



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 :

khedidja Seoudi & Fadhila Boudia

Le : 02/06 /2025

Influence du nombre de cycles de dépôt sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées par la technique SILAR

Jury :

| | | | | |
|-----|------------------------|-----|----------------------|-----------|
| Pr. | Abdelkrim Merzougui | Pr | Université de Biskra | Présidet |
| Dr. | Elhachmi Guettaf Temam | MCA | Université de Biskra | Encadreur |
| Dr. | khaled Athmani | MCB | Université de Biskra | Examineur |

Année universitaire : 2024- 2025

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



DÉDICACE 01

Je dédie ce modeste travail à ...

À ma mère

Celle qui m'a donné la vie et m'a élevé, celle qui a supporté mon entêtement et mes espiègleries, qui a toléré mes pensées et mes questions, toi qui t'es sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite.

Merci du fond du cœur, et je sais que même le remerciement lui-même ne te rendra jamais justice, et rien au monde ne pourra compenser tes efforts pour mon bien-être et la poursuite de mes études dans de bonnes conditions.

À mon père

L'homme de ma vie, mon exemple éternel, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger. Aucune dédicace, ne saurait exprimer à sa juste valeur le profond amour que je vous porte.

Que dieu vous garde, vous protège et vous procure la bonne santé.

A Mes très cher frères ABDESSATAR, OUSSAMA, AYOUB, HOUCIN, YOUNES

Mes très chère sœur Ghofran, NABILA, LOUDJAIN, SARA

À la femme de mon frère et ma sœur Sabah, et à mon cher neveu Ghaith.

A tous les membres de ma famille SEOUDI et HACHEMI et petits et grands Veuillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection A tous mes amis, mes collègues et à toute ma promotion sans exception ; en leurs souhaitant beaucoup de bonheur et de réussite.

En fin à tous ceux qui ont participé de près ou de loin

à la réalisation de ce travail

« Seoudi khedidja »





DÉDICACE 02

À tous ceux qui ont eu une influence positive dans ma vie, après Dieu,

À mes chers parents, mon soutien et mon aide dans cette vie, qui ont semé en moi les graines du bien et du don, et qui les ont arrosées d'amour et de soin.

À mes frères et sœurs, mon soutien et ma fierté, vous êtes le battement de mon cœur et les compagnons de mon chemin. Mon amour pour vous est éternel.

À mes chers professeurs et enseignants, qui ont illuminé mon chemin avec la science et la connaissance, et qui m'ont ouvert de vastes horizons de compréhension et de perception.

À ma famille et mes amis fidèles, qui ont été pour moi le meilleur soutien et la meilleure aide dans les moments difficiles et les moments de prospérité, et qui ont enrichi ma vie de leur amour et de leur sincérité.

À tous ceux qui m'ont tendu une main secourable et donné un conseil, et à tous ceux qui ont cru en mes capacités et m'ont encouragé à aller de l'avant.

À chaque bon cœur que j'ai croisé sur mon chemin et qui a laissé en moi une belle empreinte.

Merci à vous tous du fond du cœur. Votre mérite envers moi est immense, et je ne l'oublierai jamais de ma vie. Que Dieu vous récompense de la meilleure des manières.



« Boudia Fadhila »

REMERCIEMENTS

Avant toute chose, nous remercions **Allah le Tout-Puissant** de nous avoir accordé le succès dans l'accomplissement de ce travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude et notre reconnaissance à notre professeur et encadreur, **Elhachmi Guettaf Temam**, pour tous les efforts qu'il a déployés avec nous tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Nous adressons également nos sincères remerciements et notre appréciation au **jury distingué** présidé par le **Professeur Abdelkrim Merzougui**, et au **Dr. Athmani Khaled** en tant que membre du jury.

Enfin, nous remercions tous nos professeurs qui nous ont enseigné à l'**Université Mohamed Khider de Biskra**.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale..... | 2 |
| Chapitre I : Revue Bibliographique | |
| 1. Introduction..... | 3 |
| 1.1 Aperçu de l'oxyde de zinc (ZnO) et son importance | 3 |
| 1.2 Applications des couches minces de ZnO | 3 |
| 1.3 Objectif de la revue bibliographique | 4 |
| 2. Propriétés du ZnO..... | 4 |
| 2.1 Structure cristalline et propriétés physiques..... | 4 |
| 2.2 Propriétés optiques et électriques..... | 8 |
| 2.3 Applications en optoélectronique, capteurs et photocatalyse | 9 |
| 3. Techniques de dépôt des films minces de ZnO | 11 |
| 3.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) | 11 |
| 3.2 Dépôt par pulvérisation cathodique (sputtering)..... | 11 |
| 3.3 Méthode sol-gel et spin-coating | 12 |
| 3.4 Électrodéposition (ED) | 13 |
| 3.5 Technique SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction)..... | 14 |
| 3.5.1 Principe et mécanisme de fonctionnement..... | 14 |
| 3.5.2 Mécanisme de croissance des couches minces | 16 |
| 3.6 Techniques de dépôts des couches minces | 17 |
| 4. Influence des Paramètres de dépôt sur la croissance cristalline et l'épaisseur | 18 |
| 4.1 Effet de la concentration de la solution..... | 18 |
| 4.2 Effet du nombre de cycles de dépôt (focus SILAR)..... | 19 |
| 4.3 Effet de la température de la cristallisation | 20 |
| 5. Application du ZnO en photocatalyse | 21 |
| 5.1 Principe de la photocatalyse et rôle du ZnO | 21 |
| 5.2 Propriétés photocatalytiques du ZnO | 23 |
| 5.3 Effet de la structure cristalline et de l'épaisseur du film sur l'activité photocatalytique..... | 23 |
| 5.4 Applications en dépollution environnementale et conversion d'énergie | 24 |
| 6. État de l'art et travaux antérieurs | 25 |
| 6.1 Études récentes sur la croissance des films minces de ZnO..... | 25 |
| 6.1.1 Techniques et mécanismes de croissance | 26 |
| 6.1.2. Propriétés structurales et optiques | 26 |
| 6.1.3 Applications et défis | 26 |
| 6.2 Études récentes sur la croissance des films minces de ZnO..... | 27 |
| 6.2.1 Effet sur l'épaisseur..... | 27 |

| | |
|---|----|
| 6.2.2 Effet sur la cristallinité | 28 |
| 6.2.3 Considérations supplémentaires | 28 |
| 6.3 Influence de l'épaisseur et de la structure sur l'efficacité photocatalytique | 28 |
| 6.3.1 Influence de l'épaisseur sur l'efficacité photocatalytique | 28 |
| 6.3.2 Influence de la structure sur l'efficacité photocatalytique | 29 |
| 6.3.3 Autres facteurs d'influence | 29 |
| 6.4 Analyse comparative des résultats expérimentaux issus de la littérature | 30 |
| 6.4.1 Conception et méthodologie expérimentales | 30 |
| 6.4.2 Résultats analytiques et expérimentaux | 30 |
| 6.4.3 Expériences en laboratoire et sur le terrain | 30 |
| 6.4.4 Innovations technologiques et méthodologiques | 31 |
| 6.4.5 Méthodes statistiques et détection des valeurs aberrantes | 31 |
| 7. Conclusion | 31 |

Chapitre II : Les techniques expérimentales

| | |
|---|----|
| 1. Introduction | 33 |
| 2. La méthode utilisée | 33 |
| 2.1 Avantages de la méthode SILAR | 34 |
| 3. Préparation de la solution | 34 |
| 3.1 Produits chimiques utilisés | 34 |
| 3.2 Etapes de la préparation de la solution | 34 |
| 3.3 Substrat utilisé | 35 |
| 3.3.1 Nettoyage des substrats | 35 |
| 4. Appareil utilisé (Dip-coating) | 36 |
| 5. Préparation des couches minces | 37 |
| 5.1 Dépôt des couches minces | 37 |
| 6. La Photocatalyse | 37 |
| 7. Caractérisation des couches minces | 39 |
| 7.1 Mesures d'épaisseur | 39 |
| 7.2 Caractérisation structurale | 39 |
| 7.2.1 Diffraction des rayons X (DRX) | 39 |
| 7.3 Caractérisation optique | 41 |
| 7.3.1 Spectres de transmittance | 42 |
| 8. Conclusion | 43 |

Chapitre III : Résultats et Discussions

| | |
|-----------------------|----|
| 1. Introduction | 46 |
| 2. L'épaisseur | 46 |

| | |
|--|-----------|
| 3. Propriétés Structurales | 48 |
| 3.1 Spectre de Diffraction des Rayons X (DRX) | 48 |
| 4. Les propriétés optiques | 50 |
| 4.1 Transmittance | 50 |
| 4.2 Le gap optique..... | 51 |
| 5. photocatalytique des couches minces..... | 52 |
| 6. Conclusion..... | 55 |
| Conclusion générale | 56 |

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure I.1 : Représentation schématique de la structure de ZnO (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonale wurtzite. Les sphères grises représentent les atomes de Zn et les noires ceux d'oxygène..... | 5 |
| Figure I.2 : Structure wurtzite ZnO, Zn en jaune, O en gris..... | 5 |
| Figure I.3 : spectres d'absorption e des couches de ZnO obtenues à différents potentiels..... | 8 |
| Figure I.4 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique..... | 12 |
| Figure I.5 : Montage électrochimique pour l'électrodéposition..... | 13 |
| Figure I.6 : Conception du dispositif SILAR : (a) La structure mécanique, (b) L'unité de contrôle, (c) Dépôt de couches minces..... | 14 |
| Figure I.7 : Représentation schématique de la technique SILAR..... | 15 |
| Figure I.8 :Techniques de dépôt des couches minces..... | 18 |
| Figure I.9 : utilisation de couches minces de ZnO pour l'application photocatalytique de la RhodamineB | 21 |
| Figure I.10 : Principe de la photocatalyse..... | 22 |
| Figure I.11 : Système photocatalytique à trois composants pour laproduction de H ₂ | 25 |
| FigureII.1 : appareil de SILAR..... | 33 |
| FigureII.2 : les étapes de la préparation de la solution..... | 35 |
| FigureII.3 : la boite de substrat..... | 35 |
| FigureII.4 : le substrat en l'acide acétique dilué..... | 36 |
| FigureII.5 : Dispositif expérimental de dépôt Dip-Coating model HO-TH-O ₂ B..... | 36 |
| FigureII.6 : un four électronique du traitement thermique sur les couches minces..... | 37 |
| FigureII.7 : les seringues utilisées..... | 38 |
| FigureII.8 : étude photocatalytique d'une solution de bleu de méthylène..... | 38 |
| Figure II.9 : Configuration Bragg-Brentano..... | 40 |
| FigureII.10 : La définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X..... | 41 |
| Figure II.11 : Représentation schématique du spectrophotomètre..... | 41 |
| FigureII.12 : Spectre de transmission optique d'une couche d'oxyde de zinc déposée sur du verre..... | 42 |
| Figure II.13 : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO..... | 43 |
| Figure III.1 : Variation de l'épaisseur des couches minces d'oxyde de zinc en fonction du nombre de cycles...46 | 46 |
| Figure III.2 : Spectres de diffraction des rayons X des couches minces d'oxyde de zinc pour différents nombres de cycles..... | 48 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure III.3: les spectres de transmittance optique des couches minces d'oxyde de zinc en fonction du nombre de cycles..... | 50 |
| Figure III.4: Courbe $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu)$ pour des couches minces ZnO à nombre des cycles (13.30.47)..... | 52 |
| Figure III.5: Variation de l'absorbance de bleu de méthylène en fonction de temps pour les couches minces d'oxyde de zinc élaborées à différentes nombre des cycles..... | 53 |
| Figure III.6: Le rendement photocatalytique des couches minces..... | 54 |

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|----|
| Tableau I.1: Résumé des principales valeurs des propriétés physiques et chimiques du ZnO..... | 6 |
| Tableau I.2 : Les propriétés physiques de l'Oxyde de Zinc sous la forme Wurtzite..... | 7 |
| Tableau I.3 : Quelques propriétés électriques de ZnO..... | 9 |
| Tableau III.1 : Les propriétés structurales des couches minces d'oxyde de zinc pour différents nombres de cycles..... | 48 |

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) suscitent un intérêt croissant dans le domaine des matériaux semi-conducteurs grâce à leurs propriétés physiques exceptionnelles, telles qu'une large bande interdite (environ 3,37 eV) et une forte énergie de liaison excitonique (~60 meV). Ces caractéristiques permettent à ZnO de s'imposer dans diverses applications, notamment les dispositifs optoélectroniques, les capteurs de gaz, les cellules solaires, ainsi que dans les couches transparentes conductrices [1,2]. Le développement rapide des technologies dans ces secteurs exige une compréhension approfondie des propriétés structurales et optiques des films de ZnO, qui dépendent en grande partie des méthodes et des paramètres de dépôt.

Les techniques de dépôt utilisées pour la fabrication de films minces de ZnO, telles que le sputtering et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), sont couramment employées pour obtenir des films de haute qualité. Ces méthodes permettent d'ajuster les propriétés chimiques, optiques et électriques du ZnO [3]. D'autres approches, comme la méthode sol-gel, sont compatibles avec les procédés CMOS et offrent l'avantage de pouvoir doper le ZnO avec de l'aluminium, ce qui améliore la conductivité électrique et ajuste la bande interdite optique [4]. De plus, des techniques avancées comme le dépôt par laser pulsé (PLD) et le sputtering RF permettent de produire des films cristallins de haute qualité, adaptés aux applications optoélectroniques, notamment pour l'émission UV [5].

L'incorporation de dopants dans les films de ZnO est également un aspect clé pour optimiser leurs performances. Par exemple, le dopage à l'aluminium (AZO) améliore la conductivité électrique et modifie les propriétés optiques des films, ce qui est crucial pour les dispositifs flexibles et les microsystèmes [4]. De plus, le dopage à l'étain (Sn) modifie les propriétés structurales et optiques des films de ZnO, ouvrant la voie à des applications dans les couches conductrices transparentes pour les dispositifs optoélectroniques [6]. En résumé, bien que les films minces de ZnO offrent de nombreux avantages, un contrôle précis des méthodes de dépôt et des niveaux de dopage est essentiel pour maximiser leur potentiel dans des applications technologiques avancées [7].

L'objectif principal de cette étude est d'examiner l'impact du nombre de cycles SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) sur les propriétés des films minces de ZnO, en particulier pour les cycles de 13, 30 et 47. En utilisant une approche expérimentale rigoureuse, cette recherche cherche à établir une corrélation précise entre les variations du nombre de cycles de dépôt et les propriétés structurales, optiques et photocatalytiques des films. L'objectif est de déterminer les

conditions optimales de dépôt pour améliorer les performances des films ZnO dans diverses applications, notamment dans les domaines photocatalytique.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

L'introduction générale vise à poser le cadre de cette étude en expliquant l'importance croissante des films minces de ZnO dans diverses applications technologiques. Elle met en lumière le besoin crucial de maîtriser les paramètres de dépôt, notamment le nombre de cycles SILAR, afin d'optimiser les propriétés des films pour des applications spécifiques.

Le **1^{er} chapitre** est consacré à une recherche bibliographique approfondie sur le matériau ZnO, ses propriétés et ses applications, ainsi que sur les différentes techniques de dépôt utilisées pour obtenir des films minces. Ce chapitre présente une revue complète de l'état de l'art des films de ZnO, en abordant les aspects cristallins, optiques, et photocatalytiques du matériau, ainsi que les méthodes de synthèse les plus courantes, telles que la méthode SILAR, et leurs effets sur la qualité des films obtenus. L'objectif est de fournir une vue d'ensemble des connaissances actuelles et des travaux de recherche précédents, en soulignant les avancées, mais aussi les défis et les lacunes dans la compréhension des films minces de ZnO.

Le **2^{ème} chapitre** détaille la méthodologie expérimentale, en décrivant les conditions spécifiques de dépôt des films ZnO, les techniques de caractérisation employées pour évaluer leurs propriétés, ainsi que les échantillons étudiés. Ce chapitre permet de clarifier le cadre expérimental dans lequel cette étude a été menée.

Enfin, le **3^{ème} chapitre** présente et analyse les résultats expérimentaux, en mettant en évidence les relations entre les paramètres de dépôt, notamment le nombre de cycles SILAR, et les propriétés physiques des films minces de ZnO. Il offre également une discussion sur l'impact de ces paramètres sur la qualité cristalline, la transparence optique et l'efficacité photocatalytique des films.

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.

Référence :

- [1] S. Vyas, 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 (2020) 202–218. <https://doi.org/10.1595/205651320X15694993568524/CITE/REFWORKS>.
- [2] S. Dawka, P. Duan, R. Sapkota, C. Papadopoulos, Thin Film Photodetectors Based on Zinc Oxide Nanoinks, ECS Meeting Abstracts MA2022-01 (2022) 1329. <https://doi.org/10.1149/MA2022-01311329MTGABS>.
- [3] M.A. Pirposhte, ZnO Thin Films: Fabrication Routes, and Applications, Materials Research Foundations 146 (2023) 263–293. <https://doi.org/10.21741/9781644902394-9>.
- [4] N. Ben Moussa, M. Lajnef, N. Jebari, F. Mahut, C. Villebasse, X. Lafosse, C. David, J. Chaste, R. Chtourou, E. Herth, CMOS Compatible Al-Doped ZnO Sol–Gel Thin-Film Properties, Physica Status Solidi (a) 219 (2022) 2100480. <https://doi.org/10.1002/PSSA.202100480>.
- [5] R.R. Kumar, M. Raja Sekhar, Raghvendra, R. Laha, S.K. Pandey, Comparative studies of ZnO thin films grown by electron beam evaporation, pulsed laser and RF sputtering technique for optoelectronics applications, Appl Phys A Mater Sci Process 126 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.1007/S00339-020-04046-8/METRICS>.
- [6] R. Raj, H. Gupta, L.P. Purohit, ZTO transparent conducting thin films for optoelectronic applications, Bulletin of Materials Science 44 (2021) 1–9. <https://doi.org/10.1007/S12034-021-02480-9/METRICS>.
- [7] K. Salim, W. Azzaoui, Physical properties of spray pyrolysed ZnO thin films obtained from nitrate, acetate and chloride precursors: Comparative study for Solar Cell Applications, Revista Mexicana de Física 69 (2023) 031002 1-8-031002 1–8. <https://doi.org/10.31349/REVMEXFIS.69.031002>.

CHAPITRE I :

REVUE

BIBLIOGRAPHIQUE

1. Introduction

L'oxyde de zinc (ZnO) suscite un intérêt scientifique et technologique croissant en raison de ses propriétés physico-chimiques remarquables. Ce composé semi-conducteur du groupe II-VI se distingue par sa large bande interdite, sa forte énergie d'exciton, sa non-toxicité et sa disponibilité naturelle abondante. Ces caractéristiques en font un matériau de choix pour une multitude d'applications, allant de l'optoélectronique à la photocatalyse, en passant par les capteurs et les dispositifs photovoltaïques. Le développement des technologies à base de ZnO repose notamment sur la compréhension fine de ses propriétés fondamentales, de ses méthodes de synthèse ainsi que des conditions influençant la qualité des couches minces obtenues. Ce chapitre vise à faire un état des lieux des connaissances actuelles sur les propriétés structurales, optiques et électriques du ZnO, ses applications émergentes, ainsi que les principales techniques de dépôt utilisées pour la fabrication de films minces. Une attention particulière est également portée sur la performance influence des paramètres de dépôt sur la performance fonctionnelle des couches minces de ZnO.

1.1 Aperçu de l'oxyde de zinc (ZnO) et son importance

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la Terre de ses composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin. L'oxyde de zinc (ZnO) a émergé en tant qu'un des matériaux les plus prometteurs, en raison de ses propriétés optiques et électriques, haute stabilité chimique et mécanique, ainsi que son abondance en nature, en fait un matériau plus économique comparé aux oxydes conducteurs les plus utilisés d'oxyde (ITO et SnO_2) [1].

1.2 Applications des couches minces de ZnO

L'étude des propriétés du ZnO remonte à plusieurs années. En effet, les paramètres de la maille du ZnO, et les propriétés optiques telles que l'indice de réfraction. En terme de dispositifs à base de ZnO Parmi les avantages de l'oxyde de zinc nous pouvons citer le non toxicité de ses composantes et leur forte abondance sur terre. Les couches minces de ZnO sont utilisées dans des applications diverses telles que les capteurs pour les ondes acoustiques, les capteurs pour les ultrasons, les guides d'onde optique, les détecteurs de gaz les électrodes transparentes pour cellules solaires [2].

les couches minces d'oxyde de zinc sont également utilisées dans la fabrication de fenêtres intelligentes grâce à la possibilité de modulation de la lumière transmise, et obtenus par jets moléculaires assistés par plasma, en vu de les appliquer dans des dispositifs photoniques.

Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour des applications dans des dispositifs photovoltaïques.

1.3 Objectif de la revue bibliographique

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc (ZnO) se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement, de nouvelles voies de recherche en optoélectronique suscitent un vif intérêt pour ce matériau du fait de ses multiples propriétés : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyennement forte, haute résistivité, faiblement hygrophile. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets.

2. Propriétés du ZnO

Il possède des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard microondes. En raison de son faible coût, des recherches approfondies ont été élaborées sur le ZnO [3].

2.1 Structure cristalline et propriétés physiques

Structure cristalline :

La majorité des semi-conducteurs binaires du groupe II-VI cristallisent dans la structure cubique zinc blende ou hexagonale du type wurtzite où chaque anion est entouré de quatre cations qui se situent aux sommets d'un tétraèdre et vice-versa. Cette coordination tétraédrique est typique de la liaison sp^3 . Ces matériaux ont aussi un caractère ionique appréciable. Le ZnO fait partie de ces composés binaires, il se situe entre les cristaux ioniques et les cristaux covalents. Il se cristallise suivant trois structures différentes qui sont : l'hexagonale wurtzite, la cubique zinc blende et la cubique rocksalt (structure de NaCl) représentées sur la figure I.1.

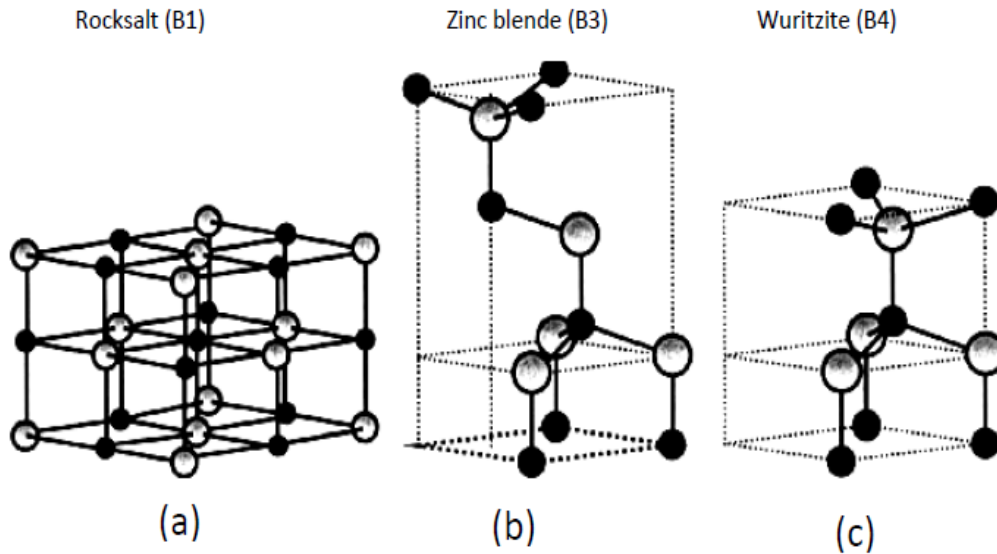


Figure I.1: Représentation schématique de la structure de ZnO (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonale wurtzite. Les sphères grises représentent les atomes de Zn et les noires ceux d'oxygène..

Dans les conditions ambiantes, la structure hexagonale wurtzite est la plus stable thermodynamiquement. Tandis que la cubique zinc blende n'est obtenue que dans le cas de croissance sur substrats cubiques et la structure rocksalt n'est obtenue que sous des pressions relativement élevées [2].

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe II-VI avec une structure wurtzite, caractérisé par des paramètres de réseau $a = 0,3296$ nm et $c = 0,52065$ nm. Les atomes de Zn^{2+} sont coordonnés de manière tétraédrique avec les atomes d' O^{2-} , empilés alternativement le long de l'axe c , de telle sorte que les électrons-d du zinc soient hybridés avec les électrons 2p de l'oxygène

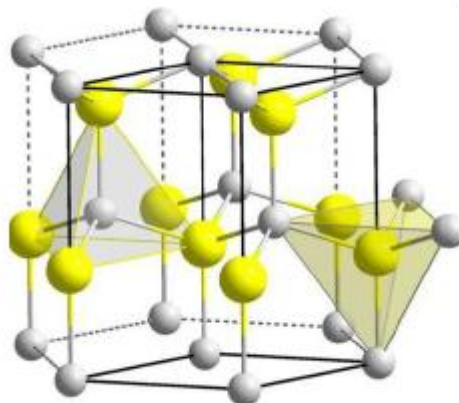


Figure I.2: Structure wurtzite ZnO, Zn en jaune, O en gris [4].

propriétés physiques et chimiques

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO, il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools. Sa température de fusion est supérieure à 2250 K, sa densité est de 5675 Kg.m⁻³, son enthalpie de formation est de 6.5x10⁵ J.mol⁻¹ et son module de cisaillement est égal à 44 GPa. Les principales valeurs des propriétés physiques et chimiques sont résumées sur le tableau I.1 :

Tableau I.1: Résumé des principales valeurs des propriétés physiques et chimiques du ZnO [5].

| La propriété | Valeur |
|--|---|
| Formule moléculaire | ZnO |
| Masse moléculaire | 81.37 |
| L'apparence | Blanc ou blanc-jaunâtre |
| Odour | Inodore |
| Système cristallin à 300 K | Wurtzite |
| Groupe d'espace | P63mc |
| Paramètre de maille | a=0.32495nm, c=0.52069 |
| Point de solubilisation | 1975±25°C |
| Solubilité | 0.16 mg/100 mg (30°C) |
| Dureté | 4 moh |
| Constantes diélectriques | $\epsilon_{11}^3=8.55$. $\epsilon_{11}^3=10$.20× 10 ^{-u} F/m |
| Densité | 5.665× 10 ³ Kg/m ³ |
| Coefficient de dilatation thermique | $\alpha_{11}=4.0, \alpha_{33}=2.1(x10^{-6}/^{\circ}C)$ |
| Conductivité thermique | 0.6,1-1.2 |
| Bande interdite | 3.37eV |
| Concentration intrinsèque de porteurs | < 10 ⁶ /m ³ |
| Énergie de liaison de l'exciton (à température ambiante) | 60mV |
| Masse effective de l'électron | 0.24 |
| Mobilité Hall des électrons à 300 K pour une faible conductivité de type n | 200 cm ² /V.s |
| Masse effective du trou | 0.59 |
| Mobilité Hall des trous à 300 K pour une faible conductivité de type p | 5.50 cm ² /V.s |
| Transparence optique | 0.4-2.5µm |
| Indice de réfraction | $n_0=1.9985, n_c=2.0147(\lambda=6328 \text{ \AA}^0)$ |
| Constante électro-optique | $r_{33}=2.6, r_{13}=1.4(x10^{-12} \text{ m/V}, \lambda=6328 \text{ \AA}^0)$ |

propriétés physiques

Ce tableau regroupe quelques caractéristiques physiques de l'Oxyde de Zinc:

Tableau I.2: Les propriétés physiques de l'Oxyde de Zinc sous la forme Wurtzite [6].

| Propriété | Valeur |
|--|--|
| Paramètre de maille à 300K | 0,325 nm |
| a_0 | 0,521 nm |
| c_0 | 1,602(1,633 pour la structure hexagonale idéale) |
| c_0/a_0 | |
| Masse volumique | 5,606 g.cm ⁻³ |
| Phase stable à 300 K | Wurtzite |
| Point de fusion | 1975° C |
| Conductivité thermique | 1-1,2 W. m ⁻¹ .K ⁻¹ |
| Coefficient d'expansion linéaire (/°C) | $a_0 : 6,5 \cdot 10^{-6}$, $c_0 : 3,0 \cdot 10^{-6}$ |
| Constante diélectrique statique | 8,656 |
| Indice de réfraction | 2,008 - 2,029 |
| Énergie de la bande interdite (gap) | 3,3 eV (direct) |
| Concentration de porteurs intrinsèques | < 106 cm ⁻³ |
| Énergie de liaison des excitons | 60 meV |
| Masse effective de l'électron | 0,24 |
| Mobilité Hall de l'électron à 300 K | 200 cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹ |
| Masse effective du trou | 0,59 |
| Mobilité Hall du trou à 300 K pour une conductivité de type p faible | 5 - 50 cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹ |

2.2 Propriétés optiques et électriques

Propriétés optiques

Les matériaux semi-conducteurs, en fonction de leurs propriétés physiques telles que leurs états électroniques et vibrationnels, ainsi que la présence de défauts et d'impuretés, ont fourni des informations riches sur divers aspects. Les propriétés intrinsèques des semi-conducteurs reposent sur l'interaction entre les trous dans la bande de valence (BV) et les électrons dans la bande de conduction (BC), ainsi que sur les effets excitoniques résultant de l'interaction de Coulomb. D'autre part, les caractéristiques optiques extrinsèques dépendent des dopants ou des défauts introduits dans le semi-conducteur, créant ainsi des états électroniques discrets entre la BV et la BC . ZnO est un semi-conducteur à bande interdite directe de 3,37 eV, avec une énergie d'exciton élevée (60 meV) à température ambiante. Cette énergie d'exciton élevée par rapport au GaN (25 meV) favorise une émission d'excitons efficace à température ambiante avec une faible énergie d'excitation. En conséquence, ZnO se positionne comme l'un des matériaux photoniques les plus prometteurs dans la région bleu-UV [4].

Sur la figure I.3, sont illustrés les spectres d'absorbance des couches de ZnO obtenues à différents potentiels après recuit. Nous pouvons constater que les couches de ZnO nanostructurées absorbent dans le domaine ultraviolet (200-400 nm). Une brusque augmentation de l'absorbance est enregistrée à partir de 275 nm pour toutes les couches. Dont la forte absorption est remarquée avec la couche obtenue à un potentiel de - 1 V/ECS.

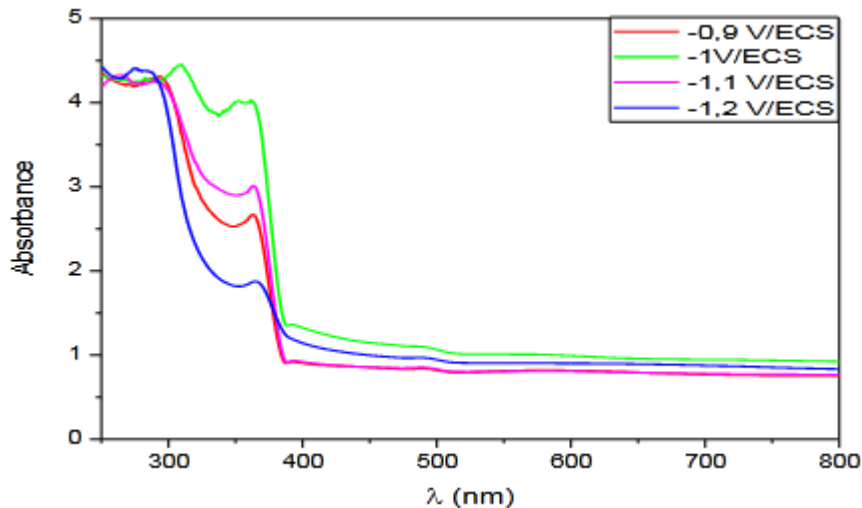


Figure I.3: Spectres d'absorption des couches de ZnO obtenues à différents potentiels [7].

Propriétés électriques

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type, il a un grand gap de l'ordre de 3.3 eV . Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV . En pratique, on obtient niquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10²⁰ atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10⁻⁴ Ω.cm). Une conductivité élevée (> 5.10³ Ω⁻¹.cm⁻¹) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison . Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm²/V.s. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de ~200 cm²/V.s.

La réaction de formation (stoechiométrie) est la suivante :



Tableau I.3: Quelques propriétés électriques de ZnO [1].

| Nature de la bande interdite | Directe |
|---------------------------------------|--------------------------|
| Largeur de la bande interdite à 4.2 k | 3.4eV |
| Largeur de la bande interdite à 300 k | 3.34 ± 0.02 |
| Type de conductivité | n et (p) |
| Mobilité maximale des électrons | 200 cm ² /V.s |
| Masse effective des électrons | 0.28 m ₀ |
| Masse effective des trous | 0.60 m ₀ |

2.3 Applications en optoélectronique, capteurs et photocatalyse

Applications en optoélectronique

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important a été développé dans les domaines des applications des semiconducteurs à large bande interdite tel que le ZnO en optoélectronique.

Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleu est le dernier élément nécessaire à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les aches couleurs sur écrans plats. D'autres part, le développement de lasers bleus et UV permet de réduire la longueur d'onde du faisceau émis, et donc le stockage de données en grande densité [3].

Applications capteurs et photocatalyse

La photocatalyse joue un rôle crucial dans le processus de purification de l'eau, car elle est capable d'exploiter l'énergie lumineuse pour la dégradation des polluants dans une large plage de température. L'application de ZnO dans le traitement de divers types de polluants provenant de différentes sources d'eaux usées est discutée ci-dessous.

a. Colorants textiles

Les colorants sont largement utilisés dans l'industrie textile et contribuent énormément à la pollution environnementale. Les colorants sont classés en plusieurs catégories selon leur origine, leur structure et leur chromophore. Ils peuvent également être classés en fonction de leurs groupes fonctionnels, tels que cationiques (colorants basiques), anioniques (colorants réactifs, acides) et non ioniques (colorants dispersés) . La plupart des colorants 56 sont d'origine synthétique, stables et non biodégradables en raison de structures aromatiques complexes, les rendant persistants dans l'eau et difficiles à éliminer. Leur présence dans l'eau a des effets catastrophiques sur les organismes aquatiques et les êtres humains en raison d'effets cancérogènes et mutagènes. Des maladies liées aux effets néfastes des colorants ont été signalées . La photocatalyse est une méthode attrayante, efficace et prometteuse pour éliminer les colorants de l'eau. Le bleu de méthylène BM, le Methyl Orange MO et le Malachite Green MG sont largement utilisés dans l'industrie textile. Une démonstration réussie de la photodégradation utilisant des nanomatériaux de ZnO pour traiter le MG : 91% de MG ont été éliminés après 2 h d'irradiation par une lumière visible de 125 W. La dégradation photocatalytique du colorant basique BM a été étudiée sous irradiation visible, UV et solaire.

b. Composés pharmaceutiques

La présence de composés pharmaceutiques potentiellement perturbateurs endocriniens dans l'eau a suscité l'attention car ils peuvent interférer avec la fonction générative des êtres humains et des organismes vivants en imitant ou en bloquant les hormones produites par le corps, entraînant des effets néfastes sur la santé . En raison de certaines limitations des méthodes traditionnelles de

traitement de l'eau, les chercheurs se concentrent désormais sur la dégradation photocatalytique pour la minéralisation complète des composés pharmaceutiques. Les espèces réactives de l'oxygène permettent une vitesse de dégradation rapide ainsi qu'une dégradation totale en eau et de dioxyde de carbone. Ont démontré la capacité photocatalytique du nanocomposite Gd_2WO_6 chargé de ZnO/bentonite pour éliminer la Ciprofloxacine. Jusqu'à 97,9 % de Ciprofloxacine ont été dégradés après 60 min d'irradiation par une lumière visible. Ont également réussi à dégrader la Ciprofloxacine en utilisant un photocatalyseur ZnO/ SnS_2 poreux préparé par traitement micro-ondes sous une source de lumière visible. Les conditions optimales pour la dégradation de la Ciprofloxacine sont un pH égal à 6,1 et une dose de catalyseur égale à 500 mg/L. Le nanocomposite ternaire rGO- $BiVO_4$ -ZnO permet la dégradation de 98,4 % de Ciprofloxacine en 60 min sous une lumière visible [4].

3. Techniques de dépôt des films minces de ZnO

3.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique ou à basse pression
- le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc ; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale
- le dépôt par couche atomique (ALD) ou épitaxie (ALE) et la photo-ALE
- le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), la photo-CVD et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence.

Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée [1].

3.2 Dépôt par pulvérisation cathodique (sputtering)

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser

les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible).

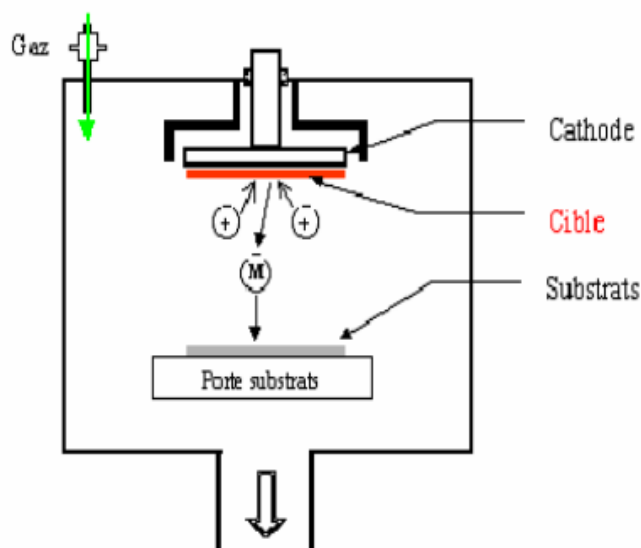


Figure I.4: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [8].

3.3 Méthode sol-gel et spin-coating

Dans les premières cellules photovoltaïques inverses à base de P3HT:PCBM, le ZnO fut élaboré à partir de solution sol-gel appliqué sur l'ITO. On observera dans ces cas que la qualité cristalline du ZnO dépendra de la température de recuit appliquée. Plus le recuit thermique sera élevé, plus les propriétés électriques du ZnO seront améliorées et par conséquent les performances photovoltaïques des cellules. Dans ces conditions, les meilleurs rendements (PCE = 7,3 %) ont été produits à partir de couche à hétérojonction en volume de type PDTGTPD:PC71BM.

Cependant, de telles conditions thermiques ne sont pas compatibles avec des procédés pour substrat flexible qui exigent des températures inférieures à 200 °C, voire moins pour certains plastiques. Plus récemment, le groupe d' A. J. Heeger (University of Santa Barbara, U.S.) a démontré que l'élaboration de ZnO par sol-gel pouvait être obtenue à des températures basses (130, 150 et 200 °C), compatibles avec des procédés sur substrat flexible . Les rendements de telles cellules atteignant un PCE = 6,3 % pour une couche à hétérojonction en volume élaborée à partir de PCDTBT:PC71BM. Cette voie semble la plus prometteuse dans l'utilisation des solutions sol-gel pour constituer les couches interfaciales cathodiques à base de ZnO pour cellules inverses [9].

3.4 Électrodéposition (ED)

L'électrochimie est le domaine de la chimie qui traite les relations entre les courants électriques et les réactions chimiques produites à l'interface de deux systèmes conducteurs échangeant des charges électriques. Par exemple, lors de la mise en contact d'un métal M avec un électrolyte (solution contenant des ions), un échange électronique s'établit entre les atomes du métal et ses ions Mn^+ dissous dans la solution : ceci se traduit par une réaction d'oxydoréduction :



La figure I.5 présente le schéma d'un montage expérimental généralement utilisé. Trois électrodes, reliées et contrôlées par un Potentiostat/Galvanostat, sont plongées dans un bain électrolytique aqueux contenant les espèces ioniques à des concentrations adéquates. L'électrolyte est agité en permanence par un agitateur magnétique. Une première électrode dite « électrode de travail » est le substrat lui-même sur lequel le ZnO va être électrodéposé. Il est important d'utiliser un substrat conducteur afin de lui appliquer un certain potentiel. Une deuxième électrode appelée « contre électrode » sert à mesurer la densité de courant lors de la réaction de l'électrodéposition. Et la troisième électrode est « l'électrode de référence » dont le potentiel est fixe et ne varie pas pendant la mesure. Le substrat commence à se recouvrir de ZnO lorsqu'il est porté à un certain potentiel pouvant entraîner une oxydation ou une réduction selon la réaction chimique souhaitée. À l'aide des diagrammes pH-potentiel, on peut prédire les conditions de stabilité des métaux dans les solutions.

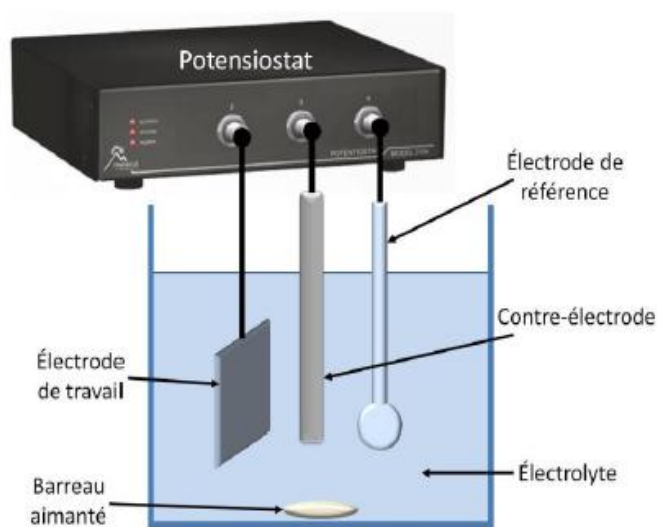


Figure I.5: Montage électrochimique pour l'électrodéposition [10].

3.5 Technique SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction)

La méthode d'adsorption et de réaction par couches ioniques successives (SILAR) est une méthode chimique relativement nouvelle méthode de dépôt pour la préparation de films minces et une méthode moins étudiée.

La conception du dispositif SILAR est représentée sur la Figure I.8, dans ce modèle 4 béciers peuvent être utilisé. Il est également nécessaire de définir les principaux paramètres de dépôt du dispositif SILAR tels que le nombre de cycles(où le cycle SILAR consiste en l'immersion ultérieure du substrat en solution anionique et cationique et les procédures de rinçage du substrat entre les deux), l'immersion et les vitesses d'immersion, ainsi que le temps de séjour à chaque étape.

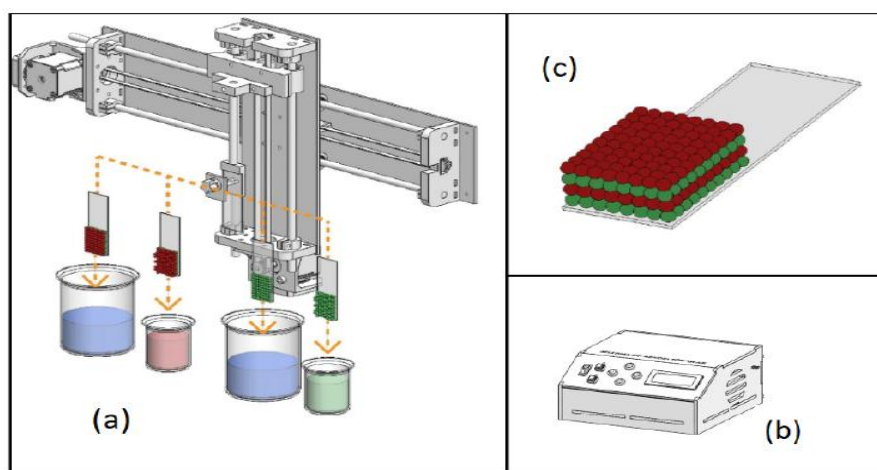


Figure I.6: Conception du dispositif SILAR : (a) La structure mécanique, (b) L'unité de contrôle, (c) Dépôt de couches minces.

Dans l'unité de contrôle, l'opérateur n'a qu'à serrer le substrat dans le support et programmer le contrôleur avec les cycles d'immersion et la durée requis car il est très difficile de contrôler la durée et le nombre de trempage dans un processus manuel qui peut durer des heures, également pour éviter la fatigue de l'opérateur et les erreurs qui y sont associées. De plus, l'épaisseur, la composition, et la pureté de phase des films minces peut être facilement contrôlée simplement en régulant la croissance des paramètres tels que le temps d'adsorption et de réaction, les cycles de dépôt et la concentration en précurseurs.

3.5.1 Principe et mécanisme de fonctionnement

Le processus expérimental de SILAR implique de nombreux cycles, comme le montre la figure I.7 d'un cycle SILAR où la réaction en cations préadsorbés (tels que Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^+ , etc.) et les anions nouvellement adsorbés (tels que SO_2^{4-} , Cl^- , NO_3^- , etc.) forme le mince films du matériau

souhaité, le temps de rinçage dans l'eau échangeuse d'ions est également critique pour les films ioniques. formation de couches. Les dépôts SILAR sont généralement effectués à température ambiante, donc ce qui les rend très pratiques et économes en énergie.

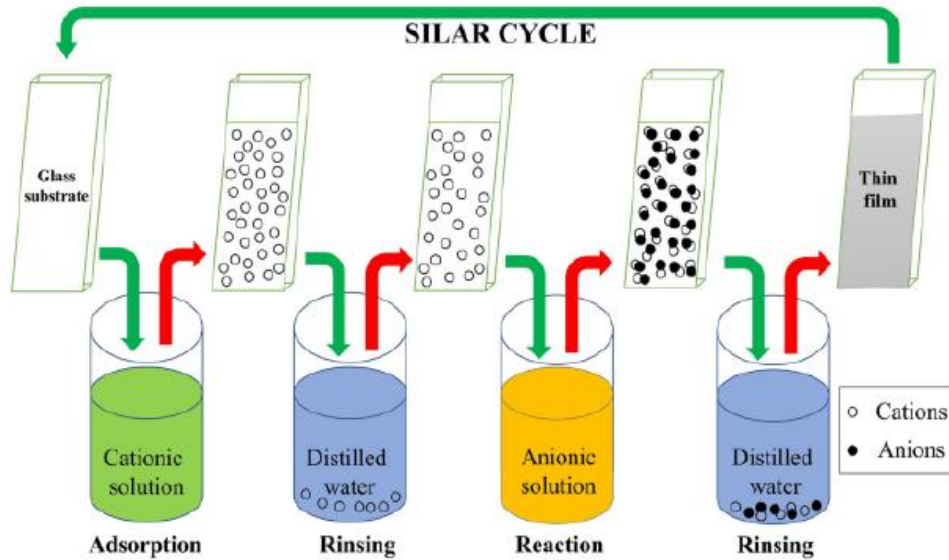
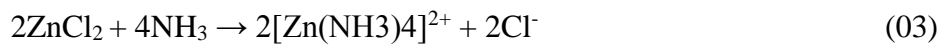


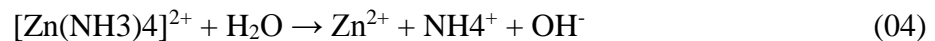
Figure I.7: Représentation schématique de la technique SILAR.

Le mécanisme de formation des films par la méthode SILAR peut être expliqué en discutant quelques équations par exemple les films de ZnO comme suit :

- Alors que NH_4OH était ajouté progressivement en fonction de la réaction, le précipité blanc initial dans la solution se transforme en une solution claire en présence d'un excès d'ammoniac par le formation des ions complexes d'ammonium ($[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$).



- Ensuite, le Zn^{2+} se forme et sera adsorbé dans le substrat.



- Ensuite, le substrat a été immergé dans l'eau chaude du deuxième bain, ce qui a donné précipitation du $\text{Zn}(\text{OH})_2$.



- Lors du traitement thermique, la phase hydroxyde est transformée en phase oxyde.



Lorsque le substrat est immergé dans la solution, les ions complexes de zinc sont adsorbés en surface du substrat en raison de la force attractive entre les ions de la solution et la surface du substrat, le terme adsorption peut être défini comme la couche interfaciale entre deux phases d'un système. Une adsorption peut être attendue lorsque deux phases hétérogènes sont réunies en contact les uns avec

les autres, c'est un phénomène de surface entre les ions et la surface du substrat grâce à la force d'attraction entre les ions dans la solution et la surface du substrat . Ces forces peuvent être des forces de cohésion ou des forces de Van-der Waals. ou des forces d'attraction chimique . Les atomes ou molécules de la surface du substrat ne sont pas entourés d'atomes ou de molécules de leur sorte de tous côtés. Ainsi, les atomes peuvent être retenus sur la surface du substrat [11].

3.5.2 Mécanisme de croissance des couches minces

On peut résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite de phénomènes de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, ensuite une formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage de l'espace entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme suit

- **La nucléation**

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique. Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se meuvent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle des "clusters qui sont appelés également nucléis. Ces derniers sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils rentrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. Les nucléis, aussi appelés îlots, croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Ces effets dépendent de nombreux paramètres tels que : l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température, de la topographie et de la nature chimique des substrats.

- **La croissance**

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper pour former une couche continue. Cette tendance à former des îlots plus grands possède la terminologie d'agglomération et elle est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat. Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur

le substrat. La structure du film dans cette étape change. Elle passe d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [6].

3.6 Techniques de dépôts des couches minces

Le choix de la méthode de dépôt est essentiellement conditionné par la qualité recherchée et l'usage des films réalisés. Dans un premier temps, il faut vérifier avec quelle technique on pourra synthétiser le matériau à déposer. Les facteurs qui conditionnent le choix de la technique sont :

- ✓ La nature du matériau à déposer,
- ✓ La vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitée,
- ✓ Les contraintes imposées par le substrat,
- ✓ La stoechiométrie désirée,
- ✓ L'adhérence du dépôt sur le substrat,
- ✓ La reproductibilité et le coût de réalisation.

En effet, une grande variété de techniques de dépôt peut être utilisée influençant différemment les propriétés des films. Ces techniques peuvent être divisées en deux catégories basées sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt Figure I.8.

Les procédés physiques incluent l'ablation laser, la pulvérisation Cathodique "Sputtering", et l'épitaxie par jet moléculaire. Ces procédés présentent beaucoup d'avantages par exemple, les films sont denses, le processus de dépôt est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution. Alors que les principaux avantages des procédés chimique sont de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Parmi les plus classiques ou les plus intéressantes on peut citer : spray pyrolyse, électrochimie et la méthode sol-gel. Dans ce travail, les films ZnO ont été préparés par La synthèse sol-gel spin coating.

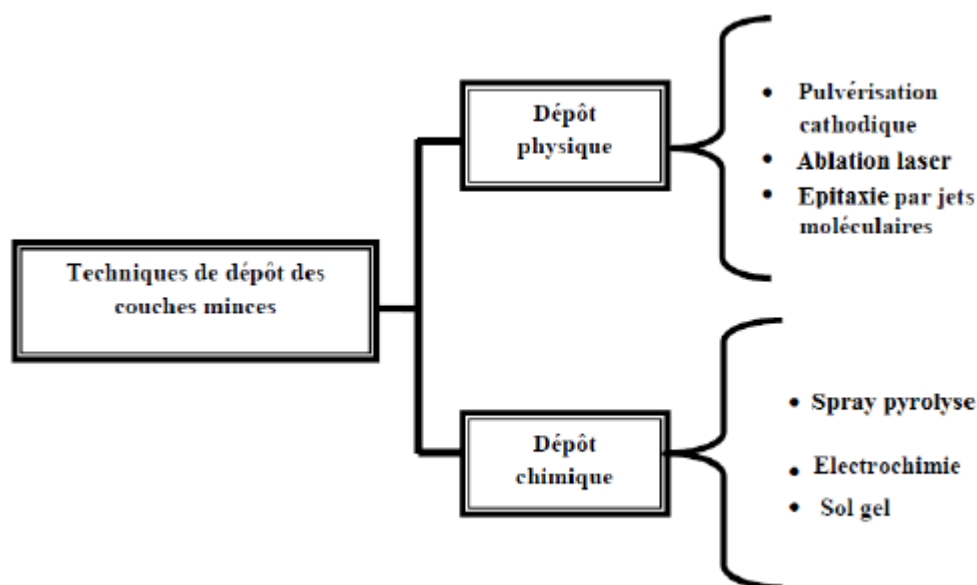


Figure I.8: Techniques de dépôt des couches minces [12].

4. Influence des paramètres de dépôt sur la croissance cristalline et l'épaisseur

4.1 Effet de la concentration de la solution

La concentration de la solution est l'un des paramètres les plus déterminants dans le processus de dépôt des couches minces de ZnO par la technique SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction). Elle influence directement la disponibilité des ions Zn^{2+} et OH^- au cours des cycles successifs, affectant ainsi la croissance cristalline, l'épaisseur et la qualité du film. Yergaliuly et al. [13] et Arsyad et al. [14] ont montré qu'une concentration élevée favorise une nucléation rapide et une croissance accélérée des grains, entraînant des films plus épais dès les premiers cycles. Cependant, Iaiche et al. [15] ont constaté qu'une concentration excessive peut provoquer la formation de précipités dans la solution et conduire à un dépôt non uniforme, ce qui compromet la régularité du film. Le choix du solvant et la concentration du sel de zinc, comme le soulignent Khiari et al. [16], influencent fortement les propriétés structurales et optiques du film.

À l'inverse, une concentration ionique trop faible limite l'apport en espèces réactives, ralentissant ainsi le processus de dépôt et réduisant la densité de croissance sur le substrat. Sciacqua et al. [17] ainsi que Grigoriev et al. [18] ont constaté que cela peut entraîner la formation de films très minces, discontinus, avec une mauvaise adhérence et une structure amorphe. Le contrôle précis de ce paramètre est donc essentiel pour assurer une croissance uniforme. Arts et al. [19] ont montré que l'épaisseur du film devient non linéaire à forte concentration à cause de réactions secondaires

incontrôlées. Kang et al. [20] soulignent également que l'interaction substrat-atmosphère, comme l'effet éponge à oxygène, influence fortement les propriétés finales du film.

Outre l'épaisseur, la concentration influence fortement les propriétés fonctionnelles du film, notamment ses caractéristiques optiques (transparence, bande interdite) et électriques (résistivité, mobilité des porteurs de charge). Une concentration bien optimisée permet d'obtenir des films avec une bonne cristallinité, une faible densité de défauts, et des propriétés adaptées aux applications visées, telles que les capteurs, les cellules solaires ou la photocatalyse. Musiliyu et al. [21] ont trouvé que les films dopés à l'azote montrent une transmittance de 90 % et que la bande interdite varie de 3,06 eV à 3,50 eV selon la concentration [22]. Yergaliuly et al. [23] ont observé que les films préparés par la méthode SILAR avec solvant éthanol ont une résistivité de $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ et une mobilité électronique élevée ($750 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). L'ajustement précis de la concentration est donc crucial pour garantir la performance des films, comme l'indiquent Musiliyu et al. [21] et Elizabeth et al. [22], qui montrent l'impact de la concentration sur la cristallinité et la morphologie. Enfin, Sun et al. [24] rappellent que des facteurs comme la température de déposition et les traitements post-synthèse influencent également la qualité finale des films de ZnO.

4.2 Effet du nombre de cycles de dépôt (focus SILAR)

Le nombre de cycles de dépôt dans la méthode SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) joue un rôle essentiel dans la détermination de l'épaisseur des couches minces de ZnO. En augmentant le nombre de cycles, la quantité de précurseur déposé sur le substrat augmente, entraînant ainsi une croissance continue de la couche mince. Santhamoorthy et al. [25] ont observé que l'épaisseur des films ZnO augmentait proportionnellement avec le nombre de cycles, mais cette relation devient moins linéaire à des cycles plus élevés, en raison de la saturation des sites de surface. Cette saturation peut entraîner des dépôts moins uniformes, ce qui conduit à des irrégularités dans la structure de la couche mince. Par exemple, Abood et al. [26] ont constaté que, pour les films de ZnO dopés au Mg, l'augmentation du nombre de cycles améliore la taille cristalline et la cristallinité, mais des cycles excessifs provoquent l'agglomération et des structures non uniformes. Bien que l'augmentation du nombre de cycles permette d'obtenir des films plus épais, elle peut aussi introduire des défauts structurels si les paramètres de déposition ne sont pas correctement ajustés.

L'optimisation du nombre de cycles est donc cruciale pour obtenir des films ZnO avec l'épaisseur souhaitée tout en maintenant une bonne uniformité et une cristallinité élevée. Toe et al. [27] ont montré que le contrôle des cycles permet de régler l'épaisseur tout en influençant les propriétés optiques et électriques des films, notamment la transmittance et la bande interdite. Par exemple, un nombre excessif de cycles peut entraîner une augmentation de la résistance électrique due à la

présence de défauts ou de couches supplémentaires qui ne sont pas bien cristallisées, comme l'ont constaté Abood et al. [26]. D'autre part, un nombre insuffisant de cycles peut ne pas produire une couche suffisamment épaisse pour des applications nécessitant une conductivité ou une propriété optique spécifique. Manoua et al. [28] ont également observé que la résistivité des films de ZnO dépend de l'épaisseur, influençant ainsi leur performance dans des dispositifs comme les capteurs. Par conséquent, il est essentiel d'ajuster soigneusement le nombre de cycles de dépôt en fonction des exigences des applications pour optimiser la qualité et la fonctionnalité des couches minces de ZnO, en prenant en compte d'autres paramètres comme la concentration du précurseur et le dopage, comme le suggèrent Shenouda et al. [29].

4.3 Effet de la température de la cristallisation

La température de cristallisation joue un rôle clé dans la détermination des propriétés des films minces de ZnO. À des températures de cristallisation plus faibles, la croissance cristalline est souvent incomplète, ce qui entraîne une faible cristallinité et une densité de défauts élevée. Cela peut nuire aux propriétés optiques et électriques des films, car une cristallisation insuffisante peut limiter la mobilité des porteurs de charge et augmenter la résistivité des films. Anjum et al. [30] ont trouvé que des films déposés à des températures élevées montrent une taille de cristaux plus grande et une amélioration de la cristallinité, ce qui peut réduire la densité de défauts et améliorer la transparence optique et la conductivité électrique. En revanche, des températures plus élevées favorisent une meilleure cristallisation, améliorant ainsi la qualité du film. Elizabeth et al. [22] ont observé que des films déposés entre 300°C et 400°C présentent une transmittance optique élevée, allant de 85 % à 99 %, et un large éventail de bandes interdites, ce qui les rend adaptés aux applications optoélectroniques. Elles représentent des matériaux prometteurs pour diverses applications technologiques à venir, tels que la dégradation du substrat ou la formation de fissures dans les films, comme l'ont souligné Badri et al. [31], ce qui affecte leur performance.

L'optimisation de la température de cristallisation est donc cruciale pour ajuster les propriétés des films de ZnO en fonction des applications spécifiques. Par exemple, pour les applications de photocatalyse, des films ZnO cristallisés à des températures modérées peuvent offrir une meilleure activité catalytique grâce à la formation de défauts d'oxygène, qui favorisent les interactions avec les molécules cibles, comme l'ont montré Abdel-Galil et al. [32] et Shenouda et al [29]. D'autre part, pour les applications en tant que conducteurs transparents, des films ayant une cristallinité optimale obtenue à des températures plus élevées sont nécessaires pour garantir une conductivité élevée et une bonne transparence, comme l'ont observé Chi et al. [33] et Vyas [34]. Ainsi, la température de

cristallisation doit être soigneusement contrôlée pour optimiser les propriétés structurales et fonctionnelles des films de ZnO, en fonction des besoins de l'application visée.

5. Application du ZnO en photocatalyse

L'oxyde de zinc est l'un des catalyseurs qui a été largement étudié grâce à ses propriétés physiques et chimiques telles que sont activité catalytique élevée et sa fonctionnalisation facile. Il s'agit d'un composé biocompatible, non toxique pour l'environnement.

L'effet photocatalytique du ZnO dépend de sa méthode de préparation. Il peut être utilisé sous forme de particules en suspension ou supportée. Deux facteurs limitent son application dans le domaine de la photo-catalyse :

- ✓ Son absorption dans le domaine de l'ultra violet (bande interdite 3,30 - 3,60 eV), il utilise alors 3-4 % de la lumière du spectre solaire.
- ✓ Les paires électrons-trous générées par irradiation UV, se recombinent facilement, ce qui les rendent moins efficaces vis-à-vis de la photodégradation des polluants organiques [35].

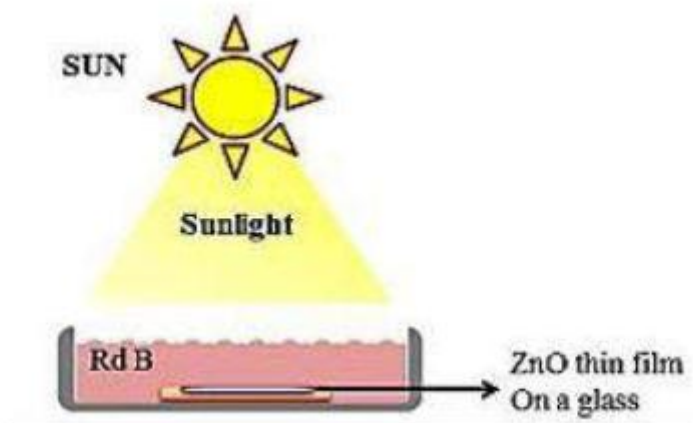


Figure I.9: Utilisation de couches minces de ZnO pour l'application photocatalytique de la Rhodamine B.

5.1 Principe de la photocatalyse et rôle du ZnO

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. Son principe inclut trois étapes

a) Formation de paires-électron/lacune: Lorsque le photo-catalyseur est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a alors la création d'un trou dans la bande de valence et la libération d'un électron dans la bande de conduction.

b) Séparation des électrons et des lacunes : La durée de vie des paires électrons - lacunes est courte et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que la recombinaison soit évitée. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires.

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

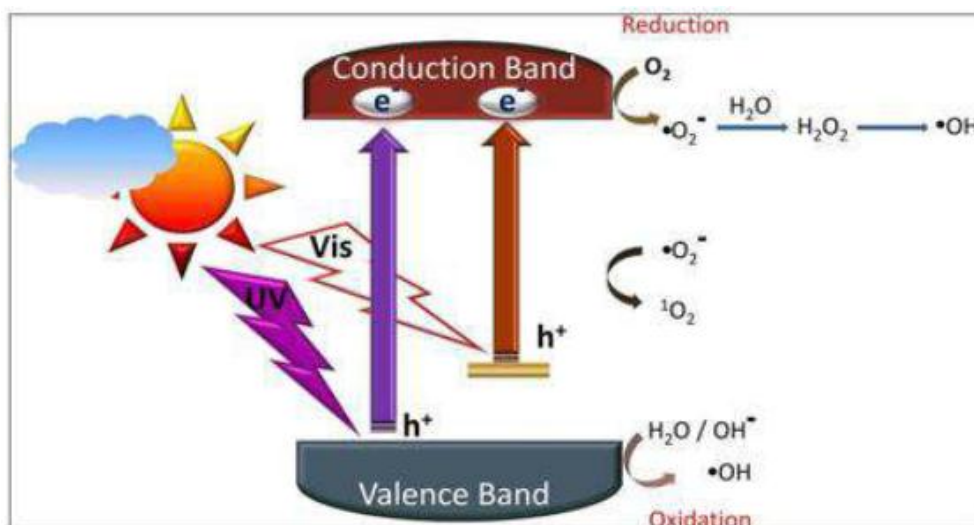


Figure I.10: Principe de la photocatalyse.

Plusieurs travaux scientifiques ont été étudiés l'effet catalytiques de l'oxyde de zinc dans plusieurs domaines, parmi eux :

La déposition par laser pulsé (PLD) afin de fabriquer des couches minces de ZnO pour une application photocatalytique de la Rhodamine B (RdB). La PLD semble être une méthode très prometteuse pour développer un bon photo-catalyseur et une certaine longueur d'onde convient pour produire un film mince de bonne qualité. Pendant 6 heures d'exposition sous la lumière du soleil, la concentration de RdB a été réduite à 9% par rapport à sa concentration initiale indiquant que le film de ZnO fonctionne comme un bon photo-catalyseur. L'efficacité photocatalytique peut également être améliorée, en ajustant les paramètres PLD tels que l'énergie laser et le temps d'exposition au laser [36].

5.2 Propriétés photocatalytiques du ZnO

ZnO est un photocatalyseur étudié en raison de ses nombreuses propriétés qui lui permettent d'être valorisé dans un grand nombre d'applications. ZnO est un semi-conducteur de type n du groupe II-IV avec une bande interdite de 3,37 eV et une forte énergie d'exciton de 60 meV. ZnO présente plusieurs avantages tels que son faible coût, sa faible toxicité, ainsi qu'un grand nombre de sites actifs dotés d'une forte réactivité de surface. ZnO absorbe principalement dans l'UV en raison de sa large bande interdite de 3,37 eV (longueur d'onde = 380 nm). Étant donné que les rayons UV ne représentent que 4 à 5 % du spectre solaire, il est essentiel d'optimiser l'utilisation de l'énergie solaire dans les applications photocatalytiques [37].

L'oxyde de zinc possède aussi des propriétés catalytiques, notamment avec des réactions d'oxydation et de déshydrogénation. En particulier, ses poudres en suspension dans l'eau sont un catalyseur pour les réactions : de l'oxydation de l'oxygène en ozone, de l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, de la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, et aussi de l'oxydation des phénols. Ces propriétés catalytiques dépendent essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin qui agit sur son énergie de surface, et du dopage du semi-conducteur [38].

5.3 Effet de la structure cristalline et de l'épaisseur du film sur l'activité photocatalytique

Dans la photo-catalyse hétérogène, un semi-conducteur doit avoir une structure cristalline. Cette condition est implicite dans le processus photo-catalytique ; en fait, seul un cristal semiconducteur peut absorber un rayonnement d'énergie égale ou supérieure à la bande interdite du semi-conducteur et générer des paires e^-/h^+ . L'absorption du rayonnement avec génération de paires ne se produit qu'en présence d'atomes spatialement ordonnés, comme dans un cristal, dans lequel le rayonnement peut entrer en résonance. Les phases amorphes peuvent absorber le rayonnement mais elles ne produisent pas de paires e^-/h^+ . Les paires photo-générées sont les espèces finalement responsables des réactions d'oxydation et de réduction se produisant à la surface du photo-catalyseur.

En outre, le domaine spectral de la photo-catalyse est lié fortement à la nature du photocatalyseur et en particulier de l'énergie de bande interdite (E_g). Plusieurs matériaux semiconducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme TiO_2 , ZnO, WO_3 et Fe_2O_3 , pour l'élimination photocatalytique des polluants organiques dans l'eau et l'air.

Malheureusement, ces oxydes métalliques se caractérisent par (i) une large bande interdite, ce qui exige l'utilisation de rayonnement UV ($\lambda < 400$ nm) pour former de la paire électron-trou, (ii) une instabilité en milieu aqueux résultant à la photo-corrosion du photocatalyseur et (iii) un taux de recombinaison électron-trou très important.

La capacité d'un semi-conducteur à subir un transfert des trous et des électrons photo-induits vers des espèces superficielles (molécules adsorbées) est régie par les positions d'énergie de bande du semi-conducteur et le potentiel redox des adsorbats. Le niveau d'énergie au bas de la bande de conduction (BC) représente le potentiel de réduction des électrons tandis que celui au sommet de la bande de valence (BV) détermine la capacité d'oxydation du trou, ces valeurs étant une mesure de la capacité du système à favoriser les réductions et les oxydations, respectivement [39].

5.4 Applications en dépollution environnementale et conversion d'énergie

Actuellement, la plupart des applications photocatalytiques et des recherches scientifiques concernent le développement de surfaces et de revêtements, de matériaux autonettoyants ou autodésinfectants (notamment les matériaux de construction) ainsi que la mise en oeuvre de procédés de traitement et de purification de l'air. D'autres applications potentielles existent comme la production d'hydrogène par photodissociation de l'eau, et l'activation de surfaces (tissus, etc.). Ces applications sont à des stades assez avancés de recherche et de développement et certaines sont actuellement mises en oeuvre commercialement [40].

photo-catalyseur très utilisé pour la photo-dégradation des polluants organiques, soit sous l'irradiation UV, ou sous la lumière solaire. Avec ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques et optiques, l'oxyde de zinc offre des nombreuses possibilités d'applications. Il occupe une place importante dans l'industrie, ZnO pouvant être utilisé comme détecteur de pression, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans la fabrication des varistances. Les couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir des capteurs chimiques très sensibles dans les détecteurs de gaz [41].

✓ Applications en dépollution environnementale

Les applications photocatalytiques pour la dépollution de l'eau sont déjà arrivées au stade du pilote industriel. Plusieurs stations solaires sont actuellement en fonctionnement de par le monde. Les travaux de la plate-forme solaire d'Almeria (P.S.A), situé dans le sud de l'Espagne, ont montré l'efficacité de l'énergie solaire pour dégrader un grand nombre de polluants des eaux. Les projets « Solwater » réalisé entre l'Afrique du nord et la France, et « Aquacat » réalisé entre l'Argentine et la France, pour potabiliser des eaux de surface, reposent sur la conception d'un photocatalyseur pilote solaire totalement autonome permettant de fournir de l'eau potable à des communautés isolées sans eau ni électricité dans des régions semiarides où l'éclairement solaire est considérable (Projets Solwater et Aquacat), ce qui représente une bonne alternative pour les zones à fort ensoleillement. Une installation (RayWOx) de démonstration a été inaugurée au Centre aérospatial allemand

(Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, DLR) sur le site de Lampoldshausen. Cette installation peut économiser 90% d'énergie lors de la dégradation des impuretés sur une surface de 240 m² pour traiter environ 4500 litres d'eaux usées industrielles [42].

✓ Applications en conversion d'énergie

Une approche très étudiée ces dernières années consiste à générer H₂ en solution homogène par l'intermédiaire d'un « système à trois composants », comportant un photosensibilisateur (PS) complexe de métaux de transition ou colorant organique, un catalyseur (Cat) complexe métallique ou nanoparticule et un donneur d'électrons sacrificiel (DS) présent en large excès dans le milieu réactionnel figure I.11. L'absorption de photons par le PS induit une cascade de transferts d'électrons entre les différents composants permettant d'aboutir à la réduction du catalyseur figure I.11. Ce dernier est alors en mesure de réagir avec l'eau (ou les protons) pour produire H₂ via un intermédiaire de type hydrure.

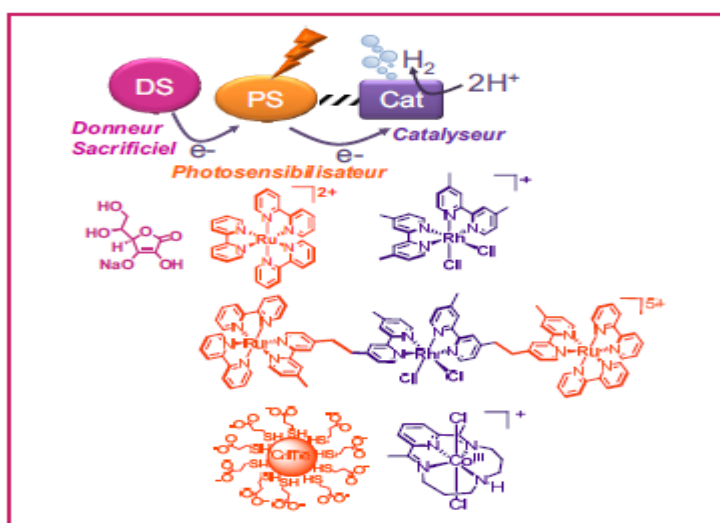


Figure I.11: Système photocatalytique à trois composants pour la production de H₂ [43].

6. État de l'art et travaux antérieurs

6.1 Études récentes sur la croissance des films minces de ZnO

Des études récentes sur la croissance de couches minces de ZnO ont exploré diverses techniques de dépôt, chacune présentant des avantages et des défis uniques. Ces recherches visent à comprendre les mécanismes de croissance, à optimiser les propriétés du film et à explorer les applications

potentielles. Parmi les méthodes les plus étudiées, on retrouve le dépôt laser pulsé (PLD), le dépôt par couche atomique (ALD), la pulvérisation par magnétron RF et le dépôt chimique en phase vapeur.

6.1.1 Techniques et mécanismes de croissance

- **Dépôt laser pulsé (PLD)** : Les films minces de ZnO obtenus par PLD présentent souvent un alignement préférentiel selon l'axe c, ce qui est particulièrement recherché dans les applications nécessitant des nanostructures orientées. La surface polaire est généralement dominante. Des calculs ab initio suggèrent que, pour minimiser leur énergie, ces couches minces adoptent une structure de type graphite, ce qui influence fortement le mécanisme de croissance [44].

- **Dépôt par couche atomique (ALD)** : L'ALD, notamment avec le suivi isotopique, a mis en évidence le rôle déterminant de l'oxygène moléculaire dans la formation cristallographique et la microstructure des films de ZnO. La présence d'O₂ durant le dépôt favorise la formation de radicaux éthylperoxy, qui facilitent l'incorporation d'oxygène et modifient les mécanismes de croissance [45].

- **Pulvérisation par magnétron RF** : Reconnue pour sa simplicité et sa capacité à produire des films homogènes sur divers substrats (y compris SiO₂), cette technique permet un bon contrôle des propriétés du film. Les paramètres comme la puissance RF, la pression et la température du substrat influencent directement la taille des grains et l'orientation des cristaux [46,47].

6.1.2. Propriétés structurelles et optiques

- **Orientation cristallographique** : Les films de ZnO présentent généralement une structure hexagonale de type wurtzite avec une orientation dominante selon les plans (002). Toutefois, certaines conditions de dépôt peuvent induire d'autres orientations, comme les plans (103), qui influencent les propriétés optiques du film [48].

- **Qualité optique** : Les propriétés optiques, telles que la transmittance et la largeur de la bande interdite, dépendent fortement des conditions de dépôt ainsi que des traitements post-dépôt comme le recuit. Par exemple, un recuit peut entraîner un décalage vers le rouge du bord d'absorption, traduisant une modification de la bande interdite [49].

6.1.3 Applications et défis

- **Dispositifs optoélectroniques** : Grâce à sa large bande interdite et à sa forte énergie de liaison excitonique, le ZnO est un candidat de choix pour les émetteurs UV et les photodétecteurs. De plus, la possibilité de contrôler le dopage, notamment pour obtenir une conductivité de type p via des éléments du groupe V, étend son champ d'application [43].

- **Cellules solaires** : Le ZnO est largement exploré comme couche tampon dans les cellules solaires, en raison de son alignement de bande favorable avec d'autres matériaux. Les conditions de dépôt affectent directement ses propriétés électriques et, par conséquent, l'efficacité globale des dispositifs photovoltaïques [48].

Malgré ces avancées, plusieurs défis persistent, notamment en ce qui concerne la reproductibilité des films de haute qualité et la compréhension fine des mécanismes de croissance. Le choix judicieux de la méthode de dépôt, ainsi que le contrôle précis des paramètres de procédé, sont cruciaux pour adapter les propriétés du ZnO à des applications spécifiques. Par ailleurs, l'intégration de ces films avec divers matériaux et substrats reste un axe de recherche prometteur pour l'amélioration des performances des dispositifs et l'exploration de nouvelles fonctionnalités.

6.2 Études récentes sur la croissance des films minces de ZnO

Le nombre de cycles de dépôt influence de manière significative l'épaisseur et la cristallinité des couches minces, comme le démontrent diverses études. La relation entre les cycles de dépôt et ces propriétés est complexe et varie en fonction du matériau et de la méthode de dépôt. En général, une augmentation du nombre de cycles conduit à des films plus épais et peut améliorer la cristallinité, bien que les effets spécifiques puissent différer selon les matériaux et les conditions utilisées.

6.2.1 Effet sur l'épaisseur

Dans le cas de films minces de ZnSe préparés par la méthode SILAR, Geethanjali et al. [50] ont montré que l'épaisseur augmentait avec le nombre de cycles, atteignant environ 400 nm après 40 à 60 cycles. Cette relation linéaire entre le nombre de cycles et l'épaisseur est également observée dans les procédés de dépôt par couche atomique (ALD), où le nombre de cycles est directement relié à l'épaisseur finale du film. Profijt et al. [51] ont rapporté que l'ajustement du nombre de cycles permettait de compenser les variations de conditions dans la chambre de dépôt pour garantir une épaisseur homogène sur divers substrats.

Cependant, cette croissance n'est pas toujours linéaire. Jing et al. [52] ont observé, pour des films d'alumine déposés par revêtement par immersion, un phénomène de croissance nulle après 20 cycles, en raison d'une dissolution du matériau en gel d'alumine, indiquant des limites dans certains procédés.

6.2.2 Effet sur la cristallinité

La cristallinité est également influencée par le nombre de cycles. Pour les films de ZnSe, une amélioration de la cristallinité a été notée avec une diminution de la microdéformation et de la densité de dislocations [50]. Tan et al. [53] ont montré que pour les films en poly(chloro-p-xylylène), l'augmentation de l'épaisseur et donc du nombre de cycles favorisait la cristallisation en raison de l'effet de confinement de surface.

6.2.3 Considérations supplémentaires

Des exceptions à ces tendances ont également été rapportées. Par exemple, pour les films de ferrite de bismuth (BFO), Liang et al. [54] ont observé que l'augmentation du nombre de couches augmentait la taille des grains sans affecter significativement la cristallinité. De même, Shi & O'Sullivan [55] ont noté que la cristallisation dans les films de Ni(P) dépendait de l'épaisseur, avec des variations dans l'énergie d'activation et l'exposant d'Avrami.

Ces résultats montrent que bien que l'augmentation du nombre de cycles tende généralement à accroître l'épaisseur et potentiellement améliorer la cristallinité, cette relation peut être non linéaire ou dépendre fortement du matériau et du procédé de dépôt. Une compréhension approfondie des mécanismes de croissance spécifiques reste donc essentielle pour l'optimisation des performances des films minces.

6.3 Influence de l'épaisseur et de la structure sur l'efficacité photocatalytique

L'influence de l'épaisseur et de la structure sur l'efficacité photocatalytique est un sujet complexe qui implique de comprendre comment ces paramètres affectent les propriétés physico-chimiques des matériaux, l'absorption lumineuse et la séparation des charges. L'épaisseur des films peut modifier la densité de défauts, la diffusion de la lumière et la mobilité des porteurs de charge, tandis que la structure, notamment la morphologie et la porosité, agit directement sur la surface active et la cinétique réactionnelle.

6.3.1 Influence de l'épaisseur sur l'efficacité photocatalytique

Films de ZnO : Plusieurs études ont mis en évidence l'existence d'une épaisseur optimale pour les films de ZnO, au-delà de laquelle les performances photocatalytiques peuvent stagner ou diminuer. Ibrahim et al. [56] ont montré que des films d'une épaisseur de 1200 nm présentaient une activité maximale grâce à une meilleure génération de porteurs de charge et une densité accrue de lacunes en oxygène. Yousra et al. [57] ont également observé que l'augmentation de l'épaisseur via la méthode SILAR améliorait l'efficacité photocatalytique, notamment par l'accroissement de la surface

spécifique et la réduction de la recombinaison des charges. Toutefois, Ravichandran et al. [58] ont souligné que dans certaines conditions, l'épaisseur n'a pas d'effet significatif, suggérant un rôle prépondérant de facteurs externes comme l'intensité lumineuse.

Films de MgZnO et de TiO₂ : Kuru [59] a rapporté que l'augmentation de l'épaisseur des films de MgZnO entraînait une croissance des cristallites, améliorant la photodégradation avec une constante de vitesse de $27,86 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ pour une épaisseur de 800 nm. Pour les films de TiO₂, Dundar et al. [60] ont identifié une plage optimale entre 170 et 230 nm, avec une efficacité maximale autour de 190 nm. De plus, Bento & Pillis [61] ont noté qu'une épaisseur accrue favorise une meilleure absorption de la lumière, renforçant l'activité photocatalytique.

Nanofeuilles de SnO et Bi₂WO₆ : Une réduction de l'épaisseur a eu des effets bénéfiques dans le cas de structures bidimensionnelles. Zhang et al. [62] ont mis en évidence que des feuilles de SnO plus fines favorisaient la séparation des charges et les propriétés redox. De même, Hu et al. [63] ont montré que pour les nanofeuilles de Bi₂WO₆, une moindre épaisseur permettait une meilleure pénétration de la lumière, augmentant ainsi l'utilisation photonique et l'efficacité de la dégradation.

6.3.2 Influence de la structure sur l'efficacité photocatalytique

Structures de nanotiges et de nanotubes : Les structures verticales et poreuses sont particulièrement efficaces. Dans le cas du ZnO, des réseaux de nanotiges permettent d'augmenter la surface active et de réduire les chemins de recombinaison des charges [57]. Concernant les nanotubes de TiO₂, Rusek et al. [64] ont rapporté que l'épaisseur et la porosité contribuaient à une meilleure activité photocatalytique, bien qu'une forte humidité ambiante puisse nuire à leurs performances.

Structures creuses à coques multiples (HOM) : Zhang et al. [65] ont étudié des structures HOM avec des coques minces successives, démontrant qu'elles favorisent la séparation des charges et maximisent la surface spécifique. Bien que des coques plus épaisses présentent une meilleure capacité de collecte de lumière, les structures plus fines permettent une meilleure réactivité globale.

6.3.3 Autres facteurs d'influence

L'efficacité photocatalytique ne dépend pas uniquement de l'épaisseur et de la morphologie. Le dopage, les conditions de dépôt, l'intensité lumineuse et les interactions avec l'environnement sont aussi déterminants. Ravichandran et al. [58] ont montré que l'incorporation d'argent dans des films de ZnO améliore significativement l'activité photocatalytique, en modifiant la structure électronique et en favorisant le piégeage des électrons. Par ailleurs, l'humidité relative a été identifiée comme un facteur limitant pour certaines structures poreuses, notamment les nanotubes de TiO₂ [64].

Ces résultats soulignent l'importance d'un équilibre soigneusement contrôlé entre l'épaisseur, la structure et les conditions d'utilisation pour concevoir des matériaux photocatalytiques performants. Une optimisation conjointe de ces paramètres est essentielle pour répondre aux exigences des applications environnementales ou énergétiques.

6.4 Analyse comparative des résultats expérimentaux issus de la littérature

L'analyse comparative des résultats expérimentaux est essentielle pour valider les méthodologies et affiner les modèles théoriques. Les études récentes mettent en évidence plusieurs aspects clés de cette démarche :

6.4.1 Conception et méthodologie expérimentales

Freckleton et Rees [66] ont souligné les défis liés à la conception d'expériences impliquant plusieurs espèces, en particulier lorsque les traitements ne sont pas répartis de manière aléatoire. Ils ont mis en évidence l'impact de la distribution phylogénétique sur la puissance statistique et les taux d'erreur, suggérant que de véritables modèles phylogénétiques des moindres carrés généralisés peuvent offrir de meilleures propriétés statistiques, bien qu'ils ne soient pas toujours faciles à appliquer.

Georgiev et Katsarova [67] ont comparé des équipements de base et des équipements spécialement conçus pour les tests de rugosité, démontrant que ces derniers, développés à l'aide de la CAO/FAO et de l'impression 3D, offrent des résultats plus précis et une plus grande facilité d'utilisation, soulignant ainsi l'importance de la conception des équipements pour la précision expérimentale.

6.4.2 Résultats analytiques et expérimentaux

Niroumand [68] a comparé les valeurs théoriques et expérimentales des plaques d'ancrage, soulignant le rôle de la recherche théorique dans la compréhension des résultats expérimentaux et l'orientation des futurs modèles expérimentaux.

6.4.3 Expériences en laboratoire et sur le terrain

Coppock et Green [69] ont examiné la correspondance entre les expériences en laboratoire et sur le terrain en sciences sociales, constatant une forte corrélation (ρ de Spearman = 0,73) mais mettant en garde contre les biais potentiels dans les comparaisons entre laboratoire et terrain. Ils préconisent des études systématiques sur l'hétérogénéité des effets des traitements afin d'améliorer la fiabilité de ces comparaisons.

6.4.4 Innovations technologiques et méthodologiques

Fan et al. [70] ont exploré différentes méthodes pour améliorer le transfert de chaleur dans les canaux, en comparant leurs caractéristiques thermiques et hydrauliques. Cette étude montre comment différentes méthodes d'intensification peuvent être évaluées afin de déterminer l'approche la plus efficace dans des conditions spécifiques.

Aman et al. [71] ont comparé les résultats de simulation et les résultats expérimentaux pour les performances RPL dans les réseaux IoT, mettant en évidence des variations importantes entre les environnements simulés et réels. Cela souligne la nécessité de l'expérimentation physique pour une évaluation précise des performances.

6.4.5 Méthodes statistiques et détection des valeurs aberrantes

Oliveira et al. [72] ont discuté de l'utilisation de méthodes statistiques multivariées pour la détection des valeurs aberrantes dans les résultats expérimentaux, en comparant la distance de Mahalanobis, l'analyse des clusters et l'analyse en composantes principales. Ils ont constaté que la distance de Mahalanobis est particulièrement efficace, ce qui démontre l'importance de sélectionner des outils statistiques appropriés pour l'analyse des données.

Bien que l'analyse comparative des résultats expérimentaux fournisse des informations précieuses, il est important de reconnaître les limites et les biais potentiels inhérents à de telles études. Des facteurs tels que le choix de l'équipement, la conception expérimentale et les méthodes statistiques peuvent influencer de manière significative les résultats. De plus, le contexte dans lequel les expériences sont menées, que ce soit dans des environnements de laboratoire contrôlés ou dans des environnements de terrain variables, peut affecter la généralisabilité des résultats. Par conséquent, les chercheurs doivent examiner attentivement ces aspects lorsqu'ils conçoivent des expériences et interprètent des analyses comparatives afin de garantir la validité et l'applicabilité de leurs résultats.

7. Conclusion

À travers cette revue bibliographique, nous avons mis en lumière l'importance de l'oxyde de zinc (ZnO) en tant que matériau multifonctionnel. Ses propriétés intrinsèques, telles que sa structure cristalline de type wurtzite, sa large bande interdite et sa forte transparence optique, le positionnent comme un candidat idéal pour des applications avancées dans l'optoélectronique, la photocatalyse et les capteurs. Les diverses techniques de dépôt, notamment le sol-gel, la pulvérisation cathodique, la méthode SILAR ou encore l'électrodéposition, permettent d'adapter les caractéristiques des films de ZnO selon les besoins spécifiques des applications. Il ressort également que les paramètres de dépôt tels que la concentration de la solution, le nombre de cycles ou la température de cristallisation ont

une influence significative sur l'épaisseur, la cristallinité et, par conséquent, sur les performances finales des films. Ces connaissances constituent une base essentielle pour orienter les choix expérimentaux dans les travaux futurs et optimiser les dispositifs intégrant du ZnO.

Référence :

- [1] DERBALI AMMAR, L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO), Mémoire de Magister, Université Mohammed Khaidar – Biskra, 2011, page (1-71).
- [2] BELKHALFA HAKI, Etude de l'effet du recuit à haute température sur les propriétés des couches minces de ZnO déposées par spray pyrolyse pour application photovoltaïque, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara- BOUMERDES, 2010, page (27-34).
- [3] Zouhair SOFIANI, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, Doctorat National, THÈSE DE DOCTORAT, Université d'Angers, Université d'Ibn Tofail, 2007, page (2-14).
- [4] Mouna IBN MAHRSI, Nanohybrides ZnO/Ag ou ZnO/ oxyde de cuivre pour applications photocatalytiques, Thèse de doctorat, l'UNIVERSITE DE LORRAINE ET DE L'UNIVERSITE DE CARTHAGE, 2024, page (1-192).
- [5] Monsieur KHARROUBI Bachir, Effet du dopage par le manganèse et le cobalt, sur les propriétés structurales et optiques des couches minces nanostructurées de ZnO préparées par spray pyrolyse ultrasonique, Thèse de Doctorat, Université d'Oran des Sciences et de la Technologie (USTO-MB) « Mohamed BOUDIAF », Faculté des sciences, 2014, page (7-8).
- [6] Melle. Tebeur Rezkallah, Étude des propriétés structurales et magnétiques de semi-conducteur ZnO dopé avec les métaux de transition, diplôme de Doctorat, Université Laarbi Tébéssi – Tébéssa, 2017, page (13-22).
- [7] Imen BENKOUIDER^{1,2}, Achour DAKHOUCHE³, Étude des propriétés des Couches minces à base de ZnO par voie électrochimique, Revue des Matériaux et Energies Renouvelable 3(2020) (37-43).
- [8] GAHMOUS Merzaka, 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, Université Mohamed Khider de Biskra, 2020, page (7-8).
- [9] Youssef JOUANE, Apport des couches interfaciales à base d'oxyde de Zinc déposé par pulvérisation dans les performances des cellules photovoltaïques organiques compatibles avec des substrats flexibles, Thèse de doctorat, École Doctorale Mathématiques, Sciences de l'Information et de l'Ingénieur, 2012, page (93).
- [10] Alexandre MA, Étude et optimisation d'un procédé plasma basse puissance pour le dépôt de ZnO dopé et non dopé à propriétés photovoltaïques à partir d'une solution aqueuse, THÈSE DE DOCTORAT, UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE, 2015, page (45).

- [11] Khadraoui Yousra , Dependence of Zinc Oxide (ZnO) Thin Films Properties Elaborated By SILAR on the Number of Cycles, , Thèse de master, Université Mohamed Khider de Biskra,2023, page (46-50).
- [12] Rabab BEKKARI, Etude de l'effet des paramètres de synthèse et de la nature du dopant sur l'orientation de la croissance et les propriétés physiques des films minces et des nanoparticules de ZnO, Université Mohammed V,2019, page (30).
- [13] G. Yergaliuly, B. Soltabayev, S. Kalybekkyzy, Z. Bakenov, A. Mentbayeva, Effect of thickness and reaction media on properties of ZnO thin films by SILAR, *Scientific Reports* 2022 12:1 12 (2022) 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-04782-2>.
- [14] W. Sukmawati Arsyad, M. Angga Anugerah, L. Aba, I. Usman, J. Fisika dan Aplikasinya, THE EFFECT OF VARIATION CONCENTRATION AND DEPOSITION PARAMETER TO THE OPTICAL CHARACTERISTICS AND THE CRYSTALLITE PROPERTIES OF ZINC OXIDE,*Spektra: Jurnal Fisika Dan Aplikasinya* 7 (2022) 39–50. <https://doi.org/10.21009/SPEKTRA.071.04>.
- [15] S. Iaiche, C. Boukaous, D. Alamarguy, A. Djelloul, D. Hamana, Effect of Solution Concentration on ZnO/ZnAl₂O₄ Nanocomposite Thin Films Formation Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis on Glass and Si(111) Substrates, *Journal of Nano Research* 63 (2020) 10–30. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/JNANOR.63.10>.
- [16] M. Khiari, M. Gilliot, M. Lejeune, F. Lazar, A. Hadjadj, Preparation of Very Thin Zinc Oxide Films by Liquid Deposition Process: Review of Key Processing Parameters, *Coatings* 2022, Vol. 12, Page 65 12 (2022) 65. <https://doi.org/10.3390/COATINGS12010065>.
- [17] D. Sciacqua, C. Pattyn, A. Jagodar, E. von Wahl, T. Lecas, T. Strunskus, E. Kovacevic, J. Berndt, Controlling the flux of reactive species: a case study on thin film deposition in an aniline/argon plasma, *Scientific Reports* 2020 10:1 10 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72634-y>.
- [18] F. V. Grigoriev, V.B. Sulimov, A. V. Tikhonravov, Atomistic Simulation of the Ion-Assisted Deposition of Silicon Dioxide Thin Films, *Nanomaterials* 2022, Vol. 12, Page 3242 12 (2022) 3242. <https://doi.org/10.3390/NANO12183242>.
- [19] K. Arts, H. Thepass, M.A. Verheijen, R.L. Puurunen, W.M.M. Kessels, H.C.M. Knoop, Impact of ions on film conformality and crystallinity during plasma-assisted atomic layer deposition of TiO₂, *Chemistry of Materials* 33 (2021) 5002–5009. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.1C00781/ASSET/IMAGES/LARGE/CM1C00781_0008.JPEG.
- [20] K.T. Kang, B. Zhang, Y. Sharma, B. Paudel, H. Wang, P. Dowden, A. Chen, Substrate oxygen sponge effect: A parameter for epitaxial manganite thin film growth, *Appl Phys Lett* 117 (2020). https://doi.org/10.1063/5.0020426/14539730/151601_1_ACCEPTED_MANUSCRIPT.PDF.

- [21] K.A. Musiliyu, E.D. Ogunmola, A.A. Ajayi, O.W. Abodunrin, Effect of concentration on the properties of nitrogen-doped zinc oxide thin films grown by electrodeposition, *Mater Renew Sustain Energy* 12 (2023) 23–29. <https://doi.org/10.1007/S40243-022-00225-0/TABLES/2>.
- [22] D. Elizabeth, J. Alberto, Synthesis and characterization of Zinc Oxide thin films deposited by Spray Pyrolysis technique for possible applications in solar cells, *Article Journal Renewable Energy* December 6 (2022) 17–25. <https://doi.org/10.35429/JRE.2022.17.6.8.14>.
- [23] G. Yergaliuly, B. Soltabayev, S. Kalybekkyzy, Z. Bakenov, A. Mentbayeva, Effect of thickness and reaction media on properties of ZnO thin films by SILAR, *Scientific Reports* 2022 12:1 12 (2022) 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-04782-2>.
- [24] Q. Sun, B. Li, X. Huang, Z. Han, D. Zhong, Y. Zhao, A process study of high-quality Zn(O,S) thin-film fabrication for thin-film solar cells, *Clean Energy* 7 (2023) 283–292. <https://doi.org/10.1093/CE/ZKAC069>.
- [25] A. Santhamoorthy, P. Srinivasan, A. Krishnakumar, J.B.B. Rayappan, K.J. Babu, SILAR-deposited nanostructured ZnO thin films: effect of deposition cycles on surface properties, *Bulletin of Materials Science* 44 (2021) 1–8. <https://doi.org/10.1007/S12034-021-02465-8/METRICS>.
- [26] N.T. Abood, P. Sable, J. Yassen, G. Dharne, The effect of deposition cycles on structural, morphological, optical and gas detection properties of Mg doped ZnO thin films, *J Phys Conf Ser* 2426 (2023) 012035. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2426/1/012035>.
- [27] M.Z. Toe, S.Y. Pung, K.A.B. Yaacob, S.S. Han, Effect of Dip-Coating Cycles on the Structural and Performance of ZnO Thin Film-based DSSC, *Arab J Sci Eng* 46 (2021) 6741–6751. <https://doi.org/10.1007/S13369-021-05418-9/METRICS>.
- [28] M. Manoua, T. Jannane, N. Fazouan, M. Mabrouki, A. Almaggoussi, N.T. Kamoun, A. Liba, Sol-gel SZO/p-Si heterojunction solar cell elaboration and physical study, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 31 (2020) 20485–20494. <https://doi.org/10.1007/S10854-020-04567-1/METRICS>.
- [29] S.S. Shenouda, M. Saif, E. Baradács, B. Parditka, T. Fodor, Z. Erdélyi, Optimization of the structural and optical properties of ALD grown ZnO thin films for photocatalytic applications: thickness dependence, *Phys Scr* 98 (2022) 015826. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ACA93F>.
- [30] A. Anjum, R. Ahmed, Z.A. Umar, S. Azzam, T. Hussain, M.N. Sarwar, M.A. Baig, Structure and defects-related optical properties of highly (002)-oriented zinc oxide thin films, *Physica B Condens Matter* 644 (2022) 414195. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSB.2022.414195>.
- [31] N. El, B. Mohammed, S. El Badri, M. Dirar, A. Alla, A. Elazeem, M. Ali, N. El Badri, M. Saeed, E. Badri, *Scholars Journal of Physics, Mathematics and Statistics* Characterization of ZnO Thin-Films Structure Using X-Ray Powder Diffraction Measurements for Solar Cells Fabrication, (2020). <https://doi.org/10.36347/sjpms.2020.v07i05.001>.

- [32] A. Abdel-Galil, M.S.A. Hussien, M.R. Balboul, Optimal thickness and annealing temperature for enhancement of structural, optical, and photocatalytic properties of ZnO thin films, *Journal of the Australian Ceramic Society* 58 (2022) 1667–1683. <https://doi.org/10.1007/S41779-022-00802-6/FIGURES/14>.
- [33] H. Chi, V. Doan Thanh Truong, T. Thanh Truc Nguyen, T. Lan Vo, H. Trung Huynh, T. Kim Hang Pham, Effects of Growth Temperature on Morphological and Structural Properties of ZnO Films, *Journal of Technical Education Science* 17 (2022) 39–44. <https://doi.org/10.54644/JTE.72A.2022.1238>.
- [34] S. Vyas, 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 (2020) 202–218.
- [35] BOURAHLA Amina, KACI Lilia, Elaboration d'une hétérojonction ZnO/CeO₂ Application en photocatalyse, MEMOIRE DE MASTER, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI, TIZI OUZOU, 2022, page 10.
- [36] ABBAZI Soundous et KAHLOUL Fouzia, Elaboration et caractérisation des nanostructures de ZnO sur FTO par voie électrochimique, Mémoire MASTER ACADEMIQUE, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA, 2023, page (10-11).
- [37] Mouna IBN MAHRSI, Nanohybrides ZnO/Ag ou ZnO/ oxyde de cuivre pour applications photocatalytiques, Thèse de doctorat, l'UNIVERSITE DE LORRAINE ET DE L'UNIVERSITE DE CARTHAGE, 2024, page 41.
- [38] Tayeb BROURI, Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2011, page 14.
- [39] Hind EL MASAOUDI, Le Phosphate d'argent (Ag₃PO₄), sous forme de poudre et couches minces en tant que photocatalyseur solaire : Élaboration, caractérisation et test photocatalytique, THÈSE En vue de l'obtention du : DOCTORAT, Université Mohammed V, 2021, page (33-34).
- [40] Fouad BOULIFA, Ismail BOUSEBSI, Traitement des eaux polluées par une membrane photocatalytique suit une distillation solaire, Mémoire de Master, UNIVERCITE KASDI MERBAH OUARGLA, 2022, page 27.
- [41] R. Taourati, M. Khaddor, J. Brigui, Influence du solvant sur l'activité photo-catalytique des nanoparticules de ZnO (Influence of solvent on the photocatalytic activity of ZnO nanoparticle, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2) (2016) (450-455).
- [42] : HAMMOUCHE, Charaf eddine Encadreur, Traitement des eaux usées de la STEP d'Aïn Taghrouit par un procédé d'oxydation avancée, Mémoire PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj, 2021, page (20-21).

- [43] M.-N. Collomb, J. Fortage, Photoélectrochimie, photocatalyse et énergie, *L'Actualité Chimique*, 400-401 (2015) 22–23. <https://www.lactualitechimique.org/photoelectrochimie-photocatalyse-et-energie>.
- [44] F. Claeysens, C.L. Freeman, N.L. Allan, Y. Sun, M.N.R. Ashfold, J.H. Harding, Growth of ZnO thin films—experiment and theory, *J Mater Chem* 15 (2005) 139–148. <https://doi.org/10.1039/B414111C>.
- [45] T. Nguyen, N. Valle, J. Guillot, J. Bour, N. Adjeroud, Y. Fleming, M. Guennou, J.N. Audinot, B. El Adib, R. Joly, D. Arl, G. Frache, J. Polesel-Maris, Elucidating the growth mechanism of ZnO films by atomic layer deposition with oxygen gas via isotopic tracking, *J Mater Chem C Mater* 9 (2021) 4307–4315. <https://doi.org/10.1039/D0TC05439A>.
- [46] K.S. Kim, H.W. Kim, N.H. Kim, Growth of ZnO thin film on SiO₂ substrates by the RF magnetron sputtering method, *J Mater Sci Lett* 22 (2003) 1155–1156. <https://doi.org/10.1023/A:1025131212403/METRICS>.
- [47] M.D.J. Ooi, A.A. Aziz, M.J. Abdullah, Recent development in the growth of ZnO nanoparticles thin film by magnetron sputtering, *IEEE International Conference on Semiconductor Electronics, Proceedings, ICSE (2008)* 514–518. <https://doi.org/10.1109/SMELEC.2008.4770377>.
- [48] S.K. C., R.R. Trujillo, P.K. Nair, M.T.S. Nair, Room temperature deposition of zinc oxide thin films by rf-magnetron sputtering for application in solar cells, *Https://Doi.Org/10.1117/12.2238434* 9936 (2016) 46–51. <https://doi.org/10.1117/12.2238434>.
- [49] A. Sales Amalraj, A.P. Dharani, J. Joseph Prince, V. Sivakumar, G. Senguttuvan, Studies on vertically grown and annealed ZnO nanorods synthesized through aqueous solution process, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 26 (2015) 4257–4264. <https://doi.org/10.1007/S10854-015-2976-5/METRICS>.
- [50] P.M. Geethanjali, K. Deepa, T.L. Remadevi, Effect of number of cycles on SILAR deposited ZnSe thin films, *AIP Conf Proc* 2352 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0052381/599349>.
- [51] H.B. Profijt, S.E. Potts, M.C.M. van de Sanden, W.M.M. Kessels, Thickness compensation by modulation of number of deposition cycles as a function of chamber accumulation for wafer to wafer film thickness matching, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 29 (2017). <https://doi.org/10.1116/1.3609974>.
- [52] C. Jing, X. Zhao, Y. Zhang, Elimination of a zero-growth in thickness of Al₂O₃ protective film deposited by cycles of dip-coating method, *J Solgel Sci Technol* 42 (2007) 151–156. <https://doi.org/10.1007/S10971-007-1533-Y/METRICS>.
- [53] K. Tan, H. Zhang, M. Wen, Z. Du, Effects of the film thickness on the morphology, structure, and crystal orientation behavior of poly(chloro-p-xylylene) films, *J Appl Polym Sci* 132 (2015). <https://doi.org/10.1002/APP.41394>.

- [54] Y.-C. Liang, Y.-C.L.-C. Growth, C. Of, H.O. Bifeo, T. Films, Y.-H. Lee, C.-S. Liang, J.-M. Wu, T. Ge, H. Wei, Y. Wu, E.B. Agustina, Y. Iriani, D.K. Sandi, R. Suryana, Influence of film thickness on microstructure and optical properties of Bismuth Ferrite (BFO) for photovoltaic application, *J Phys Conf Ser* 2190 (2022) 012040. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2190/1/012040>.
- [55] L.T. Shi, E.J.M. O'Sullivan, Thickness effect on the crystallization kinetics of electrolessly-deposited Ni(P) thin films, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 321 (1994) 319–324. <https://doi.org/10.1557/PROC-321-319/METRICS>.
- [56] A.S. Ibrahim, K. V. Alex, M.B. Latha, K. Kamakshi, S. Sathish, J.P.B. Silva, K.C. Sekhar, Effect of the thickness on the photocatalytic and the photocurrent properties of ZnO films deposited by spray pyrolysis, *Discover Materials* 2 (2022) 1–11. <https://doi.org/10.1007/S43939-022-00031-5/TABLES/4>.
- [57] K. Yousra, E. Guettaf Temam, R. Saâd, H. Barkat, Effect of film thickness on the electrical and the photocatalytic properties of ZnO nanorods grown by SILAR technique, *Phys Scr* 98 (2023) 125-954. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/AD0AE7>.
- [58] K. Ravichandran, E. Sindhuja, R. Uma, T. Arun, Photocatalytic efficacy of ZnO films – light intensity and thickness effects, *Surface Engineering* 33 (2017) 512–520. <https://doi.org/10.1080/02670844.2016.1270797>.
- [59] M. Kuru, The Effect of Thickness on Photocatalytic Performance in MgZnO Thin Films, *Sakarya University Journal of Science* 24 (2020) 586–595. <https://doi.org/10.16984/SAUFENBILDER.645104>.
- [60] I. Dundar, A. Mere, V. Mikli, M. Krunks, I.O. Acik, Thickness Effect on Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Films Fabricated by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Catalysts* 2020, Vol. 10, Page 1058 10 (2020) 1058. <https://doi.org/10.3390/CATAL10091058>.
- [61] R.T. Bento, M.F. Pillis, R.T. Bento, M.F. Pillis, Titanium Dioxide Films for Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Dye, *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment* (2018). <https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.75528>.
- [62] R. Zhang, J. Kuang, Q. Lu, Q. Wang, P. Sun, W. Liu, S. Yin, W. Cao, Tunable thickness and band structure of SnO sheets for improved photocatalytic activity, *CrystEngComm* 22 (2020) 2219–2226. <https://doi.org/10.1039/C9CE01969C>.
- [63] T. Hu, H. Li, R. Zhang, N. Du, W. Hou, Thickness-determined photocatalytic performance of bismuth tungstate nanosheets, *RSC Adv* 6 (2016) 31744–31750. <https://doi.org/10.1039/C6RA03268K>.
- [64] J. Rusek, A. Karafiátová, M. Baudys, J. Krýsa, Photocatalytic removal of VOCs on TiO₂ nanotube layers. Effect of layer thickness and humidity, *J Photochem Photobiol A Chem* 454 (2024) 115747. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2024.115747>.

- [65] X. Zhang, Y. He, Y. Wei, R. Yu, Carving the shell thickness of tungsten trioxide hollow multi-shelled structures for enhanced photocatalytic performance, *Mater Chem Front* 5 (2021) 8010–8017. <https://doi.org/10.1039/D1QM01124C>.
- [66] R.P. Freckleton, M. Rees, C.P. Robert Freckleton, Comparative analysis of experimental data, *Methods Ecol Evol* 10 (2019) 1308–1321. <https://doi.org/10.1111/2041-210X.13164>.
- [67] K. Georgiev, P. Katsarova, COMPARATIVE ANALYSIS OF THE RESULTS OF AN EXPERIMENTAL STUDY WITH BASIC EQUIPMENT AND A SPECIALLY MADE ONE TO THE INSIDE ISR - CO₂ ROUGHNESS TESTER, ENVIRONMENT. TECHNOLOGY. RESOURCES. Proceedings of the International Scientific and Practical Conference 3 (2024) 58–64. <https://doi.org/10.17770/ETR2024VOL3.8106>.
- [68] H. Niroumand, Comparison Between Existing Theories and Experimental Works, Irregular Shape Anchor in Cohesionless Soils (2017) 59–64. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809550-8.00005-8>.
- [69] A. Coppock, D.P. Green, Assessing the Correspondence between Experimental Results Obtained in the Lab and Field: A Review of Recent Social Science Research*, *Political Sci Res Methods* 3 (2015) 113–131. <https://doi.org/10.1017/PSRM.2014.10>.
- [70] K. Fan, X. Wang, Z. He -, M. Jain, D. Solomon, M.S. Frantsuzov, M.A. Ilchenko, A.P. Koroleva, Experimental comparative research of convective heat transfer enhancement in channels, *J Phys Conf Ser* 1675 (2020) 012-021. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1675/1/012021>.
- [71] M.S. Aman, K. Yelamarthi, A. Abdelgawad, A comparative analysis of simulation and experimental results on RPL performance, 2017 IEEE 8th Annual Ubiquitous Computing, Electronics and Mobile Communication Conference, UEMCON 2017 2018-January (2017) 483–487. <https://doi.org/10.1109/UEMCON.2017.824-8996>.
- [72] P.M.S. Oliveira, C.S. Munita, R. Hazenfratz, Comparative study between three methods of outlying detection on experimental results, *J Radioanal Nucl Chem* 283 (2010) 433–437. <https://doi.org/10.1007/S10967-009-0382-2/METRICS>.

**CHAPITRE II : LES
TECHNIQUES
EXPÉRIMENTALES**

1. Introduction

Dans le cadre de ce travail, l'élaboration de couches minces à base d'oxyde de zinc (ZnO) a été réalisée par la méthode chimique SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Réaction), connue pour sa simplicité, son faible coût et sa capacité à produire des films homogènes à température ambiante. Ce chapitre vise à détailler les différentes étapes de cette élaboration, depuis la préparation des solutions et des substrats jusqu'à la déposition proprement dite des films minces. La méthode utilisée est complétée par une approche expérimentale rigoureuse, incluant l'utilisation de la technique de dip-coating, pour assurer une répartition uniforme du matériau sur le substrat. En outre, les couches minces obtenues ont été soumises à un traitement thermique afin de stabiliser leur structure. Par la suite, une série de techniques de caractérisation a été employée pour évaluer les propriétés structurales, optiques et photocatalytiques des films élaborés, dans le but d'étudier leur performance et leur aptitude à des applications environnementales, notamment la dégradation du bleu de méthylène.

2. La méthode utilisée

La technique 'Successive Ionic Layer Adsorption and Réaction' ou –Successive Adsorption Ionique des Couches et Réaction– (SILAR) est une technique chimique utilisée pour la déposition des couches minces. Cette technique qui a été inventé pour la première fois par Y.K Nicolau en 1985 [1].

cations (exemple : Cu^{+2} , Ag^+ , Zn^{+2} ...), rincé, puis immergé dans une solution contenant les anions (O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} ...), et rincé une deuxième fois . Ce cycle nous donne théoriquement une monocouche, on répète ce cycle plusieurs fois afin d'atteindre l'épaisseur du film d Dans ce processus, le substrat est immergé premièrement dans une solution contenant des ésiée [2].



Figure II.1: Appareil de SILAR

2.1 Avantages de la méthode 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 d'équipement très sophistiqué (peu coûteux),
- Contrairement à la méthode de dépôt en phase vapeur fermée, SILAR ne nécessite pas de cibles ou de substrats de haute qualité, ni de vide à aucune étape ,
- L'ensemble du processus est réalisé à température ambiante et à pression ambiante ,
- Il n'existe pratiquement aucune restriction quant au matériau du substrat ou aux dimensions, et toute surface insoluble à laquelle la solution a libre accès constitue un substrat approprié pour le dépôt ,
- Il offre un moyen extrêmement simple de doper un film avec pratiquement n'importe quel élément dans n'importe quelle proportion en l'ajoutant simplement sous une forme ou une autre de la solution cationique [3].

3. Préparation de la solution

3.1 Produits chimiques utilisés

Pour la préparation de la solution on a utilisé les produits suivants :

- Acétate de Zinc ($ZnC_4H_6O_4(2H_2O)$),
- Ammoniac 25%(NH_3),
- Acétone(C_3H_6O),
- l'eau distillée .

3.2 Etapes de la préparation de la solution

Afin de préparer une solution de concentration 0.3 mole par litre, on pèse une masse de 2.7522 grammes d'acétate de zinc que l'on place dans 50 ml d'eau distillée chaude à une température de 50 °C. Ensuite, on ajoute des gouttes d'ammoniac sous agitation magnétique jusqu'à atteindre un pH de 11 pour obtenir une solution transparente. Après cela, on la laisse atteindre une température de 60 °C sous agitation magnétique pour obtenir une solution homogène et transparente.



Figure II.2: Les étapes de la préparation de la solution.

3.3 Substrat utilisé

Les substrats sont des lames de verre ordinaire de surface carrée 25.4×76.2 mm et d'épaisseur égale à 1mm [4].



Figure II.3: La boîte de substrat.

3.3.1 Nettoyage des substrats

Pour obtenir une bonne adhérence des dépôts de ZnO, il faut bien nettoyer les substrats pour éliminer toute trace et vérifier la surface même si elle ne présente aucune rayure. Cette étape est considérée comme la plus importante. Le nettoyage des substrats est le suivant :

- Nettoyez-les avec de l'eau distillée ,
- Nettoyé avec acétone ,
- Sécher les substrats avec un dessiccateur et du papier absorbant.

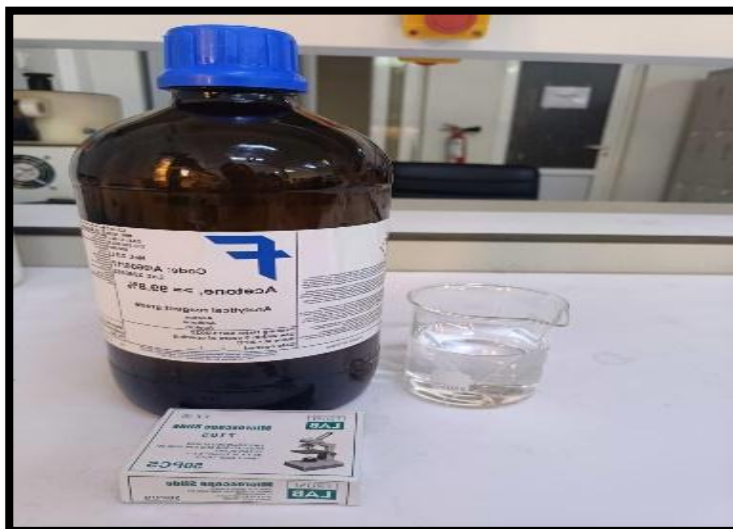


Figure II.4: Le substrat en l'acide acétique dilué.

4. Appareil utilisé (Dip-coating)

La méthode du Dip-coating a été utilisée. Appareil pour appliquer des couches minces sur un substrat plat. Le substrat à revêtir est immergé dans une cuve contenant la solution de revêtement, puis étiré à une vitesse déterminée pour obtenir un revêtement uniforme. Où cet appareil se distingue par la présence d'un radiateur infrarouge à l'intérieur qui l'aide à sécher uniformément le substrat, car il est également possible de contrôler le degré de chauffage, la vitesse d'expansion et la durée de trempage [5].

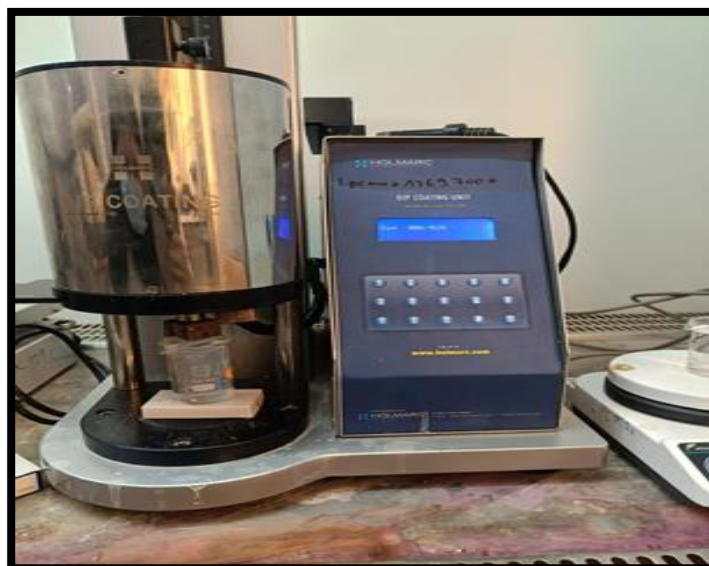


Figure II.5: Dispositif expérimental de dépôt Dip-Coating model HO-TH-O₂B.

5. Préparation des couches minces

5.1 Dépôt des couches minces

Le dépôt s'effectue immédiatement après la préparation des substrats et des solutions, par dépôt de fines couches d'oxyde de zinc selon la méthode SILAR à l'aide d'un dispositif d'enduction profonde. Cela se fait en plongeant le substrat dans la solution préparée pendant 30 secondes, puis en le trempant dans de l'eau distillée chaude à 60 °C, et le processus est répété :

- 13 fois lors de la première expérience,
- 30 fois dans la deuxième expérience,
- 47 fois dans la troisième expérience.

Ces expériences sont réalisées avec la même solution et dans les mêmes conditions. On obtient ensuite une couche d'une certaine épaisseur, et enfin les substrats sont séchés dans un four électronique à une température de 400°C pendant 1h et 30 min Figure II.6.



Figure II.6: Un four électronique du traitement thermique sur les couches minces

6. La Photocatalyse

Après la préparation du bleu de méthylène dans 1000 ml d'eau distillée. On prépare 16 seringues et on prélève 2 ml du mélange, puis on remplit trois béchers de 100 ml avec ce mélange et on les met dans un endroit fermé pendant 30 minutes, puis on les sort et on met dans chaque bécher un substrat enduit de ZnO pour les différents substrats que l'on a obtenu précédemment (13.30.47). On les met devant le soleil en remuant et on prend 2 ml toutes les heures ($t=0$ à $t=4$).

L'équation suivante est le calcul du rendement d'absorption du bleu de méthylène par les couches minces d'oxyde de zinc après sa dégradation sous irradiation solaire :

$$\gamma = \frac{A - A_t}{A_t} \times 100 \quad (07)$$

γ : Rendement d'absorption du BM ,

A : L'absorbance de bleu méthylène ,

A_t : L'absorbance de BM (t =0 à t=4).



Figure II.7: Les seringues utilisées.



Figure II.8: Etude photocatalytique d'une solution de bleu de méthylène.

7. Caractérisation des couches minces

Dans ce travail, nous utilisons quelques techniques de distinction structurale, morphologique et visuelle.

La caractérisation des couches minces repose sur les méthodes suivantes :

7.1 Mesures d'épaisseur

En utilisant la méthode du poids, l'épaisseur des couches minces est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$e = \frac{m}{\rho \cdot a} \quad (08)$$

e : Epaisseur des couches minces (nm) ,

m : Masse des couches minces (g) ,

ρ : Masse volumique d'une couche mince ,

a : Surface des couches minces (cm²) .

7.2 Caractérisation structurale

La diffraction des rayons X est l'outil le plus utilisé pour l'analyse structurale des couches minces. Elle peut être utilisée pour caractériser le degré d'organisation et les phases présentes dans le matériau en couches minces, en massifs ou en poudre [6].

7.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

On utilise un faisceau incident de raie K α du cuivre ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) obtenue par un monochromateur germanium. La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée concomitamment par W.L. Bragg et G. Wulff : on l'appelle la relation de Wulff-Bragg. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (hkl) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ .dit angle de Bragg [7].

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$$2 \cdot dh \ kl \sin \theta = n \lambda \quad (09)$$

Où

dhkl : la distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l) exprimé en (Å)

θ : l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à les plans (hkl) exprimé en degrés.

λ : la longueur d'onde des photons X exprimé en (Å) [8].

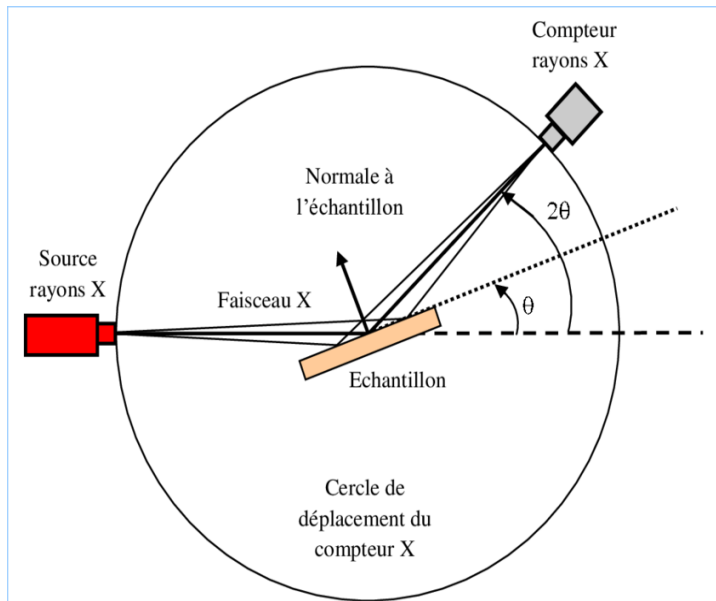


Figure II.9: Configuration Bragg-Brentano [9].

7.2.1.1 Taille des cristallites

Et un autre paramètre qui peut être déterminé à l'aide des spectres de diffractions ; cela en mesurant la largeur à mi plus intenses, alors on peut estimer la taille moyenne « D » des cristallites par la formule de Scherrer qui s'écrit:

$$\text{Où : } D = 0.9\lambda \beta \cdot \cos\theta h k l \quad (10)$$

D : Taille des grains en Å ou en nm ,

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayon X ,

θ : Angle de diffraction ,

B : Largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses en radian .

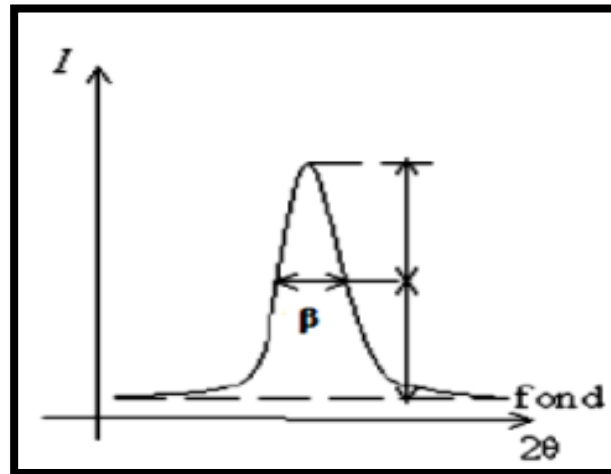


Figure II.10: La définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X [5].

7.3 Caractérisation optique

Cette méthode est une technique de caractérisation optique. Elle nous fournit plusieurs paramètres importants des films étudiés, généralement dans le domaine de la spectroscopie il existe des intervalles de longueurs d'ondes dans lesquels les mesures sont effectuées. Le principe de fonctionnement est représenté sur la Figure II.11 en exploitant les courbes obtenues Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le largeur de bande interdite et l'indice de réfraction [10].

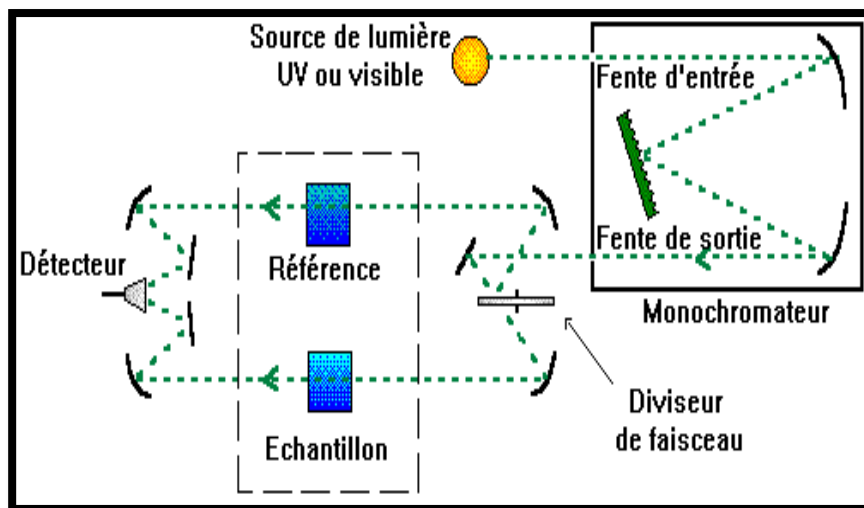


Figure II.11: Représentation schématique du spectrophotomètre [11].

7.3.1 Spectres de transmittance

Le coefficient de transmission, ou transmittance T , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente. Pour avoir les courbes de transmittance, nos couches de ZnO, ont été déposées sur les substrats en verre. Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral étudié. Un substrat vierge dans le faisceau de référence du spectrophotomètre, a été utilisé. Pour le tracé des spectres, un ordinateur connecté à cet appareil reproduit les spectres représentant la transmittance, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident [12].

Si l'on considère un matériau homogène, d'épaisseur d , sous incidence normale, la quantité de lumière transmise ou transmittance T , exprimée en %, est définie par [3] :

$$T = \left(\frac{I}{I_0} \right) \times 100 \quad (11)$$

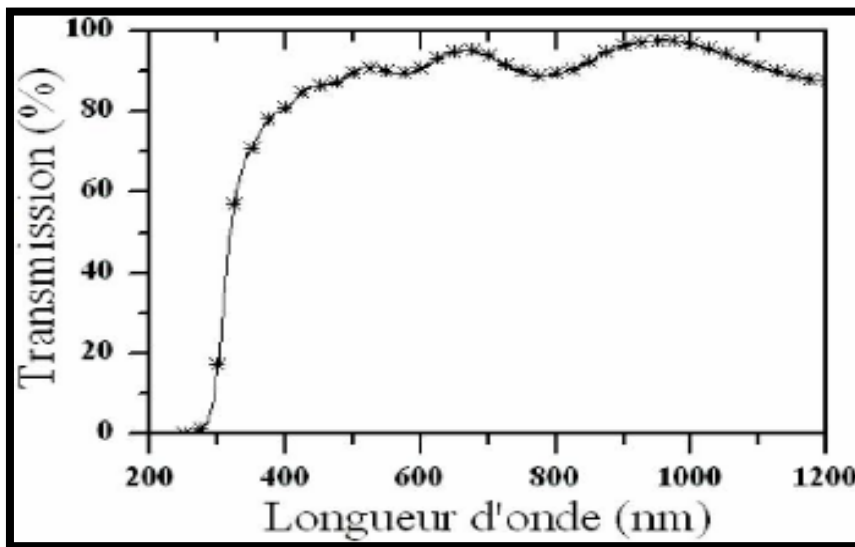


Figure II.12: Spectre de transmission optique d'une couche d'oxyde de zinc déposée sur du verre [13].

7.3.1.1 Détermination de l'énergie de gap (E_g)

On pourra aussi extrapoler des spectres mesurés l'énergie de gap (E_g) du matériau étudié par l'intermédiaire de la relation de Tauc selon l'équation suivante :

$$(\alpha h\nu)^2 = C (h\nu - E_g) \quad (12)$$

C représente une constante (en eV.cm^{-2}), h la constante de Planck (en eV.s) et la fréquence (en Hz) associée à la longueur d'onde considérée. La valeur de (E_g) correspond à l'intersection du

prolongeant de la partie linéaire du tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon avec à l'axe des abscisses [14].

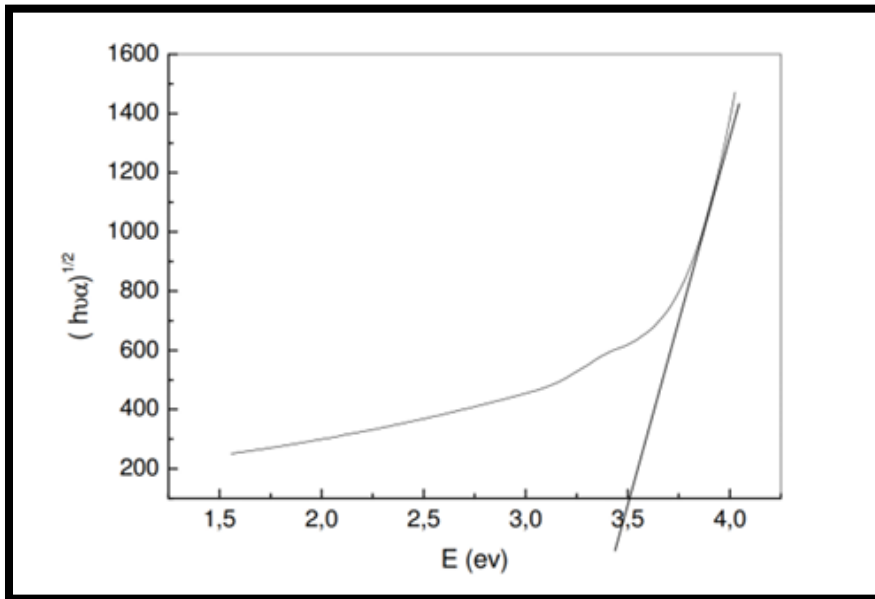


Figure II.13: Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO [15].

8. Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter de manière détaillée les aspects expérimentaux liés à la préparation et à la caractérisation des couches minces de ZnO. L'utilisation de la méthode SILAR s'est avérée adaptée à l'élaboration de films minces avec des propriétés contrôlables via le nombre de cycles de dépôt. La procédure rigoureuse de nettoyage des substrats, le contrôle des paramètres de dépôt, ainsi que le traitement thermique post-dépôt ont permis d'obtenir des films homogènes et bien adhérents. Les différentes techniques de caractérisation employées – telles que la diffraction des rayons X pour l'analyse structurale, la spectroscopie UV-Visible pour les propriétés optiques, et l'étude photocatalytique via la dégradation du bleu de méthylène – ont fourni des informations essentielles sur la qualité et les performances des couches obtenues. Ces résultats constituent une base solide pour l'optimisation future des conditions de dépôt, en vue d'améliorer davantage les propriétés fonctionnelles des films de ZnO.

Référence :

- [1] Abdelkader Abderrahmane 1 , Messaoud Kermiche 2, Samah Adjmi 3 et Chewki Zegadi 4, Réalisation d'un appareil de SILAR pour la déposition des nano couches des matériaux chalcogénures pour les cellules solaires, DOI: <https://doi.org/10.54966/jreen.v19i4.595>, Vol. 19 N°4 (2016) (567 – 574).
- [2] A. Djelloul, M. Adnane, Y. Lerbah, T. Sahraoui, S. Hamzaoui ,Élaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc (ZnS) Préparés par la Technique SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction), <http://www.univ-usto.dz/AJRT/>, A.J.R.T Volume 1 (N° 0) (2016) 1-9, p2.
- [3] Khadraoui Yousra, Dependence of Zinc Oxide (ZnO) Thin Films Properties Elaborated By SILAR on the Number of Cycles, MASTER MEMORY, Mohamed Khider University of Biskra, 2022\2023, page(48-49).
- [4] AICHA LOUESFANE, Etude des propriétés optiques et photocatalytique des couches minces à base de TiO₂ élaborées par vois sol -gel (dip-coating), MÉMOIRE DE MASTER, Université Mohamed Khider de Biskra, 2021, page 24.
- [5] BEN KAHLACHOUROUK SOUNDOUS ET BOUZIDI AYA, L'étude des propriétés des couche mince CuO/Co₃O₄ élaborées par la méthode solgel (Dip coating), MÉMOIRE DE MASTER, Université Mohamed Khider de Biskra ,2023, page20.
- [6] KHEDIRI Farid, Etude expérimental des propriétés physiques des couches minces de ZnO, Thèse de DOCTORAT, Université Larbi Tebessi ,2022, page47.
- [7] Hamdat Selsabil, Elaboration et caractérisation de couche mince de ZnO par la méthode dip coating, Mémoire de MASTER ACADEMIQUE, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA, 2015, page19.
- [8] Benedetto Youcef, L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique, Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, 2012, 2013, page34.
- [9] Brahim TLILI, Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés, Doctorat ParisTech, École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur, 2010, page32.
- [10] CHERGUI our el Houda & KEBAILI Zakia, Synthèse et Caractérisation des Couches Minces de ZnO Dopees, mémoire de master, Université Larbi Tebessi ,2018, page24.
- [11] DERBALI AMMAR, L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO), MÉMOIRE Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en physique, Université Mohammed Khaider – Biskra –, ,2011, page35.
- [12] Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/Representation-schematique-du-spectrophotometre_fig16_312213665 [accessed 12 Apr 2025].
- [13] Adel TAABOUCHE, Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser, Magister en sciences des matériaux , Université Mentouri Constantine Algérie, 2010.

[14] BENSEGHIER SID-AHMED, Elaboration et caractérisation des Couches minces de ZnO non dopé et ZnO dopé Aluminium obtenues par spray- pyrolyse technique . (OTC) application, Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master , Centre Universitaire Belhadj Bouchaib d' Ain-Temouchent, 2019,page37.

[15] Lbab Laila Bacha Ikram, L'effet de la température de recuit sur les propriétés des couches minces ZnO :Sn élaboré par spray ultrasonique, MÉMOIRE DE MASTER, Université Mohamed Khider de Biskra, 2021,page31.

CHAPITRE III :
RÉSULTATS ET
DISCUSSIONS

1. Introduction

Les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés multifonctionnelles et de leurs applications potentielles dans des domaines variés tels que l'optoélectronique, les cellules photovoltaïques et la dépollution environnementale. Parmi leurs caractéristiques les plus remarquables figurent leur large bande interdite, leur forte transparence dans le domaine visible et leur activité photocatalytique efficace sous irradiation solaire. Ces propriétés peuvent être modulées en contrôlant les paramètres de dépôt, notamment le nombre de cycles dans le procédé d'adsorption et de réaction successive d'ions (SILAR).

Ce chapitre se propose d'étudier l'influence du nombre de cycles de dépôt (13, 30 et 47) sur les propriétés optiques et photocatalytiques des couches minces de ZnO. À travers l'analyse de la bande interdite optique et du comportement de photodégradation du bleu de méthylène sous rayonnement solaire, l'objectif est d'établir une corrélation entre les caractéristiques structurales des films et leurs performances fonctionnelles. Les résultats obtenus permettent ainsi d'optimiser les conditions de dépôt par SILAR en vue d'applications environnementales et optoélectroniques.

2. L'épaisseur

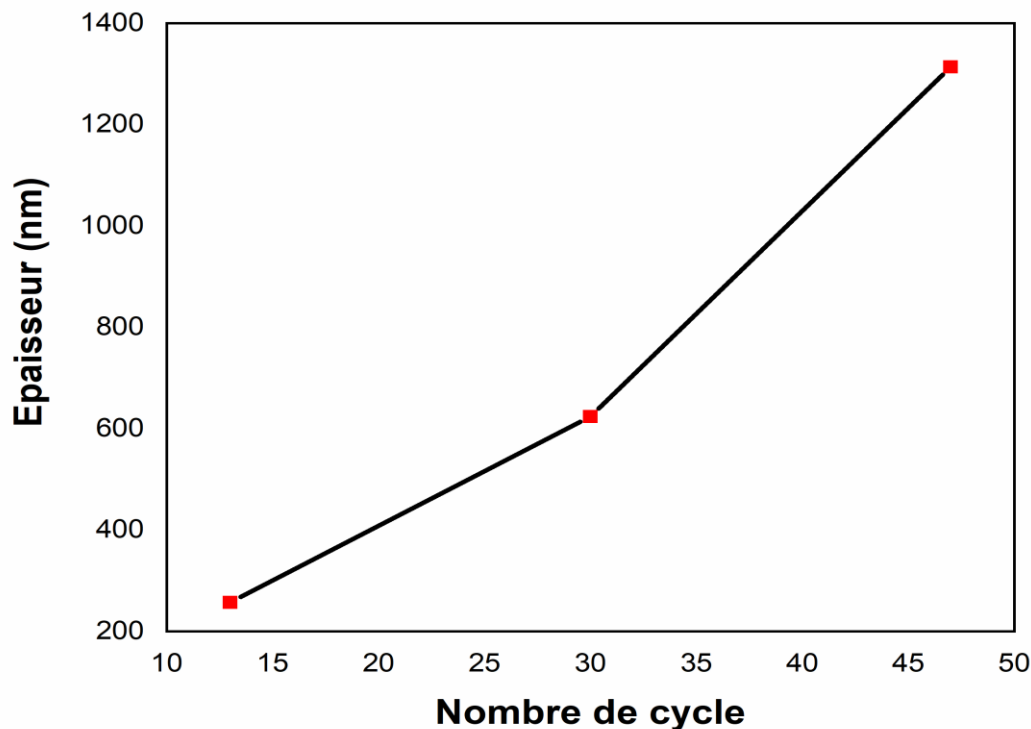


Figure III.1: Variation de l'épaisseur des couches minces d'oxyde de zinc en fonction du nombre de cycles.

La Figure III.1 illustre l'effet du nombre de cycles SILAR sur l'épaisseur des films minces de ZnO déposés sur verre. Il est clairement observé que l'épaisseur augmente de manière significative avec le nombre de cycles : de 257,5 nm à 13 cycles, elle passe à 624,0 nm à 30 cycles, pour atteindre 1314,1 nm à 47 cycles. Cette évolution montre une croissance quasi-linéaire, indiquant que chaque cycle SILAR contribue efficacement au dépôt de matière sur le substrat, par accumulation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ à chaque immersion, suivi de sa conversion en ZnO après recuit thermique. Ce comportement est en accord avec les travaux de Yousra et al. [1], qui ont démontré que l'augmentation du nombre de cycles favorise la formation de structures en nanorods hexagonaux et améliore la cristallinité, comme observé par MEB et confirmé par DRX. Santhamoorthy et al. [2] ainsi que Gosavi [3] ont également mis en évidence que la croissance en épaisseur s'accompagne d'une orientation préférentielle dans la structure hexagonale wurtzite, stable quelle que soit l'épaisseur. En parallèle, l'augmentation d'épaisseur influe sur les propriétés optiques. Yousra et al. [1] ont constaté une variation du gap optique de 3,15 à 3,31 eV, tandis que Santhamoorthy et al. [2] ont observé une légère diminution du gap avec un plus grand nombre de cycles, atteignant 3,2468 eV à 75 cycles. Malgré ces variations, une transmittance élevée dans le visible est maintenue, ce qui, selon Salim [4,5], rend les films adaptés aux dispositifs optoélectroniques. D'un point de vue électrique, Santhamoorthy et al. [2] ont noté que l'épaisseur influe fortement sur la résistivité et la concentration en porteurs. Rivera et al. [6] ont trouvé qu'une épaisseur autour de 400 nm maximise la dégradation du bleu de méthylène, grâce à une meilleure surface active et à la réduction de la recombinaison des charges. Cependant, comme l'ont souligné Yousra et al. [1], une épaisseur excessive peut induire des défauts, une rugosité accrue et une mauvaise adhérence, limitant certaines applications. Ainsi, l'échantillon à 30 cycles, d'environ 624 nm, semble représenter un compromis optimal. Des travaux futurs pourraient explorer l'effet combiné de l'épaisseur et du dopage sur les performances photocatalytiques, pour mieux adapter ces films aux applications environnementales et électroniques.

3. Propriétés Structurales

3.1 Spectre de Diffraction des Rayons X (DRX)

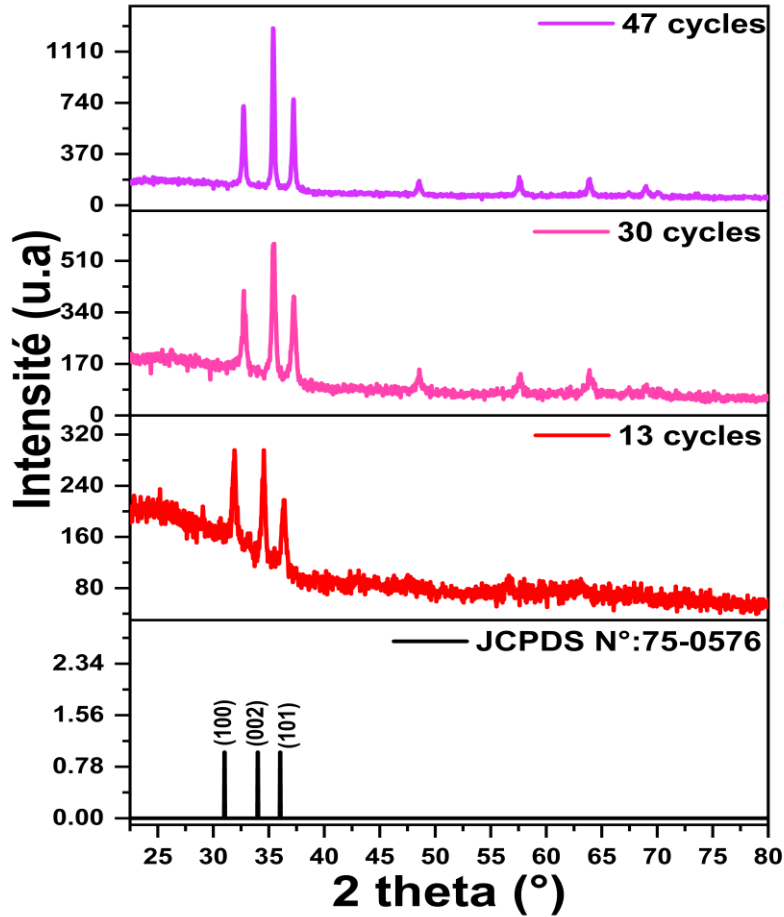


Figure III.2: Spectres de diffraction des rayons X des couches minces d'oxyde de zinc pour différents nombres de cycles.

Tableau III.1: Les propriétés structurales des couches minces d'oxyde de zinc pour différents nombres de cycles.

| Échantillons | $2\theta(^{\circ})(hkl)(002)$ | FWHM | Cristallisation D(nm) | Déformation ϵ |
|--------------|-------------------------------|--------|--------------------------|------------------------|
| 13 cycles | 34.5351 | 0.2952 | 29 | 0.414 |
| 30 cycles | 34.5541 | 0.2066 | 41.8 | 0.290 |
| 47 cycles | 34.4944 | 0.2066 | 41.8 | 0.291 |

La Figure III.2 illustre les spectres de diffraction des rayons X (DRX) des couches minces de ZnO déposées par SILAR à 400 °C pour trois nombres de cycles (13, 30 et 47). Trois pics principaux sont identifiés aux positions 2θ de 31.17°, 34° et 36.13°, correspondant respectivement aux plans (100), (002) et (101), caractéristiques de la structure wurtzite du ZnO. Parmi ceux-ci, le pic à 34.5541° associé au plan (002) domine systématiquement, indiquant une orientation préférentielle selon l'axe *c*. Ce comportement cristallin est typique des couches de ZnO bien structurées et a été largement rapporté dans la littérature, notamment par Santhamoorthy et al. [2], qui ont trouvé que cette orientation est généralement dominante dans les films de ZnO. L'orientation (002) est également observée dans d'autres méthodes de dépôt telles que la pulvérisation cathodique (PVD) et le spin coating sol-gel, comme l'ont montré Pawar et al. [7], Yergaliuly et al. [8], Mohammed et al. [9], et Aryanto et al. [10]. Cette orientation confère aux couches des propriétés optiques et électroniques améliorées, telles qu'une haute transmittance dans la région visible et une faible résistivité, des caractéristiques essentielles pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques et les capteurs [8,9].

L'intensité du pic principal (002) augmente de manière significative avec le nombre de cycles : elle passe de 273,2 ua pour 13 cycles, à 548,86 ua pour 30 cycles, pour atteindre 1127,82 ua à 47 cycles. Cette progression témoigne d'une amélioration progressive de la cristallinité, un phénomène largement documenté dans les études de diffraction des rayons X (DRX), qui permettent d'obtenir des informations précises sur la structure cristalline des matériaux [11]. L'augmentation de l'intensité du pic et de la taille des cristallites indique une croissance régulière des grains et une meilleure organisation du réseau cristallin, les grains plus grands et mieux ordonnés diffusant les rayons X de manière plus efficace. La taille moyenne des cristallites, calculée à l'aide de l'équation de Scherrer, passe ainsi de 22,84 nm à 29,16 nm avec l'augmentation du nombre de cycles, comme le rapportent Cheng [12], soulignant un phénomène de croissance des grains corrélé à l'amélioration des propriétés structurales. Parallèlement, la microcontrainte (ϵ) diminue, traduisant une réduction des défauts cristallins et une meilleure cohérence du réseau [11,13]. Cette diminution des contraintes internes est essentielle pour améliorer les propriétés mécaniques et thermiques des couches minces. Toutefois, il convient de noter que le calcul de la taille cristalline via l'équation de Scherrer peut être sujet à certaines incertitudes, en raison de facteurs comme la constante de Scherrer, la longueur d'onde des rayons X et l'élargissement des pics, ce qui nécessite une évaluation rigoureuse pour garantir la précision des résultats [12].

L'analyse du Tableau III.1 révèle que l'augmentation du nombre de cycles de dépôt améliore significativement la qualité microstructurale des couches minces de ZnO, avec une croissance de la

taille cristalline de 29 nm à 13 cycles à 41.8 nm à 47 cycles, et une diminution concomitante de la microcontrainte de $3,13 \times 10^{-3}$ à $2,45 \times 10^{-3}$, traduisant une réduction des défauts structuraux et une meilleure organisation cristalline [14]. Cette amélioration est également confirmée par l'affinement des pics DRX, dont la largeur à mi-hauteur (FWHM) diminue de 0.2952 à 0.2066, témoignant d'une cohésion cristalline accrue. Ces évolutions, également observées par Saxena et al. [15], démontrent que l'augmentation des cycles favorise la croissance régulière des cristallites et la densification du réseau, influençant positivement les propriétés mécaniques et optiques. Toutefois, comme le soulignent Naim et al. [16], un compromis peut être nécessaire selon les applications : une trop forte cristallinité, bien que bénéfique à la stabilité mécanique, pourrait altérer des propriétés comme la conductivité électrique ou la sensibilité aux gaz, qui dépendent aussi de la porosité et de la distribution des défauts.

4. Les propriétés optiques

4.1 Transmittance

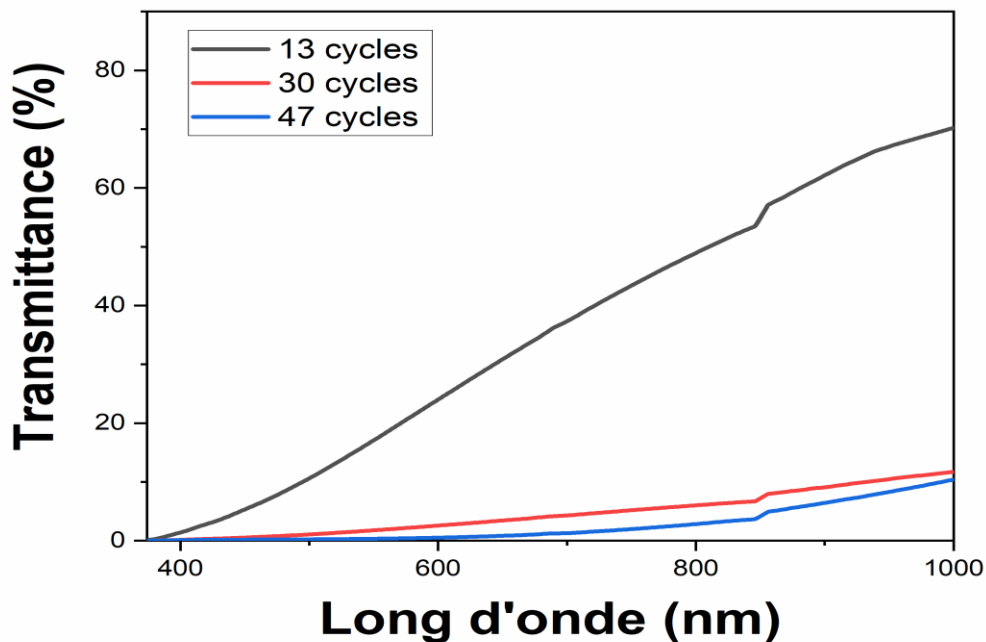


Figure III.3: Les spectres de transmittance optique des couches minces d'oxyde de zinc en fonction du nombre de cycles.

La figure III.3 met en évidence l'effet du nombre de cycles de dépôt sur la transmittance optique des couches minces de ZnO préparées à 400 °C, avec une transmittance moyenne de 70,4 % dans l'infrarouge proche (600–1000 nm) pour le film obtenu après 13 cycles, traduisant une bonne transparence initiale. Toutefois, dans la plage visible (373–600 nm), la transmittance chute drastiquement pour tous les échantillons, atteignant 0 %, indiquant une forte absorption. À mesure que le nombre de cycles augmente, la transmittance globale diminue nettement, passant à 11,52 % pour 30 cycles puis à 9,8 % pour 47 cycles, ce qui traduit une corrélation inverse entre l'épaisseur du film (croissante avec les cycles) et sa transparence, en raison d'une absorption plus intense liée à une densité optique accrue [17,18]. Bien que cette opacité croissante puisse paraître désavantageuse pour les applications nécessitant une haute transparence, elle devient un atout dans des domaines tels que la filtration UV ou la photodétection, où une absorption efficace dans l'UV-visible est recherchée, soulignant ainsi la polyvalence fonctionnelle des films minces de ZnO [7,9].

4.2 Le gap optique

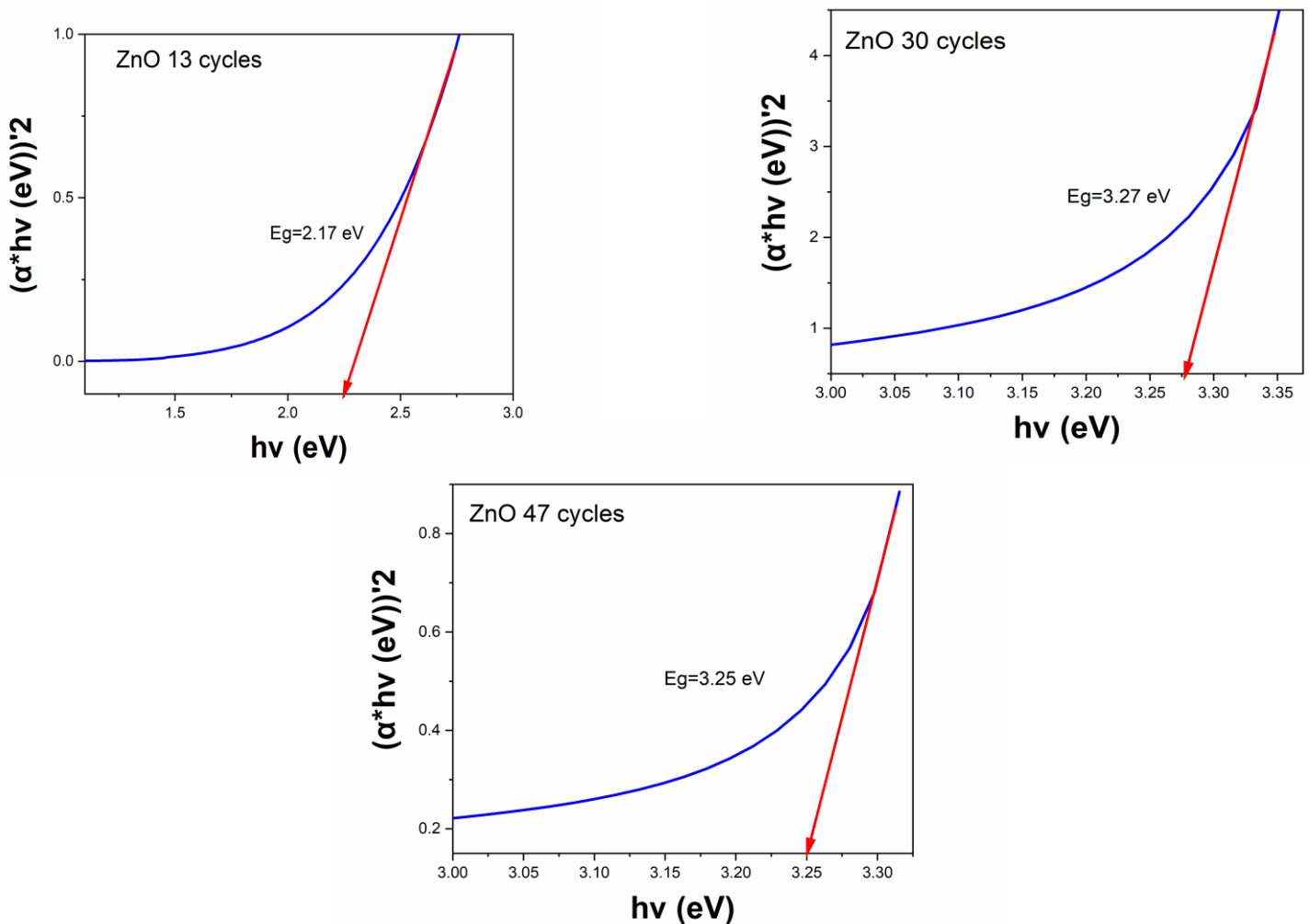
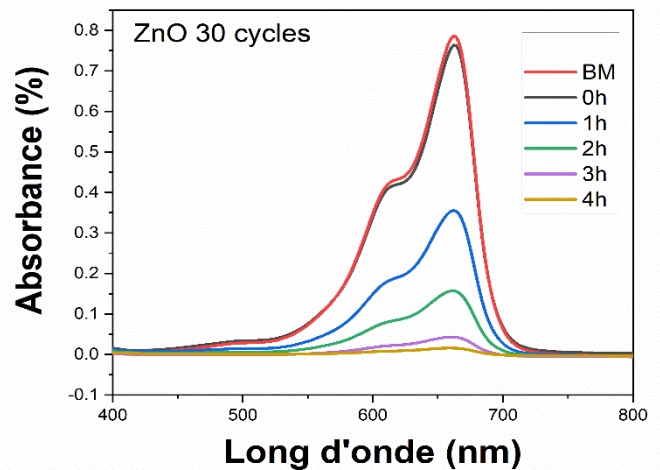
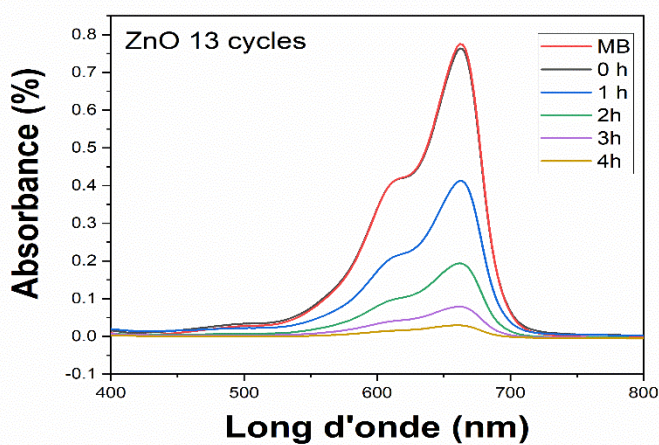


Figure III.4: Courbe $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv) pour des couches minces ZnO à nombre des cycles (13,30,47).

La Figure III.4 présente la variation du gap optique indirect (E_g) des couches minces de ZnO en fonction du nombre de cycles de dépôt (13, 30 et 47), déterminée par la méthode d'extrapolation linéaire de la courbe $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv . Le film issu de 30 cycles affiche la plus grande valeur de E_g (3,27 eV), traduisant une meilleure cristallinité et une réduction notable des défauts structuraux, ce qui élargit la bande interdite. En comparaison, le film déposé en 13 cycles présente une cristallinité plus faible et une épaisseur réduite, favorisant la présence de niveaux d'états locaux dans la bande interdite et abaissant la valeur de E_g . Pour 47 cycles, malgré une cristallinité encore satisfaisante, l'augmentation de l'épaisseur peut induire des défauts supplémentaires ou des contraintes internes, entraînant également une réduction du gap optique [19–21]. Plus le gap est élevé, plus une énergie photonique importante est requise pour exciter les électrons, ce qui améliore la transparence optique des films dans le visible. Cette propriété est essentielle pour le développement d'applications optoélectroniques telles que les photodétecteurs UV ou les dispositifs photocatalytiques [22,23], soulignant l'importance du contrôle des cycles de dépôt et d'autres paramètres, comme la concentration des précurseurs et la température du substrat, dans l'optimisation des performances des films de ZnO.

5. photocatalytique des couches minces



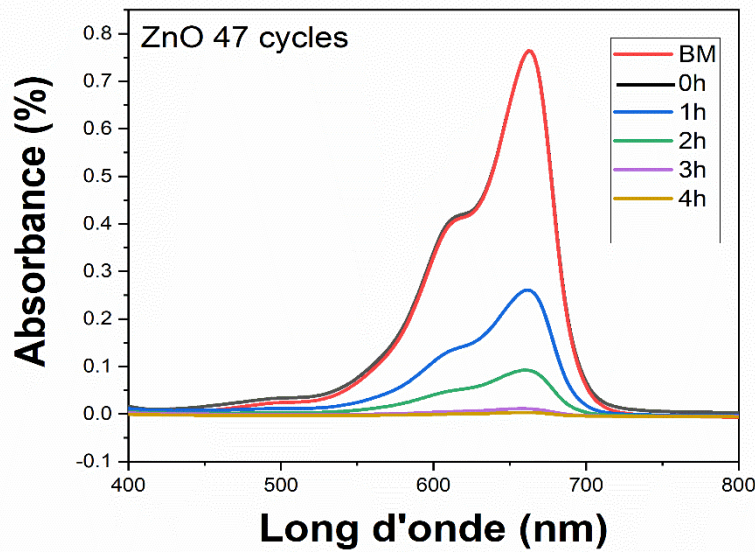


Figure III.5: Variation de l'absorbance de bleu de méthylène en fonction de temps pour les couches minces d'oxyde de zinc élaborées à différents nombre des cycles.

La Figure III.5 illustre l'évolution de l'absorbance du bleu de méthylène ($\lambda = 622 \text{ nm}$) en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire, pour des couches minces de ZnO obtenues avec différents nombres de cycles de dépôt (13, 30, 47). La diminution progressive de l'absorbance indique une dégradation effective du colorant, traduisant l'activité photocatalytique des films. Les échantillons élaborés avec 47 cycles montrent la plus forte dégradation, suivis de ceux à 30 cycles, tandis que les films à 13 cycles présentent une activité plus faible. Cette hiérarchie d'efficacité s'explique par l'augmentation de la surface active, de la cristallinité et de l'épaisseur du film à mesure que le nombre de cycles croît, des facteurs qui améliorent la génération et la séparation des paires électron-trou [24,25]. La morphologie de surface joue également un rôle déterminant : des structures dendritiques ou des défauts cristallins peuvent accroître la réactivité en augmentant le nombre de sites actifs et en facilitant la formation d'espèces réactives comme les radicaux hydroxyles [26]. Par ailleurs, les conditions de dépôt, telles que la pression partielle d'oxygène ou le nombre de couches dans les procédés sol-gel, influencent les propriétés optiques et structurales du ZnO, impactant ainsi l'efficacité de la photodégradation [27,28]. Bien qu'une épaisseur excessive puisse théoriquement favoriser la recombinaison des charges et nuire à l'activité photocatalytique, ce phénomène ne semble pas survenir ici pour le film à 47 cycles, suggérant un équilibre optimal entre épaisseur et efficacité. Ces résultats soulignent l'importance d'optimiser les paramètres de dépôt, notamment le nombre de cycles SILAR, pour maximiser la performance photocatalytique des couches minces de ZnO.

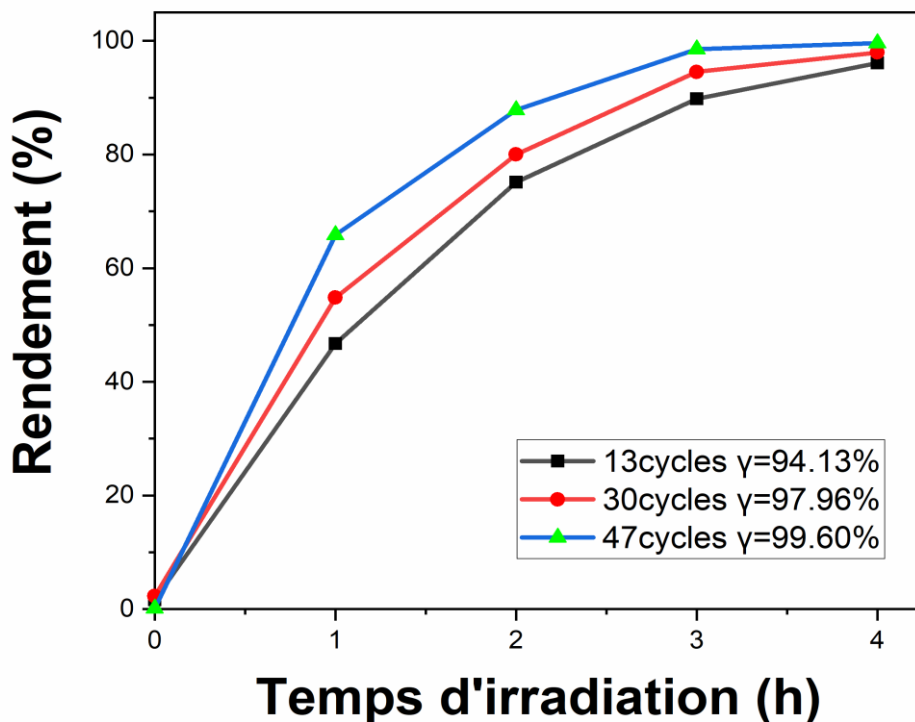


Figure III.6: Le rendement photocatalytique des couches minces.

La Figure III.6 illustre l'évolution du pourcentage de dégradation du bleu de méthylène sous irradiation solaire pour des couches minces de ZnO élaborées avec 13, 30 et 47 cycles de dépôt. On observe que l'efficacité photocatalytique croît rapidement avec le temps pour l'ensemble des échantillons, atteignant un plateau après 4 heures. Les taux finaux de dégradation enregistrés sont de 94,13 % pour 13 cycles, 97,96 % pour 30 cycles, et un maximum de 99,60 % pour 47 cycles, ce qui met en évidence une amélioration significative de l'activité photocatalytique avec l'augmentation du nombre de cycles.

Cette performance accrue est attribuée à plusieurs facteurs structurels : une meilleure cristallinité, une surface active élargie, et une épaisseur de film optimisée, qui facilitent la génération et la séparation efficace des paires électron-trou sous l'effet du rayonnement solaire [24,25]. Ces caractéristiques structurales améliorées permettent une plus grande disponibilité de sites réactifs pour l'adsorption et l'attaque des molécules de colorant, accélérant ainsi le processus de photodégradation. De plus, la synergie entre épaisseur et microstructure assure un transport efficace des charges sans excès de recombinaison, ce qui est crucial pour atteindre des rendements proches de 100 % [27,28].

En somme, ces résultats confirment que l'augmentation contrôlée du nombre de cycles dans le procédé SILAR constitue un levier essentiel pour maximiser l'efficacité photocatalytique des couches minces de ZnO dans les applications de traitement des polluants organiques.

6. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre mettent en évidence l'impact significatif du nombre de cycles de dépôt sur les propriétés optiques et photocatalytiques des couches minces de ZnO élaborées par la méthode SILAR. Une performance optimale a été observée pour les films obtenus avec 30 cycles, avec un élargissement du gap optique ($E_g = 3,27$ eV), attribué à une cristallinité améliorée et à une réduction de la densité de défauts. En revanche, les échantillons à 13 et 47 cycles présentent des valeurs de E_g plus faibles, en raison d'un désordre structural ou de tensions internes liées à une épaisseur excessive.

Les tests photocatalytiques réalisés sous irradiation solaire avec le bleu de méthylène comme polluant modèle ont montré que les couches à 47 cycles atteignent la plus grande efficacité de dégradation (99,60 %), grâce à une surface active accrue, une bonne cristallinité et une épaisseur suffisante favorisant la génération et la séparation des paires électron-trou. Ces résultats confirment l'importance de l'optimisation du nombre de cycles pour obtenir un bon compromis entre qualité structurale, transparence optique et réactivité photocatalytique.

Ainsi, cette étude apporte une meilleure compréhension de l'effet des paramètres de dépôt sur les performances des couches de ZnO et constitue une base solide pour le développement de matériaux photocatalytiques avancés destinés à des applications de dépollution environnementale.

Référence :

- [15] N. Saxena, V. Sharma, R. Sharma, K.K. Sharma, K. Kumar Jain, S. Chaudhary, Enhancement in structural, morphological and optical features of thermally annealed zinc oxide nanofilm, 2020.
- [16] A.F. Al Naim, A. Solieman, E.R. Shaaban, Correlation between structural, optical, and electrical properties of sol–gel-derived ZnO thin films, *Journal of Ovonic Research* 18 (2022) 373–388. <https://doi.org/10.15251/JOR.2022.183.373>.
- [17] A. Abdel-Galil, M.S.A. Hussien, M.R. Balboul, Optimal thickness and annealing temperature for enhancement of structural, optical, and photocatalytic properties of ZnO thin films, *Journal of the Australian Ceramic Society* 58 (2022) 1667–1683. <https://doi.org/10.1007/S41779-022-00802-6/FIGURES/10>.
- [18] A.A. Adam, M. Musa, M. Sani, Enhanced optical transmittance of spray deposited zinc oxide thin films for optoelectronic applications, *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences* 12 (2019) 1–5. <https://doi.org/10.4314/BAJOPAS.V12I1.1>.
- [19] M.R. Rahman, M.N. Uddin, T. Ashrafy, M. Washif, M.R. Uddin, M. Hoq, A.H. Jalal, Tuning of Optical Band Gap: Genesis of Thickness Regulated Al Doped ZnO Nano-Crystalline Thin Films Formulated by Sol–Gel Spin Coating Approach, *Transactions on Electrical and Electronic Materials* 23 (2022) 205–218. <https://doi.org/10.1007/S42341-021-00341-0/METRICS>.
- [20] S. Chatterjee, A.K. Kar, 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 (2022) 8970–8986. <https://doi.org/10.1007/S10854-021-07010-1/METRICS>.
- [21] N. Guermat, W. Daranféd, K. Mirouh, Extended wide band gap amorphous zno thin films deposited by spray pyrolysis, *Annales de Chimie: Science Des Matériaux* 44 (2020) 347–352. <https://doi.org/10.18280/ACSM.440507>.
- [22] A. Rajan, V. Gupta, K. Arora, Thickness dependent ultraviolet photoconductivity studies on sol-gel derived zinc oxide (ZnO) films, *Mater Today Commun* 35 (2023) 105507. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2023.105507>.
- [23] W.B.K. Putri, N. Yudasari, R.P. Putra, M.A. Anugrah, B. Kang, Effect of deposition time on the properties of ZnO films fabricated by pulsed laser deposition, *AIP Conf Proc* 2652 (2022). <https://doi.org/10.1063/5.0106362/2831179>.
- [24] J. Paul, K. Dhivyaprasath, M. Ashok, M. Chandroth Santhosh Kumar, Graphene Oxide Incorporated Zinc Oxide Thin Films by Spray Pyrolysis for Efficient Photodegradation of Methylene Blue, *ChemistrySelect* 8 (2023) e202300034. <https://doi.org/10.1002/SLCT.202300034>.
- [25] L. Roza, V. Fauzia, M.Y.A. Rahman, Influence of multilayer al-doped ZnO thin film on photocatalytic degradation of methyl blue, *Sains Malays* 49 (2020) 3091–3100. <https://doi.org/10.17576/jsm-2020-4912-21>.
- [26] A. Kulis-Kapuscinska, M. Kwoka, M.A. Borysiewicz, T. Wojciechowski, N. Licciardello, M. Sgarzi, G. Cuniberti, Photocatalytic degradation of methylene blue at nanostructured ZnO thin films, *Nanotechnology* 34 (2023) 155702. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ACA910>.
- [27] F. Atay, O. Gultepe, The effect of spinning cycle on structural, optical, surface and photocatalytic properties of sol–gel derived ZnO films, *J Solgel Sci Technol* 100 (2021) 299–309. <https://doi.org/10.1007/S10971-021-05661-4/METRICS>.

[28] A. Boughelout, R. Macaluso, M. Kechouane, M. Trari, Photocatalysis of rhodamine B and methyl orange degradation under solar light on ZnO and Cu₂O thin films, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 129 (2020) 1115–1130. <https://doi.org/10.1007/S11144-020-01741-8/METRICS>.

Conclusion générale

Ce mémoire a été consacré à l'élaboration et à la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) préparées par la méthode SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Réaction). L'objectif principal était d'étudier l'influence du nombre de cycles de dépôt (13, 30 et 47 cycles) sur les propriétés structurales, optiques et photocatalytiques de ces couches. Le choix du ZnO repose sur ses propriétés remarquables : large bande interdite ($\sim 3,3$ eV), haute stabilité chimique et bonne transparence optique, qui en font un candidat prometteur pour de nombreuses applications, notamment dans le domaine de la photocatalyse et de l'optoélectronique.

Les analyses structurales par diffraction des rayons X ont montré que les couches minces obtenues cristallisent dans une structure hexagonale de type wurtzite, avec une orientation dominante selon le plan (002). La taille des cristallites diminue légèrement avec l'augmentation du nombre de cycles, passant de 29 nm pour 13 cycles à 41 nm pour 47 cycles, traduisant une cristallisation fine et homogène à mesure que la couche s'épaissit.

Sur le plan optique, les couches montrent une haute transmittance dans le domaine visible, ce qui confirme leur transparence et leur potentiel pour des applications comme les électrodes transparentes. L'analyse du coefficient d'absorption permet d'estimer la bande interdite optique, qui décroît avec l'augmentation du nombre de cycles : 2,17 eV (13 cycles), 3,27 eV (30 cycles), et 3,25 eV (47 cycles). Cette tendance peut être attribuée à une densification du film et à l'accumulation de défauts modifiant la structure de bande.

L'étude des performances photocatalytiques a été réalisée à travers la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation UV. Les résultats montrent une amélioration significative de l'efficacité photocatalytique avec l'augmentation du nombre de cycles. Le film de 47 cycles a présenté la meilleure activité, avec un taux de dégradation atteignant 99,60 % après 5 heures d'irradiation, contre 97,96 % pour 30 cycles et seulement 94,13 % pour 13 cycles. Cette amélioration est liée à une meilleure absorption de la lumière UV, une surface active plus développée, et une cristallinité favorable à la séparation efficace des charges photogénérées.

Ces résultats démontrent que l'optimisation du nombre de cycles SILAR permet d'ajuster efficacement les propriétés du ZnO en fonction des besoins spécifiques de l'application visée. Les couches minces élaborées se sont révélées non seulement transparentes et cristallisées, mais également très actives en photocatalyse, ce qui les rend potentiellement utiles pour le traitement des eaux polluées, les capteurs ou les systèmes autonettoyants.

Pour la suite, plusieurs pistes peuvent être envisagées : étudier l'effet de dopants métalliques sur l'activité photocatalytique, coupler le ZnO avec d'autres oxydes pour élargir sa réponse spectrale vers le visible, ou encore intégrer ces couches dans des dispositifs réels. Une exploration plus fine de la morphologie et de la porosité, par microscopie électronique et BET, permettrait également d'enrichir la compréhension des mécanismes mis en jeu.

Ainsi, ce travail met en lumière le potentiel des couches minces de ZnO élaborées par SILAR, et ouvre la voie à de futures recherches pour améliorer leur efficacité dans les technologies environnementales et optoélectroniques.

Résumé

Ce travail vise à développer et à déposer des couches minces d'oxyde de zinc en utilisant la technique SILAR, afin d'étudier l'influence d'un nombre différent de cycles (13, 30,47) sur les propriétés structurales, optiques et photocatalytiques de ces couches.

Les résultats de la diffraction des rayons X (DRX) ont montré une amélioration de la cristallinité et une augmentation de la taille des cristallites avec l'augmentation du nombre de cycles, passant de 29 nm à 13 cycles à 41 nm à 47 cycles, ce qui indique une bonne cristallisation avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche.

D'un point de vue optique, les couches ont montré une haute transparence dans le visible. L'analyse du coefficient d'absorption a permis d'estimer la bande interdite optique, qui varie avec le nombre de cycles et diminue avec son augmentation : 3,27 eV (13 cycles), 3,27 eV (30 cycles) et 3,25 eV (47 cycles). Ceci indique des changements dans la structure des couches qui entraînent une accumulation de défauts.

Les résultats de la photocatalyse, obtenus par la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation solaire, ont montré que l'activité catalytique augmente avec le nombre de cycles. Le pourcentage de dégradation a atteint 99,60% pour 47 cycles après 5 heures, contre 97,96% pour 30 cycles et 94,13% pour 13 cycles.

En conclusion, l'importance de ce travail réside dans le contrôle du nombre de cycles pour obtenir de meilleures propriétés de l'oxyde de zinc préparé par la technique SILAR.

Les mots clés :les couches minces , oxyde de zinc ,SILAR , nombre de cycles.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تطوير و ترسيب الاغشية الرقيقة من اكسيد الزنك باستعمال تقنية سيلار ،من أجل دراسة تأثير عدد مختلف من الدورات (13،30،47) على الخصائص البنيوية والبصرية والتحفيزية الضوئية لهذه الاغشية.

بينت نتائج حيود الأشعة السينية DRX تحسن في التبلور وزيادة حجم البلورات مع زيادة عدد الدورات منتقلا من 29 نانومتر عند 13 دورة إلى 41 نانومتر عند 47 دورة ،مما يدل على تبلور جيد مع ازدياد سمك الطبقة.

اما من الناحية البصرية بينت الاغشية شفافية عالية في الضوء المرئي ،حيث سمح تحليل معامل الامتصاص تقدير فجوة الطاقة البصرية التي تتغير مع عدد الدورات ، التي تنخفض مع زيادة عدد الدورات: 2.17 إلكترون فولت (13 دورة)، 3.27 إلكترون فولت (30 دورة)، و3.25 إلكترون فولت (47) دورة. وهذا ما يدل على تغييرات في بنية الاغشية التي تؤدي إلى تراكم العيوب.

اظهرت نتائج التحفيز الضوئي من خلال تحلل صبغة ازرق الميثلان تحت الإشعاع الشمسي ان زيادة النشاط التحفيزي من زيادة عدد الدورات ،حيث وصلت نسبة التحلل إلى 99.60% للدورة 47 بعد 5 ساعات مقارنة ب97.96% للدورة 30 و94.13% للدورة 13.

في الاخير،تتمركز أهمية هذا العمل في التحكم في عدد الدورات للحصول على خصائص أفضل للاكسيد الزنك المحضرة بتقنية .SILAR

الكلمات المفتاحية : الاغشية الرقيقة ،اكسيد الزنك ،سيلار ،عددالدورات.

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: بوعوي محمد بن عبد الوهاب... الصفة: طالب، أستاذ باحث، باحث دائم: طرابلس.....
الحامل لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 1100020252009 والصادرة بتاريخ: 2013.09.27
المسجل بكلية العلوم والتكنولوجيا قسم الكيمياء الصناعية
و المكلف بإنجاز أعمال بحث (مذكرة التخرج ، مذكرة ماستر ، مذكرة ماجستير ، أطروحة
دكتوراه)، عنوانها: Influence du nombre de cycles de dépôt sur...
les propriétés des couches minces de ZnO élaborées par...
la technique SILAR
أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات
المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في انجاز البحث المذكور أعلاه.

التاريخ: 2015/06/16

إمضاء المعني



بسكرة في:

إنّ بإيداع مذكرة الماستر بعد التصحيحات

أنا المضي أسفله الأستاذ: في طاق. تمام الهاشمي

الرتبة: أستاذ محاضر "1"

أستاذ مشرف على مذكرة ماستر - للطالب (ة): لسعودي خديجة، بودية قسيلة

الشعبة: هندسة الطرائق

التخصص: هندسة كيميائية

عنوان: Influence du nombre de cycles de dépôt sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées par la technique SILAR.

أرخص بإيداع المذكرة المذكورة.

رئيس لجنة المناقشة

الأستاذ المشرف

G. T. ELHACHMAT

