). L'effet du temps de trempage sur les caractéristiques des couches minces TiO₂ super-hydrophilique élaborées par voie sol-gel (dip coating). *MÉMOIRE DE MASTER*, pp. 48-79.
- Gueham, K. (2020, 10). Elaboration et Caractérisation des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) déposées par la technique APCVD. *Mémoire de Master*, pp. 51-70.
- Hamdat, S. (2016, 05). Elaboration et caractérisation de couche mince de ZnO par la méthode dip coating. *Mémoire de Master Académique*, pp. 47-59.
- Hamrit, S. (2024). Couches minces et nanotechnologie. *Cours E-learning*. Récupéré sur <https://elearning.univ-msila.dz/moodle/course/view.php?id=5175>
- Jérôme, G. (2002). Couches minces d'oxynitride de titane :la réactivité comme moyen original de caractérisation physico - chimique. *Doctoral dissertation* , pp. 129-141.
- Khadraoui, Y. (2023). Dependence of Zinc Oxide (ZnO) Thin Films. *MASTER MEMORY* , pp. 60-82.
- Khechba, M. (2008). Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier. *Mémoire de Magister* , pp. 80-92.
- Klug, H., Alexander, L., Cheary, R., & Coelho, A. (1992). *diffraction des rayons X* . (Université de Sydney Australie) Récupéré sur <http://deuns.chez.com/sciences/drx/drx9.html>
- Louesfane, A. (2021, 06 24). Etude des propriétés optiques et photocatalytique des couches minces à base de TiO₂ élaborées par vois sol (dip-coating). *MÉMOIRE DE MASTER* , pp. 56-91.
- Meziani, O. (2022, 06 27). L'effet de molarité de précurseur sur les propriétés des couches minces d'oxyde de Bismuth (Bi₂O₃) élaborées par voie sol-gel (dip-coating). *MÉMOIRE DE MASTER*, pp. 34-60.
- Pajonk, G., & El Aloui, E. (2000 , 06). Synthèse Sol-Gel : Application à la silice. *Journal de la société chimique*, 4(N°7), 609.
- Pathan, H., & Lokhande, C. (2004). Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) methode. *Bulletin of material science*, 27(No 2), 85-111. doi:10.1007/BF02708491
- Rahmane, S. (2008 , 12 18). Elaboration et caractérisation de couches minces par Spray pyrolyse et pulvérisation magnetron. *Thèse de Doctorat*, pp. 148-158.
- Slimi, H. (2019). Élaboration et caractérisation de couches minces co-dopéesIn,Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques. *THESE de Doctorat*, pp. 147-158. Récupéré sur <https://theses.hal.science>

CHAPITRE III

Résultats
et
Discussions

III.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons et analysons les résultats expérimentaux obtenus lors de la préparation des films minces de ZnO par la méthode SILAR à différentes concentrations de solution. Les propriétés structurales, optiques et photocatalytiques des films ont été étudiées en détail afin de comprendre l'effet de la concentration sur la qualité des couches déposées. Les mesures d'épaisseur, la diffraction des rayons X (DRX), la taille des cristallites, la déformation du réseau, ainsi que les spectres de transmittance UV-Visible ont été utilisés pour caractériser les films. De plus, des tests de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sous irradiation solaire ont permis d'évaluer les performances des films dans des applications environnementales. L'ensemble des résultats est discuté en s'appuyant sur des travaux antérieurs afin d'identifier les mécanismes responsables des variations observées et d'orienter les pistes d'optimisation des propriétés des films de ZnO.

III.2. Mesure d'épaisseur :

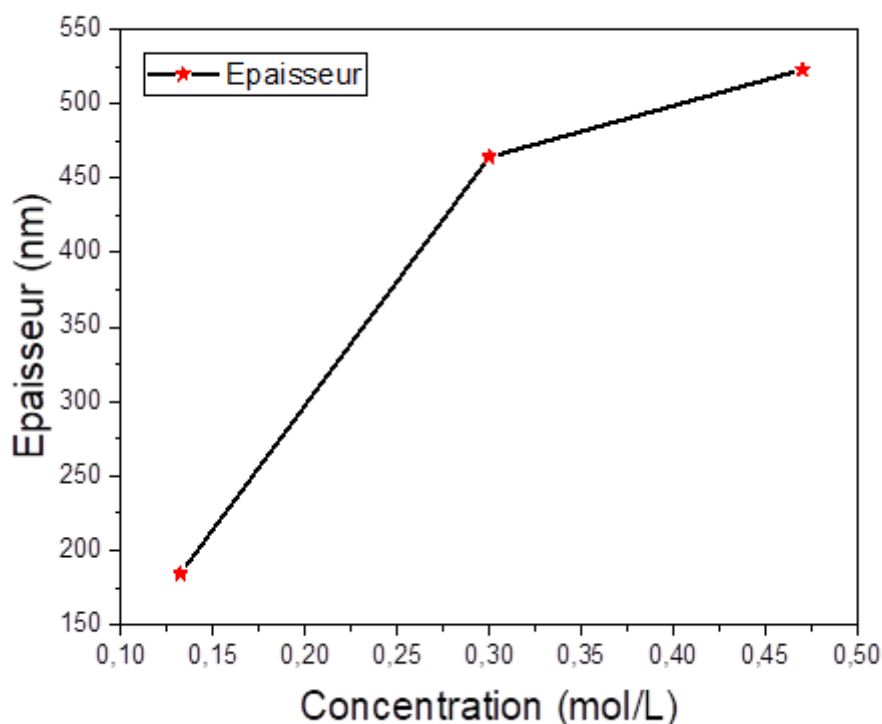


Figure.III.1. Variation de l'épaisseur des films minces de ZnO avec changement des concentrations.

La Figure III.1 montre l'effet de la concentration de la solution sur l'épaisseur des films minces de ZnO préparés par la méthode SILAR. On observe que l'augmentation de la concentration entraîne une croissance progressive de l'épaisseur, passant de 184,34 nm à 0,132

mol/L à 522,81 nm à 0,47 mol/L (**Tableau III.1**), ce qui est en accord avec Abdulridha et Noor (Abdulridha & Noor, 2020) qui ont montré que l'augmentation de la concentration favorise l'épaississement des films. Cette tendance s'explique par une disponibilité accrue d'ions Zn^{2+} dans la solution, favorisant un dépôt plus important à chaque cycle, comme l'ont également observé Chatterjee et Kar (Chatterjee & Kar, 2022). Plus la concentration est élevée, plus la quantité de matière déposée augmente, renforçant ainsi la structure du film et améliorant ses propriétés optiques. De plus, l'augmentation de l'épaisseur peut améliorer l'absorption de la lumière, ce qui est bénéfique pour les applications photocatalytiques, comme l'ont trouvé Anggita et al. (Anggita et al., 2021) et Abdel-Galil et al. (Abdel-Galil et al., 2022). Toutefois, une épaisseur excessive peut entraîner une diminution de la transparence optique, un compromis évoqué par Jadhav et Ravangave (Jadhav & Ravangave, 2021). L'analyse reste cependant limitée à trois concentrations, ce qui pourrait masquer des comportements non linéaires à des extrêmes, comme l'ont suggéré Abdulridha et Noor (Abdulridha & Noor, 2020). Pour les applications photocatalytiques, l'échantillon à 0,47 mol/L, présentant la plus grande épaisseur, semble être le plus prometteur pour maximiser l'absorption lumineuse. À l'avenir, il serait judicieux d'explorer une gamme de concentrations plus large pour optimiser le compromis entre absorption, transparence et intégrité structurale, comme proposé par Chatterjee et Kar (Chatterjee & Kar, 2022).

III.2. Les propriétés structurales (Résultats) :

III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

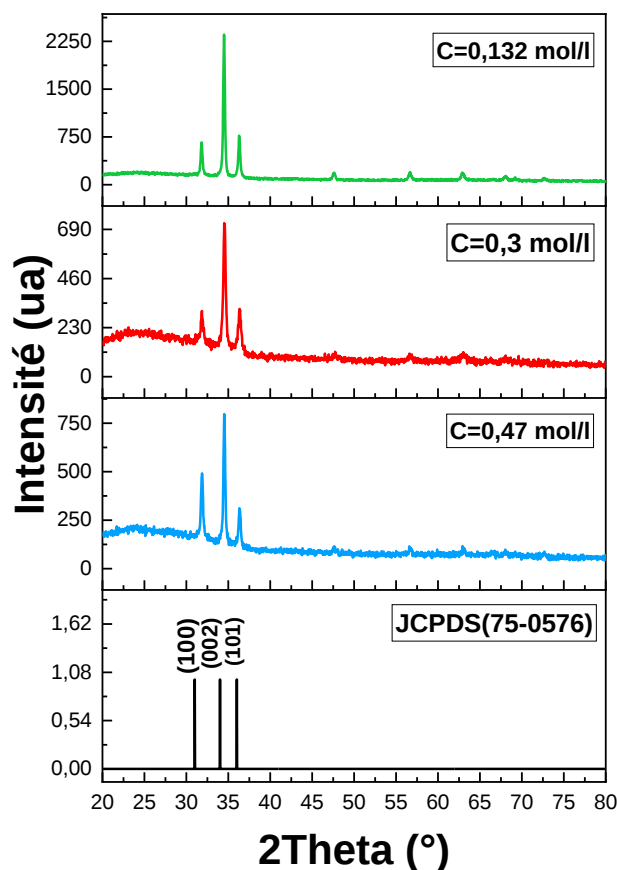


Figure.III.2. Diffractogramme des rayons X des films de ZnO pour différents Concentrations.

La Figure III.2 illustre les diffractogrammes de rayons X (DRX) des films minces de ZnO obtenus à différentes concentrations par la méthode SILAR. Tous les échantillons présentent un pic intense autour de $34,5^\circ$, caractéristique du plan (002) de la structure hexagonale wurtzite du ZnO (**Tableau III.1**), ce qui indique une bonne cristallinité et une orientation préférentielle selon l'axe c. Les positions des pics restent constantes, à $34,505^\circ$ pour 0,132 mol/L, $34,5009^\circ$ pour 0,3 mol/L et $34,502^\circ$ pour 0,47 mol/L, montrant que la variation de concentration n'affecte pas significativement la phase cristalline, ce qui confirme les observations de Pawar et al. (Pawar et al., 2022) et de Yergaliuly et al. (Yergaliuly et al., 2022). Mohammed et al. (Mohammed et al., 2020) ont également constaté, à partir d'autres méthodes comme le PVD, une stabilité de la phase hexagonale de ZnO. De plus, Yergaliuly et al. (Yergaliuly et al., 2022) ont montré que l'orientation selon l'axe c améliore la mobilité électronique, ce qui optimise les propriétés optiques et électroniques. Jadhav et Ravangave (Jadhav & Ravangave, 2021) ont également souligné que cette orientation est recherchée pour augmenter la performance des dispositifs optoélectroniques. La stabilité structurelle et

l'orientation ordonnée rendent les films particulièrement adaptés aux applications photocatalytiques, en facilitant l'absorption lumineuse et le transport efficace des charges, comme l'ont rapporté Yergaliuly et al. (Yergaliuly et al., 2022) et Jadhav et Ravangave (Jadhav & Ravangave, 2021). Même si la concentration ne modifie pas la phase, elle peut influencer des propriétés comme la taille cristalline et le gap optique, ce que Jadhav et Ravangave (Jadhav & Ravangave, 2021) ont observé dans des films obtenus par pulvérisation. Cela montre l'importance d'un réglage optimal de la concentration pour adapter les films de ZnO à des applications spécifiques.

III.2.2. Taille des cristallites et la déformation (strain):

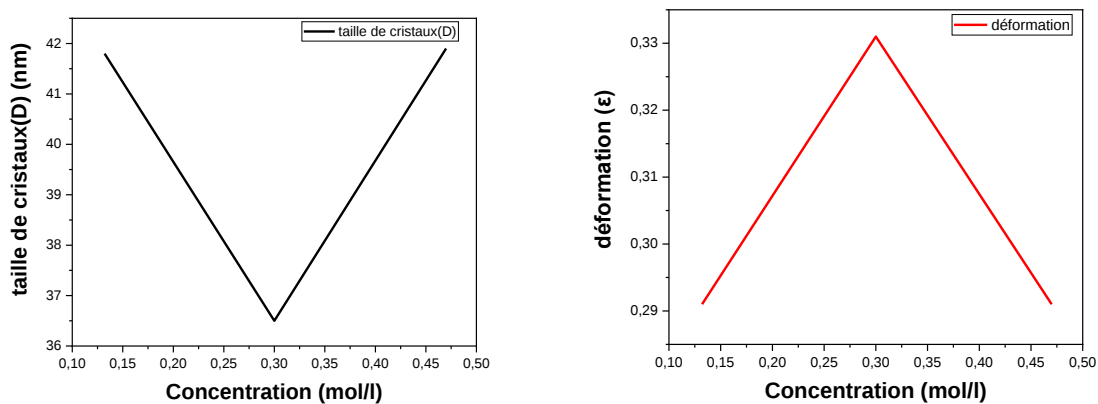


Figure.III.3. Taille des cristallites et la déformation en fonction de concentration.

La Figure III.3 montre la variation de la taille des cristallites et de la déformation des films minces de ZnO en fonction de la concentration de la solution. Selon les données du Tableau III.1, à 0,132 mol/L, la taille cristalline est de 41,8 nm avec une déformation de 0,291, indiquant une structure relativement stable, ce qui rejoint les résultats trouvés par Chatterjee et al. (Chatterjee & Kar, 2022). Lorsque la concentration augmente à 0,3 mol/L, la taille des cristallites diminue à 36,5 nm tandis que la déformation atteint 0,331, traduisant une augmentation de la densité de défauts, comme l'ont également observé Chatterjee et al. (Chatterjee & Kar, 2022). En passant à 0,47 mol/L, la taille cristalline augmente de nouveau à 41,9 nm et la déformation diminue à 0,291, reflétant une amélioration de la qualité cristalline, conformément aux observations de Chatterjee et al. (Chatterjee & Kar, 2022). Ce comportement met en évidence l'influence complexe de la concentration sur la densité des défauts et la croissance cristalline. En effet, une concentration modérée favorise la densification des défauts, ce qui peut améliorer l'efficacité photocatalytique par création de sites actifs supplémentaires (Chatterjee & Kar, 2022), tandis qu'une concentration plus élevée facilite une croissance cristalline plus ordonnée, améliorant ainsi les propriétés optiques par réduction

de la luminescence liée aux défauts (Chatterjee & Kar, 2022; Nikam et al., 2022). Toutefois, Abdulridha et Noor (Abdulridha & Noor, 2020) ont signalé que des concentrations excessives peuvent induire des défauts de volume, affectant négativement la performance photocatalytique. Par conséquent, les films obtenus à 0,47 mol/L, combinant une taille de cristallite élevée et une faible déformation, offrent des conditions optimales pour des applications optiques et photocatalytiques performantes.

III.3. Les propriétés optiques (Résultats) :

Tableau.III.1. Résumé des données analytiques.

Paramètres	Unité	Concentration (mol/l)		
		0.132	0.3	0.47
Epaisseur	nm	184.34	464.18	522.81
2θ (002)	(°)	34.505	34.5009	34.502
FWHM	rad	0.2066	0.2362	0.2066
Taille de cristaux	nm	41.8	36.5	41.9
ε		0.291	0.331	0.291
Transmittance	%	52	15	02
Eg	eV	3.15	3.108	3.17
Degradation	%	96.6	92.99	97.11

III.3.1. UV-Visible (Transmittance) :

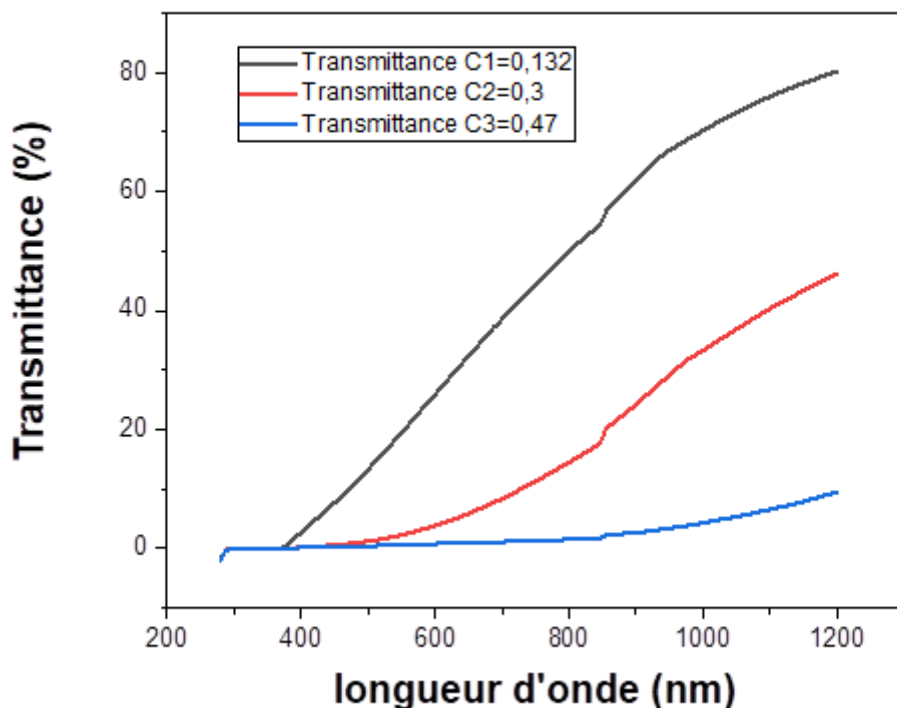


Figure.III.4. Le spectre de transmittance des films minces de ZnO à différentes concentrations.

La Figure III.4 illustre la variation de la transmittance des films minces de ZnO en fonction de la concentration de la solution. Comme le montre le Tableau III.1, à faible concentration (0,132 mol/L), les films présentent une transmittance élevée de 52 %, mais cette valeur chute à 15 % pour 0,3 mol/L et atteint seulement 2 % à 0,47 mol/L. Cette diminution est principalement attribuée à l'augmentation de l'épaisseur et de la densité des films, ce qui limite la transmission de la lumière. Nikam (Nikam et al., 2022) a trouvé que les films préparés à des concentrations modérées, comme 0,2 M, maintiennent une transmittance élevée de 51 %, tandis qu'Abdulridha et Noor (Abdulridha & Noor, 2020) ont observé une forte réduction de la transmittance à des concentrations plus élevées. Cette baisse de la transparence est avantageuse pour les applications photocatalytiques, car une absorption accrue favorise la génération de porteurs de charge. Abdel-Galil et al. (Abdel-Galil et al., 2022) ont montré que des films à faible transmittance, comme ceux obtenus à 0,47 mol/L, améliorent l'efficacité photocatalytique par une meilleure absorption lumineuse. En revanche, pour les applications optoélectroniques où une grande transparence est essentielle, des films obtenus à plus faible concentration sont préférables. Musiliyu et al. (Musiliyu et al., 2023) ainsi que Al Naim et al. (Al Naim et al., n.d.) ont indiqué que des films présentant une transmittance proche de 90 % à certaines longueurs d'onde sont idéaux pour les dispositifs transparents. Ces auteurs ont souligné que le large gap optique, combiné à une forte transmittance, rend ces films adaptés à des applications telles que les cellules solaires transparentes ou les écrans optiques. Ainsi, le choix de la concentration doit être adapté en fonction de l'application visée : une concentration élevée est avantageuse pour la photocatalyse, tandis qu'une faible concentration est plus appropriée pour les dispositifs optoélectroniques nécessitant une grande transparence.

III.3.1.1. Gap optique :

A par partir du spectre de transmission , nous déduisons la valeur de la bande interdite E_g , le tableau **III.3** résume les valeurs extraites de la figure **III.5** .

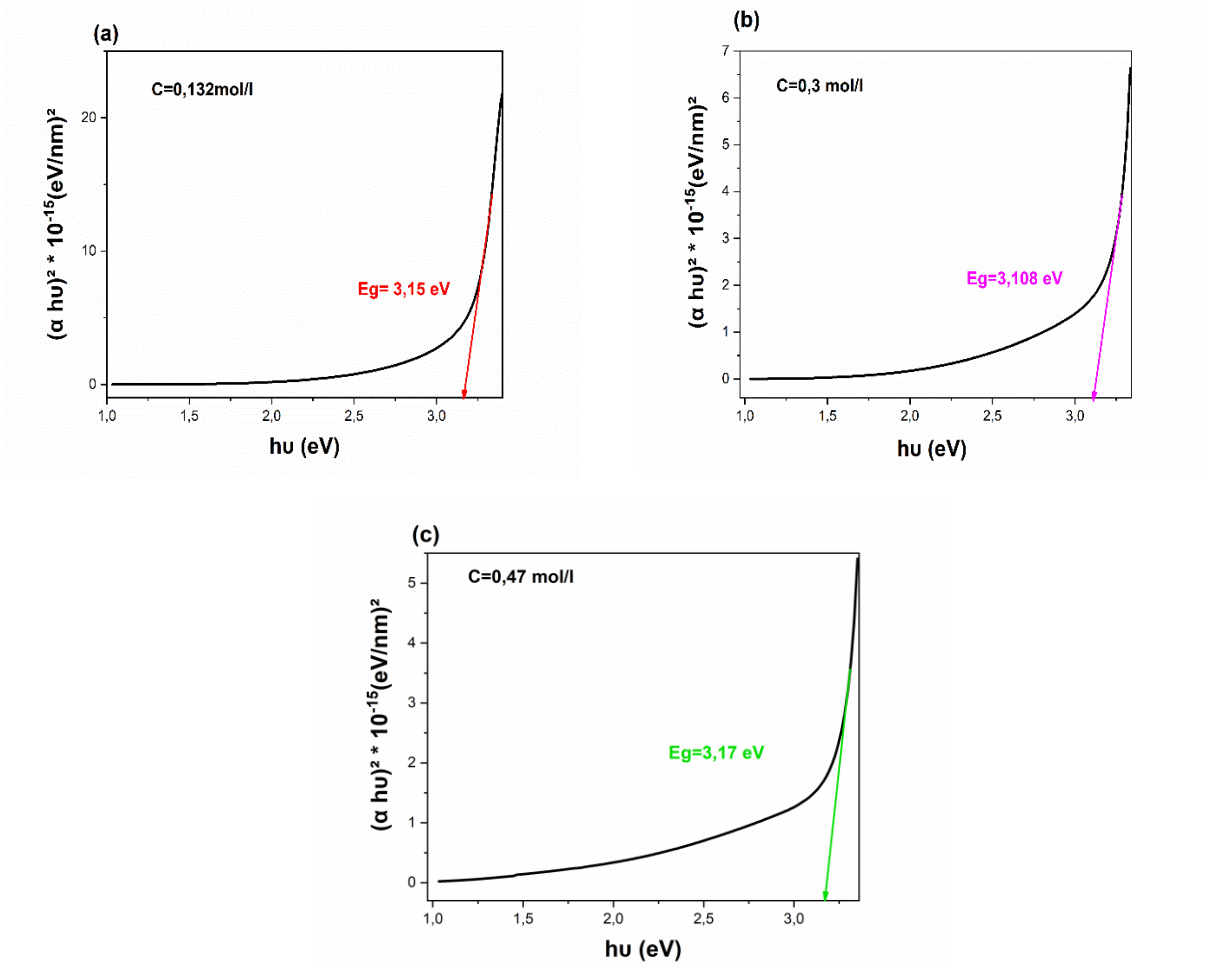


Figure.III.5. Détermination du gap optique à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des films minces de ZnO.

La détermination de la bande interdite (E_g) des films minces de ZnO, illustrée dans la Figure III.5, montre une variation significative en fonction de la concentration de la solution. Pour une concentration de 0,132 mol/L, E_g est estimée à environ 3,15 eV, diminue légèrement à 3,108 eV pour 0,3 mol/L, puis augmente de nouveau à 3,17 eV à 0,47 mol/L, comme présenté dans le Tableau III.1. Ce comportement non linéaire s'explique par l'effet combiné de la densité des défauts, de la qualité cristalline et de la taille des cristallites. Une concentration intermédiaire favorise la création de défauts structuraux, entraînant une diminution du gap optique, tandis qu'une concentration plus élevée améliore la cristallinité, augmentant ainsi E_g . Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Musiliyu et al. (Musiliyu et al., 2023) et Amakali et al. (Amakali et al., 2020), qui ont souligné l'influence des états de défaut et de l'ordre cristallin sur les propriétés optiques du ZnO. De plus, une meilleure cristallinité et une taille de grain plus importante à forte concentration favorisent l'élargissement de la bande interdite, ce qui est avantageux pour la transparence dans l'ultraviolet et pour les applications optoélectroniques.

avancées, comme l'ont démontré Ahmad et al. (Ahmad et al., 2021) et Boufelgha et al. (Boufelgha et al., 2023).

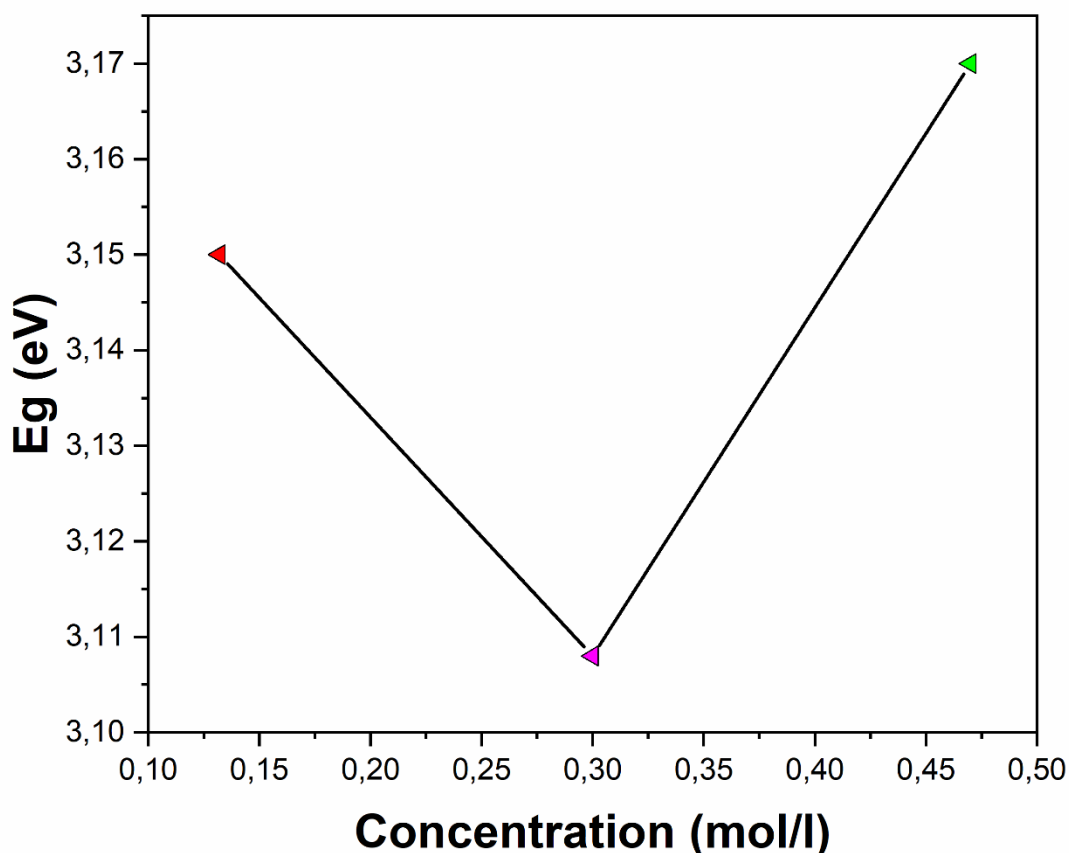


Figure.III.6. La variation de Band gap (E_g) en fonction de la concentration.

En complément, la Figure III.6 illustre directement la variation du gap optique en fonction de la concentration. Cette représentation confirme la diminution de E_g à des concentrations intermédiaires suivie d'une augmentation à forte concentration, soutenant ainsi les interprétations issues de la Figure III.5. Cette évolution traduit l'effet simultané de la génération de défauts à concentration modérée et de l'amélioration de l'ordre structurel à forte concentration. Le réglage du gap optique par ajustement de la concentration est essentiel pour optimiser les films de ZnO selon l'application visée. Par exemple, un E_g élevé à 0,47 mol/L est favorable pour des dispositifs transparents et des filtres UV, tandis qu'un E_g plus bas à 0,3 mol/L pourrait être plus bénéfique pour des applications photocatalytiques en facilitant la séparation des charges. Ces résultats soulignent l'importance d'un contrôle précis de la concentration lors de la synthèse des films minces de ZnO afin de moduler efficacement leurs performances optiques.

III.4. Photocatalyse :

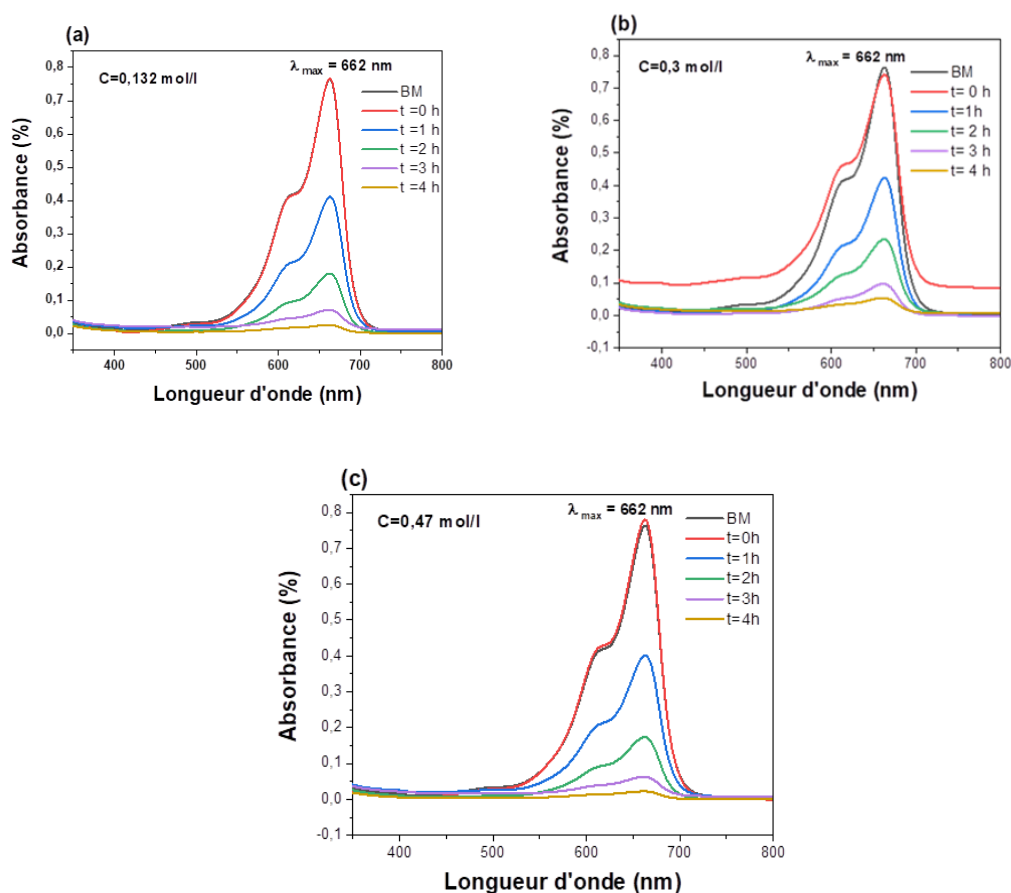


Figure.III.7. Le spectre UV-Vis de la dégradation de bleu de méthylène (BM) sous la lumière du soleil pour les films minces de ZnO .

La Figure III.7 présente les spectres UV-Vis de la dégradation du bleu de méthylène (BM) sous lumière solaire en présence des films minces de ZnO préparés à différentes concentrations. On observe une diminution progressive de l'intensité du pic d'absorption du BM avec le temps, ce qui indique une activité photocatalytique efficace. Les films montrent une capacité à accélérer la dégradation du colorant, confirmant leur rôle actif sous irradiation solaire. Cette efficacité est liée à la génération de paires électron-trou lors de l'exposition à la lumière, favorisant les réactions d'oxydoréduction. L'efficacité de dégradation dépend aussi de la qualité structurale et optique des films, comme le suggèrent les études de Yergaliuly et al. (Yergaliuly et al., 2022) et Abdel-Galil et al. (Abdel-Galil et al., 2022). Une meilleure cristallinité et une faible densité de défauts favorisent la séparation efficace des charges, améliorant ainsi la réactivité photocatalytique. Les résultats démontrent que l'ajustement de la concentration lors de la préparation des films est un levier important pour optimiser leur performance photocatalytique sous lumière naturelle.

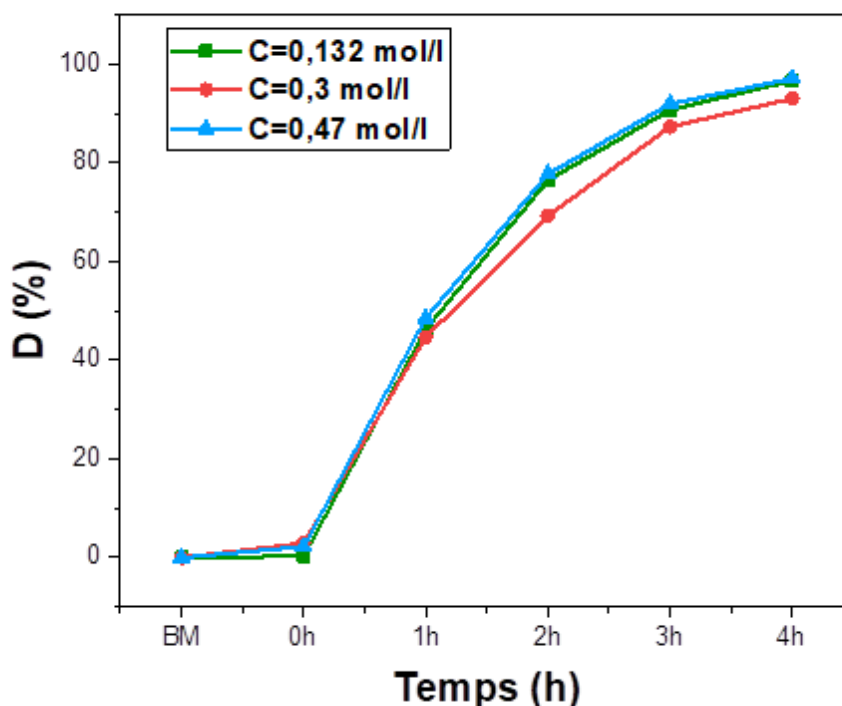


Figure.III.8. L'effet de la concentration sur la dégradation de BM.

La Figure III.8 illustre l'effet direct de la concentration sur le pourcentage de dégradation du bleu de méthylène après exposition solaire. Il est clair que la performance photocatalytique augmente avec la concentration de la solution de départ, atteignant un maximum de 97,11 % à 0,47 mol/L. Cette amélioration peut être attribuée à une épaisseur accrue, une meilleure cristallinité et une réduction de la recombinaison des charges, facteurs qui amplifient la production d'espèces réactives nécessaires à la dégradation du colorant. À faible concentration, la plus faible épaisseur et la densité moindre de sites actifs limitent la photoréactivité. Ces observations sont cohérentes avec les travaux de Chatterjee et Kar (Chatterjee & Kar, 2022) ainsi que Nikam et al. (Nikam et al., 2022), qui ont montré que l'optimisation des paramètres de dépôt, notamment la concentration, est cruciale pour maximiser l'efficacité des matériaux ZnO en photocatalyse solaire. Cela confirme que des films plus épais et mieux structurés sont préférables pour les applications environnementales visant l'élimination de polluants organiques.

III.5. Conclusion :

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre confirme que la concentration de la solution joue un rôle déterminant sur les propriétés structurales, optiques et photocatalytiques

des films minces de ZnO obtenus par la méthode SILAR. Une augmentation de la concentration entraîne une croissance de l'épaisseur des films, améliore la cristallinité avec une orientation préférentielle selon l'axe c, et modifie le comportement optique notamment par une variation du gap optique. D'un point de vue photocatalytique, les films déposés à haute concentration (0,47 mol/L) ont démontré une efficacité supérieure dans la dégradation du bleu de méthylène, grâce à une meilleure séparation des charges et une absorption accrue de la lumière. Ces résultats soulignent l'importance du contrôle précis des paramètres de synthèse pour adapter les films de ZnO à des applications spécifiques, notamment dans les domaines de la photocatalyse environnementale et des dispositifs optoélectroniques. Une étude complémentaire portant sur l'effet d'autres paramètres, tels que le nombre de cycles ou l'ajout de dopants, serait pertinente pour approfondir cette optimisation.

Références

- Abdel-Galil, A., Hussien, M. S. A., & Balboul, M. R. (2022). Optimal thickness and annealing temperature for enhancement of structural, optical, and photocatalytic properties of ZnO thin films. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 58(5), 1667–1683.
<https://doi.org/10.1007/S41779-022-00802-6/FIGURES/10>
- Abdulridha, Q. C. A. Q. C., & Noor, H. A. (2020). Effect of molar concentration on the optical and structural properties of ZnO thin films prepared by chemical bath deposition method. *Journal of Kufa-Physics*, 12(01), 66–72. <https://doi.org/10.31257/2018/JKP/2020/120110>
- Ahmad, A. A., Migdadi, A. B., Alsaad, A. M., Al-Bataineh, Q. M., & Telfah, A. (2021). Optical, structural, and morphological characterizations of synthesized (Cd–Ni) co-doped ZnO thin films. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 127(12), 1–12.
<https://doi.org/10.1007/S00339-021-05090-8/METRICS>
- Al Naim, A. F., Solieman, A., & Shaaban, E. R. (n.d.). Correlation between structural, optical, and electrical properties of sol-gel-derived ZnO thin films. *Journal of Ovonic Research*, 18(3), 373–388. <https://doi.org/10.15251/JOR.2022.183.373>
- Amakali, T., Daniel, L. S., Uahengo, V., Dzade, N. Y., & de Leeuw, N. H. (2020). Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Molecular Precursor and Sol–Gel Methods. *Crystals 2020, Vol. 10, Page 132*, 10(2), 132. <https://doi.org/10.3390/CRYST10020132>
- Anggita, S. R., Ghazali, A., & Kusuma, H. H. (2021). Effect of concentration double layer ZnO/ZnO:Ag on optical and photocatalytic properties. *Journal of Physics: Conference Series*, 1796(1), 012106. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1796/1/012106>
- Boufelgha, F., Zellagui, R., Benachour, M. C., Brihi, N., Dehdouh, H., & Saeed, M. A. (2023). Structural, morphological and optical properties of Sn doped zinc oxide thin films synthesis by sol-gel method for photocatalytic applications. *Physica Scripta*, 98(8), 085924.
<https://doi.org/10.1088/1402-4896/ACE38A>
- Chatterjee, S., & Kar, A. K. (2022). Precursor concentration induced nanostructural evolution of electrodeposited ZnO thin films and its effect on their optical and photocatalytic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(11), 8970–8986.
<https://doi.org/10.1007/S10854-021-07010-1/METRICS>

Références

- Jadhav, S., & Ravangave, L. S. (2021). Influence of zinc ion concentration on structure, morphology, and optical properties of spray deposited ZnO thin films. *International Journal of Advances in Applied Sciences*, 10(3), 198–204.
<https://doi.org/10.11591/IJAAS.V10.I3.PP198-204>
- Mohammed, R., Mohammed, R. Y., Ahmed, S. M., Abdulrahman, A. F., & Hamad, S. M. (2020). Synthesis and Characterizations of ZnO Thin Films Grown by Physical Vapor Deposition Technique. *Journal of Applied Science and Technology Trends*, 1(2), 135–139.
<https://doi.org/10.38094/jastt1456>
- Musiliyu, K. A., Ogunmola, E. D., Ajayi, A. A., & Abodunrin, O. W. (2023). Effect of concentration on the properties of nitrogen-doped zinc oxide thin films grown by electrodeposition. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 12(1), 23–29.
<https://doi.org/10.1007/S40243-022-00225-0/TABLES/2>
- Nikam, S. V., Jadhav, B. T., Chivate, S. M., Nikam, S. M., Mujawar, S. H., Torane, A. P., & Karad, V. (2022). Structural, morphological and optical attributes of ZnO thin films deposited via spray pyrolysis process: Impact of molarity variation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1258(1), 012012. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1258/1/012012>
- Pawar, J. R., Dudhamal, M. E., Chaudhari, V. A., Bogle, K. A., & Joshi, R. A. (2022). SILAR Synthesized ZnO Thin Films. *Advanced Materials Research*, 1169, 87–91.
<https://doi.org/10.4028/P-1EN24Q>
- Yergaliuly, G., Soltabayev, B., Kalybekkyzy, S., Bakenov, Z., & Mentbayeva, A. (2022). Effect of thickness and reaction media on properties of ZnO thin films by SILAR. *Scientific Reports*, 12(1), 1–13. <https://doi.org/10.1038/S41598-022-04782-2>;SUBJMETA=1019,301,357,639;KWRD=MATERIALS+FOR+OPTICS,NANOSCALE+MATERIALS

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail a permis d'explorer en détail les propriétés structurales, optiques et photocatalytiques des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) synthétisées par la méthode SILAR, en mettant l'accent sur l'influence de la concentration de la solution sur ces propriétés. Les résultats obtenus démontrent que la concentration joue un rôle crucial dans la qualité et les performances des films déposés.

Sur le plan structural, les analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont révélé que tous les films présentent une phase hexagonale wurtzite avec une orientation préférentielle selon l'axe (002), indépendamment de la concentration. Cependant, la taille des cristallites et la déformation du réseau varient avec la concentration : pour 0,132 mol/L, la taille des cristallites est de 41,8 nm avec une déformation de 0,291 ; à 0,3 mol/L, elle diminue à 36,5 nm avec une déformation accrue à 0,331 ; et à 0,47 mol/L, elle augmente à nouveau à 41,9 nm avec une déformation réduite à 0,291. Ces variations reflètent l'impact de la concentration sur la densité de défauts et la qualité cristalline.

Les propriétés optiques des films sont également affectées par la concentration. La transmittance diminue significativement avec l'augmentation de la concentration, passant de 52 % à 0,132 mol/L à seulement 2 % à 0,47 mol/L, en raison de l'épaisseur accrue des films. Le gap optique (E_g) montre une évolution non linéaire : il est de 3,15 eV à 0,132 mol/L, diminue à 3,108 eV à 0,3 mol/L, puis remonte à 3,17 eV à 0,47 mol/L. Cette variation est attribuée à l'effet combiné des défauts structuraux et de l'ordre cristallin.

En photocatalyse, les films déposés à 0,47 mol/L présentent la meilleure performance, avec un taux de dégradation du bleu de méthylène atteignant 97,11 % sous irradiation solaire. Cette efficacité supérieure est liée à leur épaisseur plus importante (522,81 nm), leur cristallinité améliorée et leur capacité à absorber davantage de lumière, favorisant ainsi la génération de porteurs de charge actifs.

En résumé, cette étude souligne l'importance du contrôle précis de la concentration lors de la synthèse des couches minces de ZnO pour adapter leurs propriétés aux applications visées. Les films à haute concentration (0,47 mol/L) sont particulièrement prometteurs pour des applications photocatalytiques, tandis que ceux à faible concentration pourraient être privilégiés pour des dispositifs optoélectroniques nécessitant une grande transparence. Ces résultats ouvrent des perspectives intéressantes pour l'optimisation des procédés de fabrication et l'élargissement des applications du ZnO dans des domaines technologiques avancés.

الملخص

تتناول هذه الدراسة تأثير تركيز المحلول على الخصائص البنيوية والبصرية والضوئية التحفيزية لأغشية أكسيد الزنك (ZnO) الرقيقة المحضرة بطريقة الطبقات الأيونية المتعاقبة (SILAR). أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن جميع الأغشية تبلورت في الطور السداسي (وورتزيت) مع تبلور مفضل على المحور (002). تم تسجيل تحسن في حجم البلورات وانخفاض في التشوه الشبكي عند أعلى تركيز (0.47 mol/L) على المستوى البصري، لوحظ انخفاض كبير في النفاذية مع زيادة التركيز، بينما تباينت فجوة الطاقة بشكل غير خطي. أظهرت الأغشية المحضرة بتركيز 0.47 mol/L أفضل أداء للتحفيز الضوئي، حيث بلغت نسبة تحليل أزرق الميثيلين 97.11% تحت إشعاع الشمس، بفضل تحسين التبلور وامتصاص الضوء. توضح النتائج أهمية ضبط تركيز المحلول لتوجيه خصائص الأغشية نحو تطبيقات محددة، مثل التحفيز الضوئي أو الأجهزة البصرية.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك، SILAR، الأغشية الرقيقة، التركيز، الخصائص البصرية، التحفيز الضوئي.

Résumé

Cette étude explore l'influence de la concentration de la solution sur les propriétés structurales, optiques et photocatalytiques des couches minces de ZnO synthétisées par la méthode SILAR. L'analyse DRX a révélé une structure wurtzite hexagonale avec orientation préférentielle selon l'axe (002), quelle que soit la concentration. Le meilleur compromis entre taille cristalline et faible déformation a été observé à 0,47 mol/L. Sur le plan optique, la transmittance diminue fortement avec la concentration, tandis que le gap optique varie de manière non linéaire. Le film déposé à 0,47 mol/L présente les meilleures performances photocatalytiques, atteignant un taux de dégradation du bleu de méthylène de 97,11 % sous irradiation solaire. Ces résultats mettent en évidence l'importance du contrôle de la concentration pour optimiser les propriétés des films selon l'application visée, notamment en catalyse ou en optoélectronique.

Mots-clés : Oxyde de zinc, SILAR, Couches minces, Concentration, Propriétés optiques, Photocatalyse.

بسكره في: 2025/06/15

جامعة محمد خيضر - بسكره
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم الكيمياء الصناعية

إذن بإيداع مذكرة الماستر بعد التصحيحات

أنا الممضي أسفله الأستاذ: قطاف تمام الهاشمي

الرتبة: أستاذ MCA

أستاذ مشرف على مذكرة ماستر - للطالب (ة):

ديحة - وسام / ذباح هبة - الرحمان

الشعبة: هندسة الطرائق

التخصص: هندسة كيميائية

عنوان: Effet de la concentration des précurseurs
sur l'épaisseur du film et la croissance
cristalline des couches minces de ZnO

أرخص بإيداع المذكرة المذكورة.

رئيس لجنة المناقشة



الأستاذ المشرف

G.T. EDDAHI


ملحق القرار رقم: 933 المؤرخ في: 20 جويلية 2016

الذي يحدد القواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

مؤسسة التعليم العالي:

نموذج التصريح الشرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لانجاز بحث

أنا الممضي أدناه،

السيدة: ذ.إح. عبد الرحمن. الصفة: طالب، أستاذ باحث، باحث دائم..... طالبة.....

الحامل لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 2.1.1.04.8872. و الصادرة بتاريخ: 2024.11.15.

المسجل بكلية العلوم والتكنولوجيا قسم الكيمياء الصناعية

و المكلف بإنجاز أعمال بحث (مذكرة التخرج ، مذكرة ماستر ، مذكرة ماجستير ، أطروحة

دكتوراه، عنوانها: Effet de la concentration des précurseurs

sur l'épaisseur du film et la croissance cristalline des couches minces de ZnO

أصريح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات

المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في انجاز البحث المذكور أعلاه.

التاريخ: 2025/06/15

إمضاء المعنى



ملحق القرار رقم: 933 المؤرخ في: 20 جويلية 2016

الذي يحدد القواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

مؤسسة التعليم العالي:

نموذج التصريح الشرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لانجاز بحث

أنا الممضي أدناه،

السيد: د. بيجة. وسام.. الصفة: طالب، أستاذ باحث، باحث دائم: طالبة.....
الحامل لبطاقة التعريف الوطنية رقم 21.1.1563.18 والصادرة بتاريخ 2024/12/09
المسجل بكلية العلوم والتكنولوجيا قسم الكيمياء التحليلية.....

و المكلف بإنجاز أعمال بحث (مذكرة التخرج ، مذكرة ماستر ، مذكرة ماجستير ، أطروحة
دكتوراه)، عنوانها: Effet de la concentration des précurseurs sur l'épaisseur du film et la croissance cristalline des couches minces de ZnO

أصرح بشرفي أنني التزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات
المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في انجاز البحث المذكور أعلاه.

التاريخ: 2025/06/15

إمضاء المعني

