

République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة بلحاج بوشعيب لعين تموشنت
Université d'Ain Témouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des sciences de la matière



Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master en :

Domaine : Sciences De La Matière

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Thème :

Effet Du Dopage Par Ag Sur La Dégradation Photocatalytique Des Films Minces D'oxyde De Nickel (NiO) Préparés Par Procédé Spray-Pyrolyse

Soutenu le :25/06/2023

Présenté par : **Belkheir Fatima**

Devant le jury composé de :

Dr. Belkadi Amina	M.C.B	U.B.B (Ain Temouchent)	Présidente
Dr. Bendahah Abla	M.C.B	U.B.B (Ain Temouchent)	Examinatrice
Dr. Mohamedi Mohamed Walid	M.A.B	U.B.B (Ain Temouchent)	Examineur
Dr. Nebatti ech-cherghi Abdelkader	M.C.A	U.B.B (Ain Temouchent)	Encadrant

Année universitaire 2022/2023

Remerciements

Je remercie Dieu Tout-Puissant de m'avoir donné la volonté, le courage et le peu de connaissance qu'il m'a permis d'acquérir.

Je tiens à remercier mon encadreur < **Dr. Nebatti ech-cheroui Abdelkader** >, chargé de cours au département des sciences de l'université belhadj bouchaib Ain-Temouchent, pour son aide et dirigé ce travail, malgré son calendrier trop chargé. Je lui dis merci pour ses encouragements, ses remarques, ses conseils, et sa patience durant la période de notre travail.

J'exprime mes remerciements à **Dr Belkadi Amina**, d'avoir accepté de présider le jury de cette soutenance.

Je remercie vivement **Dr Mohamedi Mohamed Walid** pour son aide précieuse et ces conseils, et de nos avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateur de ce travail.

Je remercie **Dr. Bendahah Abla** en faisant parties de ce jury.

Je remercie tout particulièrement **Mr. Benseghier Sid Ahmed Et Sadek Ali Kadari**, doctorants à l'université d'Oran1 Ahmed Ben Bella, de m'avoir accompagné dans ce travail et de leurs conseils et efforts.

Je tiens également à exprimer mes remerciements aux enseignants de physique de l'université de Belhadj Bouchaib.

A toutes et à tous merci !

Dédicas

Je dédie ce modeste travail

À mon cher père « الله يرحمه و يجعله من اهل الجنة »

*À ma Mère qui représente la lumière de notre existence
L'étoile brillante de notre réjouissance et ma vie, Je te dédie
ce travail en témoignage de mon profond amour.*

A mon cher frère : Mohamed et kadour

A Mes chères sœur : Zahra, Rahima, Shaimaa, Hadjer

A ma fiancé soufiane

*A mes chères copines : Nihad, Nour, Narimene, Rihab, et
Samira.*

A tous ma famille

À tous les collègues de ma promotion.

**Merci pour le courage, les sourires, le bonheur, et tous les
bons moments qu'on a passé ensemble.**

FATIMA

Liste des abréviations

- Eg** : énergie de gap
BC : bande de conduction
SC : semi-conducteur
BV : bande de valence
ZB : zone de Brillouin
NiO : l'oxyde de nickel
Ag : l'argent.
Cfc : cubique à face centrée
SP : spray pyrolyse.
PVD : Le dépôt physique en phase vapeur
CVD : Le dépôt chimique en phase vapeur
MBE : l'épitanie par faisceau moléculaire
DRX : Diffraction des rayons X
MEB : Microscopie électronique à balayage
EDS : Energy Dispersive X-ray
UV : Ultra-Violet.
PN : jonction de type P et N
ITO : Indium doped Tin Oxide.
MO : Métal Oxides.
BM : bleu de méthylène.

Liste des figures

Figure I.1: diagrammes énergétiques pour un métal, un semi-conducteur et pour un isolant. .8	8
Figure I.2: schéma d'un caractère intrinsèque de semi-conducteur[2].....8	8
Figure I.3 : schéma d'un caractère extrinsèque de semi-conducteur[2].9	9
Figure I.4 : Représentation simplifiée des configurations électroniques a) semi-conducteur de type n, b) semi-conducteur intrinsèque (idéal sans défaut) et c) semi-conducteur de type p[4]11	11
Figure I.5 : structure de bande à gap direct et indirect[5].....12	12
Figure I.6 : A) - poudre d'oxyde de nickel, B) - photo d'un cristal de bunsénite[6].13	13
Figure I.7 : structure cfc de l'oxyde de nickel et surface orientée selon le plan (111)[13].....14	14
Figure I.8 : Variation de la transmittance de films minces de NiO préparés à 500°C avec différents volumes pulvérisés [11].15	15
Figure I.9 : Morphologie de surface de NiO en couches minces préparées par pulvérisation magnétron radio fréquence (a)- substrats chauffés, (b)- substrats non chauffés [14].16	16
Figure I.10 : Morphologie de surface de NiO en couches minces préparée par la technique de synthèse de nanotubes CVD [14].16	16
Figure I.11 : schéma de la structure d'une cellule solaire [14].17	17
Figure I.12 : Les mécanismes hypothétiques d'action des nanoparticules NiO pour activité antibactérienne.18	18
Figure I.13 : Efficacité antibactérienne du Ni et du NiO dopé au Mo contre (a) P. aeruginosa, (b) E. coli, (c) S. aureus, et (d) B. subtilis.(d) B. subtilis. (e) Diagramme à barres comparatif.18	18
Figure I.14 : Equations de formations des espèces réactives à la surface du TiO ₂ [20].20	20
Figure I.15 : Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO ₂ [20].20	20
Figure I.16 : Techniques de dépôt de couche mince.22	22
Figure II.1: Présentation des différents processus pouvant intervenir en spray CVD selon la température de dépôt [10].29	29
Figure II.2 : Photo de la chambre expérimentale du système de spray pyrolyse laboratoire de l'université d'Oran 1 Ahmed ben Bella.30	30
Figure II.3 : Schéma expérimentale du système de spray pyrolyse du modèle Holmarc (HO-TH0-04BT) [11].32	32
Figure II.4 : Compresseur.32	32
Figure II.5 : Régulateur de pression.33	33
Figure II.6 : Pompe seringue.33	33
Figure II.7 : Système de chauffage du porte-substrat du bâti Holmarc.34	34
Figure II.8 : Schéma d'un diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano [17].36	36
Figure II.9 : Diffraction de rayons x par une famille de plans réticulaires (hkl) [17].37	37
Figure II.10 : Illustration montrant la définition de β (la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction de rayons x) [21].38	38
Figure II.11 : Schéma de principe de spectrophotométrie UV-Visible [23].40	40
Figure II.12 : Spectre de transmission d'une couche mince [26]. 40	40

Liste des figures

Figure II.13 : $(\alpha h\nu)^2$ en fonction des courbes d'énergie ($h\nu$) du NiO pur et de différentes concentrations (Ag) [27].	41
Figure II.14 : Représentation schématique d'un MEB [30].	42
Figure II.15 : Schéma de la dispersion énergétique des rayons x (EDS) [23].	44
Figure III.1: a- Ultrason, b- Substrats en verre, c- Stylo à pointe en diamant.	49
Figure III.2 : Etapes suivies pour préparer la solution à déposer.	51
Figure III.3: Organigramme présentées les différentes étapes de l'élaboration de NiO pur et dopé Ag.	52
Figure III.4 : Résumé de la procédure de synthèse de couches minces de NiO dopé Ag.	55
Figure III.5 : a) Longueur d'onde d'absorption maximale du bleu de méthylène et b) La courbe d'étalonnage de BM.	58
Figure III. 6 : Schéma du principe de la photocatalyse.	58
Figure IV.1: : Spectre de diffraction des rayons x de couches minces de NiO non dopé et dopé Ag avec différentes concentrations.	62
Figure IV.2 : Montre les images de microscopie électronique à balayage MEB de couches minces a) NiO non dopé, b) NiO dopé au Ag à 2%, c) NiO dopé au Ag à 4%.	63
Figure IV.3 : Spectre de EDS (a) NiO pure, (b) NiO dopé 2% Ag, (c) NiO dopé 4% Ag.	64
Figure IV.4 : Cartographie élémentaire aux rayons x de NiO pure.	65
Figure IV.5 : Cartographie élémentaire aux rayons x de NiO dopé 2% Ag.	65
Figure IV.6 : Cartographie élémentaire aux rayons x de NiO dopé 4% Ag.	66
Figure IV.7 : Spectres de transmission des couches minces de NiO préparées avec différents concentration de Ag.	67
Figure IV.8 : Énergies de la bande interdite des couches minces de NiO non dopé et NiO dopé au Ag à 2 et 4 %.	68
Figure IV.9 : Variation du gap optique en fonction des échantillons.	68
Figure IV.10 : Photodégradation du bleu de méthylène à l'aide de films minces NiO et NiO-Ag sous irradiation UV.	69

Liste des Tableaux

Tableau I.1: calassification des matériaux selon leur conductivité[1].	8
Tableau I.2 : propriétés cristallographique d'oxyde de nickel (NiO).....	14
Tableau II.1: les Paramètres de dépôt.....	35
Tableau III.1 : Propriétés physiques : acétate de nickel tetrahydrate et nitrate d'argent.....	53
Tableau III.2 : Tableau récapitulatif des 3 séries de dépôt.	54
Tableau III.3 : Propriétés physico-chimique de bleu de méthylène.	56
Tableau IV.1: : Taille de cristallite.....	62

Table des matières

Table des matières

Remerciements.....	II
Dédicas	III
Liste des abréviations	IV
Liste des figures	V
Liste des Tableaux.....	VII
Table des matières	VIII
Introduction générale.....	1
Références.....	5
I. Etude bibliographique	6
Introduction :.....	7
I.1 Notion de conducteur, isolant et semi-conducteur.....	7
I.2 Généralité sur les semi-conducteurs :.....	8
I.2.1 Semi-conducteur de type p, n :.....	9
I.2.2 Effet de dopage sur les semi-conducteurs :.....	10
I.3 La notion de gap direct ou indirect :.....	11
I.4 L'oxyde de nickel.....	12
I.4.1 Définition de l'oxyde de nickel :.....	12
I.5 Les propriétés de NiO.....	13
I.5.1 Propriétés structurale de NiO :.....	13
I.5.2 Propriétés optiques de NiO :.....	14
I.5.3 Propriétés morphologie de NiO :.....	15
I.6 Les applications de NiO	16
I.6.1 Cellules photovoltaïques :.....	16
I.6.2 Applications optoélectronique :.....	17
I.6.3 Effet antibactérien :.....	18
I.6.4 Dégradation photocatalytique :.....	19
I.7 Notion de couche mince :.....	21
I.7.1 Techniques expérimentales d'élaboration des couches minces :.....	21
Références.....	23
II. La Méthode d'élaboration et Techniques de Caractérisation	25

Table des matières

Introduction.....	26
II.1 Technique de dépôt par pulvérisation chimique "spray"	26
II.1.1 Choix de la technique de dépôt :	26
II.1.2 Spray pyrolyse :	26
II.1.3 Principe général du procédé spray pyrolyse :.....	27
II.1.4 Mécanisme de la formation de la couche mince par spray pyrolyse :	27
II.2 Montage expérimental spray pyrolyse.....	30
II.2.1 Les caractéristiques principales	30
II.2.2 Les spécifications.....	31
II.2.3 Les composants de base de l'appareil.....	32
II.3 Le rôle des principaux éléments du bâti HOLMARC utilisé [12, 13] :	32
II.3.1 Compresseur	32
II.3.2 le régulateur de pression.....	33
II.3.3 La pompe seringue.....	33
II.3.4 Le chauffage de substrat.....	33
II.3.5 Moteur d'entraînement	34
II.4 Logiciel du pilotage.....	34
II.5 Techniques de caractérisation :	35
II.5.1 Technique de diffraction des rayons X (DRX).....	35
II.5.2 Spectrophotométrie UV-Visible :	38
II.5.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) :	41
II.5.4 L'analyse EDS :	43
Références.....	45
III. Partie expérimentale & Application	47
Introduction.....	48
III.1 Partie expérimentale	48
III.1.1 Procédure expérimentale d'élaboration des films :	48
III.1.2 Procédure de nettoyage des substrats :.....	48
III.1.3 Mécanisme de formation de métal oxyde :(Dans le cas général)	49
III.1.4 Préparation des solutions :	50
III.1.4.1 Préparation de la solution non dopée :	50
III.1.4.2 Préparation de solution dopée Ag :	53
III.1.4.3 Conditions expérimentales :	54
III.1.5 Synthèse des couches mince :.....	54
III.2 Application dégradation photocatalytique	54

Table des matières

III.2.1 Polluant :	56
III.2.2 Préparation de solution :.....	56
III.2.3 Préparation des solutions diluées :	57
III.2.4 Etude photodégradation de Bleu de méthylène :	57
Références	59
IV. Résultats et discussion	60
Introduction :.....	61
IV.1 Caractérisation structurale :	61
IV.1.1 Analyses par diffraction des rayons x du NiO et du NiO dopé au Ag :.....	61
IV.1.1.1 Calcule la taille des cristallites.....	62
IV.2 Caractérisations morphologies :.....	63
IV.2.1 Analyse de la morphologie (MEB).....	63
IV.2.2 Analyse par spectroscopie de rayons x à dispersion d'énergie (EDS).....	64
IV.2.2.1 Analyse des éléments :	64
IV.2.2.2 Analyse des cartographies :	65
IV.3 Analyse optique :.....	66
IV.3.1 Transmittance et énergie de bande interdite.....	66
IV.4 Application dégradation photocatalytique :	69
Références	71
Conclusion générale	72
Résumé	73
Abstract.....	74
المخلص.....	75

Introduction générale

Introduction générale

La pollution de l'eau par des colorants synthétiques constitue un problème environnemental majeur à l'échelle mondiale. Ces colorants, utilisés dans divers secteurs industriels tels que l'industrie textile, l'imprimerie et la teinture, sont rejetés dans les eaux usées et peuvent avoir des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques et la santé humaine. Parmi ces colorants, le bleu de méthylène, largement utilisé en raison de sa stabilité chimique, présente une résistance à la dégradation et persiste dans l'environnement [1, 2].

Les méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées, telles que la filtration et la coagulation, sont souvent inefficaces pour éliminer complètement le bleu de méthylène, ce qui nécessite le développement de nouvelles approches plus efficaces et durables. La photocatalyse, une technique basée sur l'utilisation de matériaux semi-conducteurs activés par la lumière pour dégrader les polluants organiques, émerge comme une solution prometteuse pour la dégradation des colorants synthétiques [3].

Dans ce contexte, l'oxyde de nickel (NiO) dopé à l'argent (Ag) a suscité un intérêt croissant en tant que matériau photocatalytique pour la dégradation du bleu de méthylène. Des études antérieures ont montré que le dopage à l'argent améliore les performances photocatalytiques de l'oxyde de nickel en favorisant la séparation efficace des charges électron-trou et en augmentant la génération de radicaux hydroxyle (OH^{\bullet}), qui sont des espèces réactives hautement oxydantes [4]. Par conséquent, les films minces d'oxyde de nickel dopé à l'argent ont été étudiés comme catalyseurs potentiels pour la dégradation du bleu de méthylène.

Plusieurs travaux de recherche ont été menés pour explorer les propriétés et les performances photocatalytiques des films minces d'oxyde de nickel dopé à l'argent dans la dégradation du bleu de méthylène. Par exemple, Zhang et al. (2018) ont démontré que des nanoparticules d'oxyde de nickel dopé à l'argent présentaient une activité photocatalytique significativement améliorée, comparativement à l'oxyde de nickel non dopé. Ces résultats ont confirmé l'effet bénéfique du dopage à l'argent sur l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène [5].

Cependant, malgré les avancées réalisées, il reste encore des défis à relever dans ce domaine. Les travaux futurs pourraient se concentrer sur l'optimisation des paramètres de synthèse des films minces, tels que la taille, la morphologie et la composition des nanoparticules dopées à

Introduction générale

l'argent, afin d'améliorer davantage l'efficacité photocatalytique. De plus, une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels impliqués dans la dégradation du bleu de méthylène par les films minces d'oxyde de nickel dopé à l'argent permettra d'optimiser leur conception et leur performance.

Dans le cadre de ce travail, nous nous proposons d'étudier en détail l'utilisation des films minces d'oxyde de nickel dopé à l'argent (NiO dopé au Ag) pour la dégradation du bleu de méthylène. Nous chercherons à optimiser les paramètres de synthèse des films minces et à caractériser leurs propriétés physico-chimiques, notamment leur structure cristalline, leur morphologie et leur composition. De plus, nous étudierons les mécanismes réactionnels impliqués dans la dégradation du bleu de méthylène par le NiO dopé au Ag, en analysant les espèces réactives générées et en identifiant les voies de dégradation.

Nous prévoyons également d'évaluer les performances photocatalytiques du NiO dopé au Ag en termes d'efficacité de dégradation du bleu de méthylène, de stabilité à long terme et de recyclabilité du matériau. Nous effectuerons des expériences de dégradation en utilisant différents paramètres expérimentaux tels que la concentration du colorant, l'intensité lumineuse et la composition du NiO dopé au Ag.

Les résultats de cette recherche contribueront à une meilleure compréhension de l'efficacité photocatalytique du NiO dopé au Ag pour la dégradation du bleu de méthylène. Les informations obtenues permettront de guider le développement de matériaux plus performants et de stratégies de dégradation plus efficaces pour lutter contre la pollution par les colorants synthétiques. En fin de compte, notre objectif est de proposer une approche durable et respectueuse de l'environnement pour le traitement des eaux contaminées par des colorants synthétiques, en utilisant les propriétés photocatalytiques du NiO dopé au Ag pour dégrader efficacement le bleu de méthylène.

Ainsi cette mémoire est structurée en quatre chapitres.

📖 Dans le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur notion fondamentales sur les semi-conducteurs, gap direct ou indirect, couches minces et ses méthodes d'élaboration, en outre une description de matériau étudié l'oxyde de nickel (NiO), nous parlerons de sa propriétés (structurale, optique, morphologie), et ses applications.

Introduction générale

📖 Dans le second Chapitre, en premier lieu, nous présentons en détaille la technique de déposition des couches minces par spray pyrolyse, de plus, nous décrivons le rôle des principaux éléments du bâti Holmarc, et une présentation des différents équipements utilisés. En dernier lieu, les techniques de caractérisations utilisées (DRX, MEB, EDS, UV-visible).

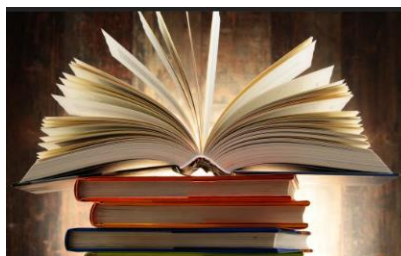
📖 Dans le troisième chapitre consacré sur deux partie :

- Partie expérimentale nous entamons la description de la procédure d'élaboration de nos films minces NiO ;
- Partie sur application photocatalytique où nous nous somme intéressé au modèle du polluant : Bleu de Méthylène (BM).

📖 Dans le quatrième chapitre consacré à la présentation des résultats et discussions.

Nous avons clôturé cette étude par une conclusion qui a marqué les grandes lignes de nos résultats.

Références



-
- [1] R.H. Waghchaure, V.A. Adole, B.S. Jagdale, Photocatalytic degradation of methylene blue, rhodamine B, methyl orange and Eriochrome black T dyes by modified ZnO nanocatalysts: A concise review, *Inorganic Chemistry Communications*, DOI (2022) 109764.
- [2] S.K.D. S. S. Roy, and A. K. Srivastava, Ag-doped NiO nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of methylene blue, *14* (2012) 1-13.
- [3] Y.L. Y. Zhang, and Y. Wang, Photocatalytic degradation of methylene blue using Ag-doped TiO₂ nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, *185* (2011) 949-957.
- [4] S.K.D. S. S. Roy, and A. K. Srivastava, Ag-doped NiO nanoparticles for efficient photocatalytic degradation of methylene blue under visible light, *Applied Catalysis B: Environmental*, *111-112* (2012) 409-416.
- [5] Y. Zhang, et al, Ag-doped NiO nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of methylene blue, *Materials Research Express*, DOI (2018).

I. Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction :

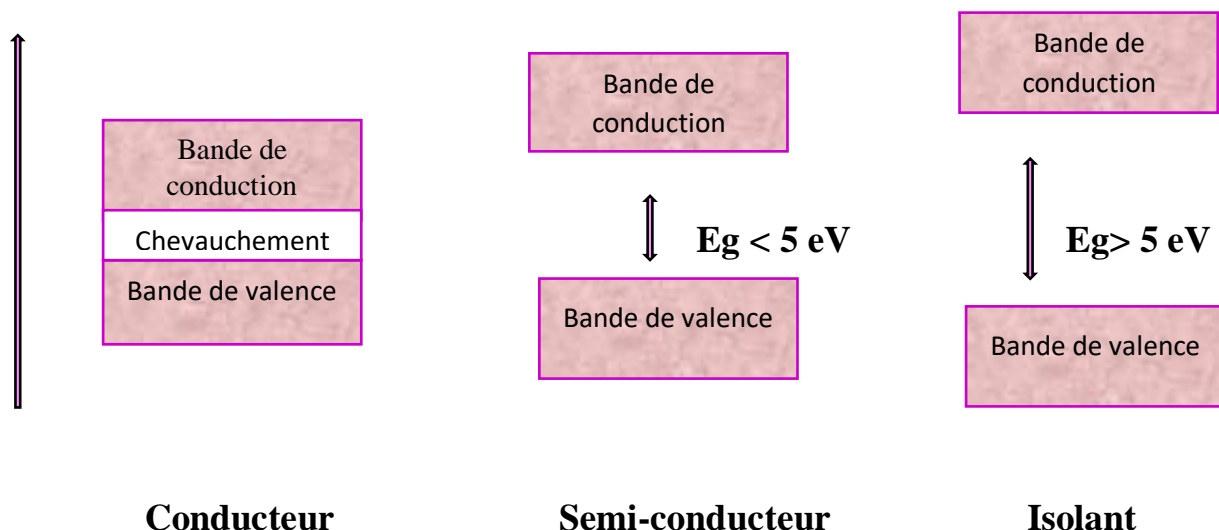
Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur notion des conducteur, isolant et semi-conducteur, généralité sur les semi-conducteurs, ensuite semi-conducteur de type (p, n), la notion de gap direct ou indirect, en outre une description de matériau étudié l'oxyde de nickel (NiO), nous parlerons de sa propriétés (structurale, optique, morphologie), et ses applications, ainsi notion des couches minces et ses méthodes d'élaboration.

I.1 Notion de conducteur, isolant et semi-conducteur

Les conducteurs : sont caractérisés par des électrons de valence complètement délocalisés et la dernière bande occupée est partiellement remplie avec une très bonne conductivité électrique. Par exemple on obtient les métaux sont les meilleurs conducteurs (Ag, Cu, Au, Al...).

Les isolants : sont caractérisés par une hauteur de bande interdite (gap) supérieures à 5 eV et les bandes d'énergie les plus faibles sont entièrement pleines avec une mauvaise conductivité. Par exemple (eau pure, verre, diamant).

Les semi-conducteurs : ce sont en principe des isolant pour une température de 0K. car on peut établir que les électrons de la couche de valence occupent complètement la bande permise d'énergie la plus élevée (bande de valence). Mais la distance séparant cette bande pleine de la première bande vide supérieure dans la diagramme énergétique (bande de conduction), c'est-à-dire la hauteur de la bande interdite d'un semi-conducteur est faible ($\approx 1\text{eV}$) alors qu'elle est notable pour les vrais isolants. La conduction d'un semi-conducteur est faible et varie beaucoup avec la température. Par exemple (carbone, silicium, germanium). La figure I.1 une représentation schématique de la distribution électronique dans la bande de valence et celle de conduction pour les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolant.



Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1: Diagrammes énergétiques pour un métal, un semi-conducteur et pour un isolant.

Tableau I.1: Classification des matériaux selon leur conductivité[1].

Matériaux	Conducteurs	Semi-conducteurs	Isolant
σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\geq 10^2$	$10^{-9} - 10^2$	$< 10^{-9}$

I.2 Généralité sur les semi-conducteurs :

Un semi-conducteur se distingue par la présence d'une bande interdite, communément appelée "gap" ou E_g , qui partitionne le diagramme d'énergie en une bande de conduction et une bande de valence. Les traits de cette bande interdite déterminent les caractéristiques distinctes du semi-conducteur, nous parlerons de son caractère intrinsèque ou extrinsèque ;

Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur

A 0K, la bande de valence est occupée par des électrons impliqués dans les liaisons matricielles, et la bande de conduction est dépourvue d'électrons libres. Cependant, lorsque la température dépasse 200°C ou en réponse à une photo excitation, les électrons peuvent "sauter" de la bande de valence à la bande de conduction. Cela crée des trous positifs dans la bande de valence et des électrons libres dans la bande de conduction, permettant finalement la conduction électrique. Le seuil d'absorption du matériau est déterminé par la largeur de la bande interdite E_g , tandis que la transition de l'électron nécessite une longueur d'onde minimale λ_a , comme l'indique la relation (I.1) [1].

$$E_g = \frac{h \cdot c}{\lambda_a} \dots \dots \dots (I.1)$$

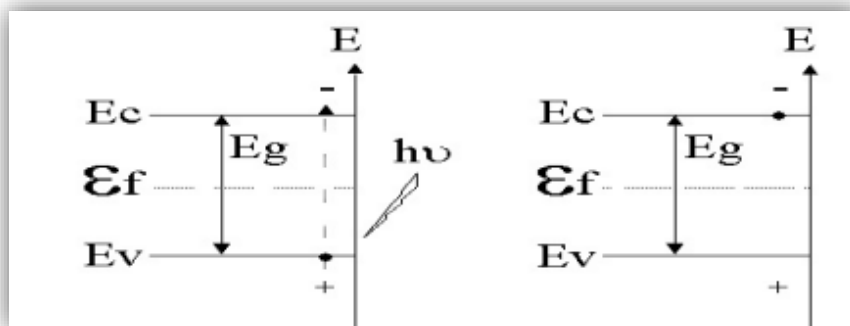
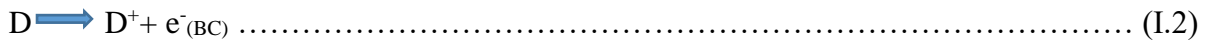


Figure I.2: Schéma d'un caractère intrinsèque de semi-conducteur[2].

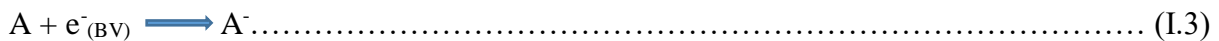
Chapitre I : Etude bibliographique

Caractère extrinsèque d'un semi-conducteur

La présence d'éléments dopants dans la matrice d'un composé ou son écart par rapport à la stœchiométrie altère ses propriétés conductrices. Dans le cas des semi-conducteurs de type n, les atomes dopants remplacent les atomes du réseau et donnent des électrons à travers la bande de conduction comme indiqué ci-dessous[1] :



Une augmentation de la concentration d'électrons libres entraîne un déplacement du niveau de Fermi du matériau vers la bande de conduction. Mais l'effet des lacunes d'oxygène présentes dans la matrice d'oxyde joue également un rôle dans le dopage de type n. Dans le cas des semi-conducteurs de type p, l'élément dopant présente un défaut électronique par rapport à la matrice et piège les électrons de la bande de valence selon le mécanisme suivant :



Ils augmentent la quantité de charges positives dans la bande de valence et déplacent le niveau de Fermi vers la bande de valence.

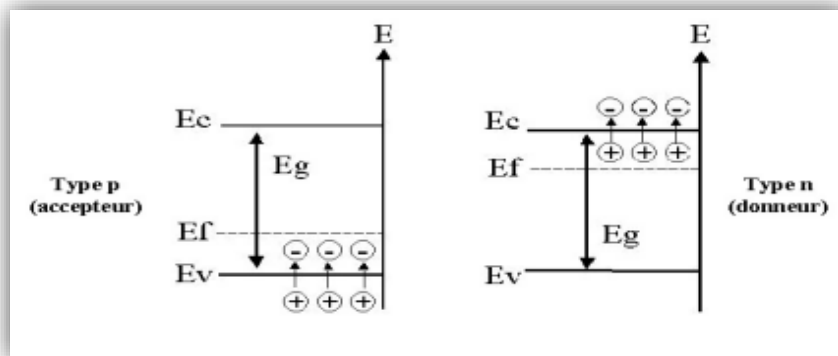


Figure I.3 : Schéma d'un caractère extrinsèque de semi-conducteur[2].

I.2.1 Semi-conducteur de type p, n :

Les semi-conducteurs sont généralement constitués de deux types (n, p). La différence entre les semi-conducteurs de type-n et de type-p est le principal matériau utilisé pour créer des réactions chimiques lors du dopage. Selon le matériau utilisé, l'orbitale externe aura cinq ou trois électrons, un chargé négativement (type-N) et un chargé positivement (type-P). Le dopage des semi-conducteurs intervient dans la réalisation de nombreux dispositifs électroniques : jonctions PN, transistors, LED, photodiodes, diodes laser, hétérojonctions

Chapitre I : Etude bibliographique

à modulation de dopage. Depuis 1960, plusieurs matériaux de type-n ont été répertoriés, tels que $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{In}$, $\text{InO}_2:\text{F}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$, GdInO_x . Les matériaux de type-p sont relativement rares. La première publication rapportant une conductivité de type-p concernait l'oxyde de nickel. Dans tous les critères considérés, il s'avère que la mobilité est à l'origine du problème : une observation est que les trous dans les matériaux de type-p ont tendance à être peu mobiles. Hiroshi Kawazoe et al[2]. Fournissez une explication et des solutions possibles au problème. Le problème vient de la forte différence entre les niveaux d'énergie des orbitales de valence de l'oxygène (2p) et des métaux (qui varient selon l'élément considéré). En particulier, l'orbitale de valence de l'oxygène est située à un niveau d'énergie beaucoup plus faible que l'orbitale de valence du métal. Le résultat est que dans les solides, ces orbitales n'interagissent pas et le solide a des propriétés ioniques. En général, la bande de valence d'un matériau est ainsi créée par les orbitales 2p de l'oxygène, et la bande de conduction par celles du métal (orbitales s, p ou d selon l'atome/ion considéré). Les trous assurant la conduction sont situés dans la bande de valence du matériau. Si la bande de valence du matériau n'est générée que par l'oxygène, les trous sont localisés localement au niveau de l'oxygène et sont donc très peu mobiles.

I.2.2 Effet de dopage sur les semi-conducteurs :

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs sont en grande partie liées au dopage.

Dans le cas des semi-conducteurs, une énergie supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite est suffisante pour promouvoir un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) et le niveau de Fermi est situé au milieu de cette bande interdite (voir la figure I.4). On parle alors de semi-conducteurs intrinsèques. Dans la réalité, les semi-conducteurs ne sont jamais parfaits et présentent tous des défauts structuraux ou des impuretés chimiques naturelles ou volontaires. Dans ce cas-là, on parle alors de semi-conducteurs extrinsèques. La présence de ces défauts ou impuretés va avoir des répercussions sur les propriétés électriques de ces matériaux. Il est alors possible de modifier la structure électronique des matériaux à l'aide de dopages intentionnels, c'est-à-dire en insérant des atomes étrangers dans les semi-conducteurs. L'apport d'impuretés dans le réseau atomique va créer de nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite et ainsi modifier les propriétés de matériaux. On distingue deux différents de dopage conduisant à deux types de conductivité dans les semi-conducteurs selon la nature des porteurs de charges majoritaires présents : la conductivité de type-n, qui est assurée par les

Chapitre I : Etude bibliographique

électrons dans la BC, et la conductivité de type-p assurée par les lacunes électroniques. Ces deux types de conductivité sont caractérisés par deux configurations différentes.

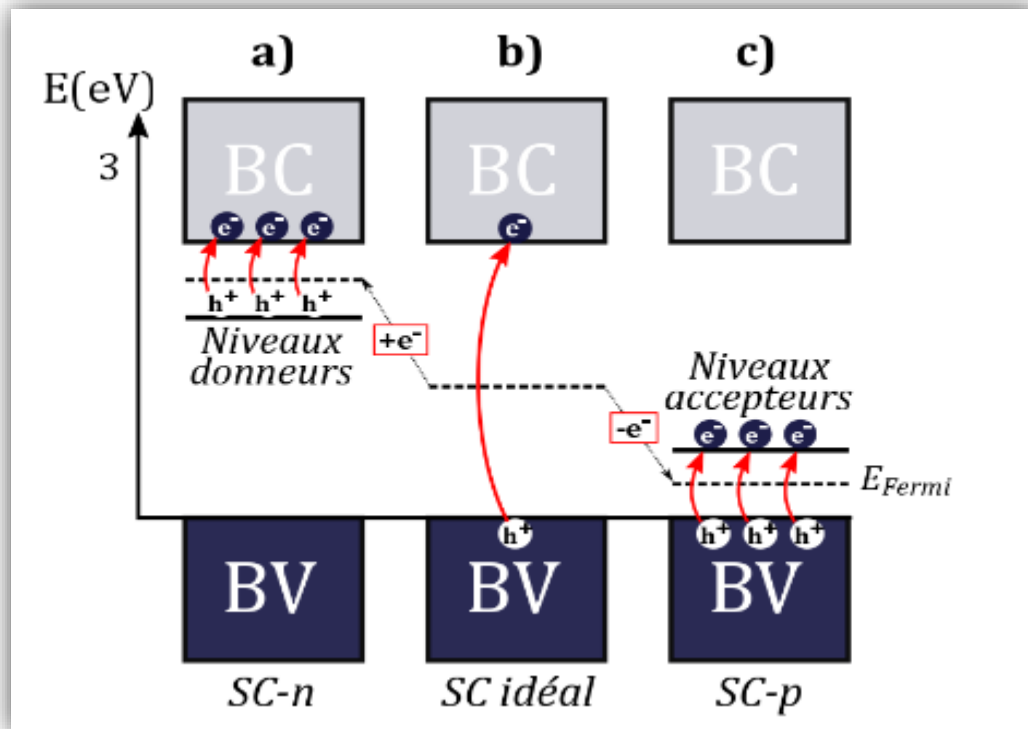


Figure I.4 : Représentation simplifiée des configurations électroniques a) semi-conducteur de type-n, b) semi-conducteur intrinsèque (idéal sans défaut) et c) semi-conducteur de type-p[4].

La conductivité de type-n est obtenue à l'aide d'un dopage n. ce dopage consiste à substituer un élément de notre semi-conducteur par un élément possédant un électron supplémentaire. Cela va se répercuter par la formation d'un niveau donneur d'électron sous la bande de conduction (avec de niveau de fermi qui va se déplacer pour se situer entre la BC et ce niveau donneur).

Dans le cas d'un dopage p, un élément de notre semi-conducteur est remplacé par un élément possédant un électron de moins. Un niveau accepteur d'électrons va alors se créer juste au-dessus de la bande de valence et le niveau de fermi va se positionner entre ce niveau accepteur et la BV.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.3 La notion de gap direct ou indirect :

Au sein des semi-conducteurs à gap direct, la zone de Brillouin (BZ) contient un vecteur d'onde (\vec{K}^{\rightarrow}), marquant le point de rencontre du maximum de la bande de valence avec le minimum de la bande de conduction.

Dans le cas des semi-conducteurs à gap indirect le minimum de la bande de conduction est situé à une distance $\Delta K \neq 0$ du maximum de la bande de valence dans la zone de Brillouin (ZB), Ceci est illustré dans la figure ci-jointe.

La transition électronique entre le haut de la bande valence (BV) de bas de la bande de conduction (BC) est accompagnée par le changement de la quantité Δp , Cela signifie que le vecteur d'onde ne peut pas rester constant tout au long de cette transition électronique.

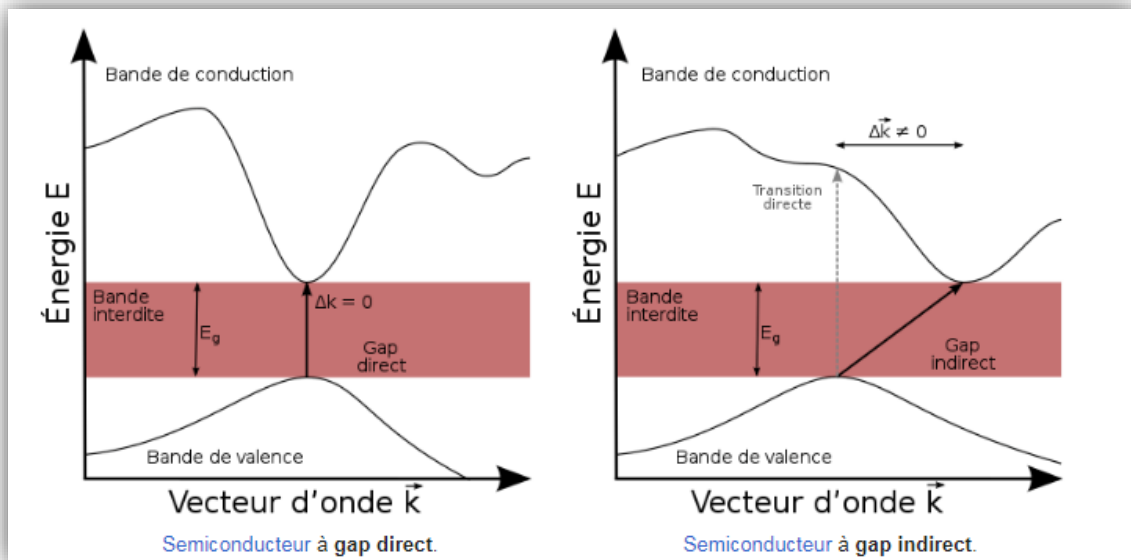


Figure I.5 : Structure de bande à gap direct et indirect[5].

I.4 L'oxyde de nickel

L'oxyde de nickel est l'un des semi-conducteurs antiferromagnétique les plus favorisés, il constitue la base de la vaste gamme d'application, et a fait l'objet de nombreuses recherches expérimentales et théoriques au cours des dernières années.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.4.1 Définition de l'oxyde de nickel :

Aussi connu sous le nom de bunsénite (figure I.6-A) à la formule chimique NiO[3], a été découvert en 1858[4]. L'oxyde de nickel qui est un composé binaire du groupe (VII-VI)[5], il existe dans la nature sous forme d'octaédres, cet oxyde se présente généralement sous la forme d'une poudre gris verdâtre ((Figure I.6-B) suivant la mode de préparation[3].

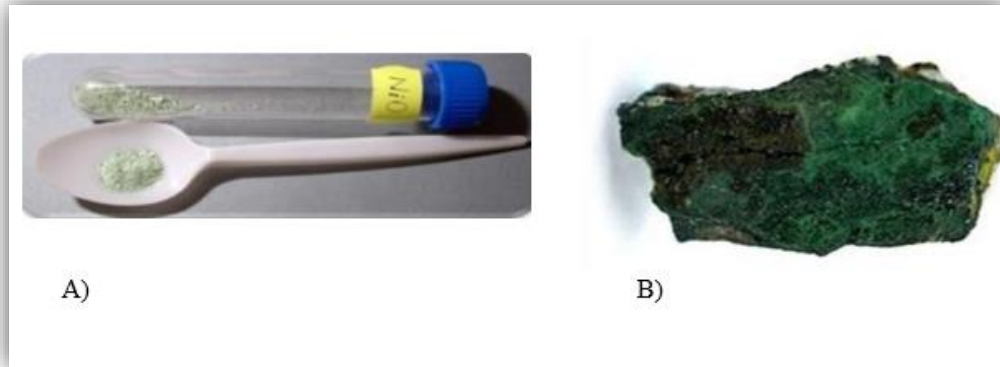


Figure I.6 : A) - Poudre d'oxyde de nickel, B) - Photo d'un cristal de bunsénite[6].

I.5 Les propriétés de NiO

I.5.1 Propriétés structurale de NiO :

L'oxyde de nickel (NiO) cristallise dans une structure cubique de type NaCl[6], cette structure cubique est composé de deux sous réseaux similaire A et B de telle sorte que tout atome de sous réseaux A n'a que des voisins appartenant au sous réseaux B et réciproque[7]. Le sous réseaux de l'anion (O^{2-}) et le sous réseaux de cation (Ni^{+2}) sont des structure cfc (cubique à face centrée)[6].

Le plan (100) est un plan mixte composé de (50% Ni et 50% O) et non polaire stable, les plans (111) sont alternés. La face (111) est une face polaire donc non stable[8].

Les principales propriétés cristallographiques sont résumées dans le tableau suivant :

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.2 : propriétés cristallographique d'oxyde de nickel (NiO).

Propriétés	La valeur	Réf
Paramètre cristalline	a = 4.177 (Å°) a = 4.194 (Å°)	[9]
Groupe d'espace	Fm3m	
Coordinance	6	[10]
Maile	a = b = c et $\alpha = \beta = \gamma = \pi / 2$	[8]
Réseau	A et B l'cation (Ni ⁺²) l'anion (O ⁻²)	
Rayon ioniques	(Ni ⁺²) = 72.0 Pm (O ⁻²) = 140 Pm	
Atomic coordinats of base	O ⁻² (0,0,0), Ni ⁺² (1/2,0,0)	[10]

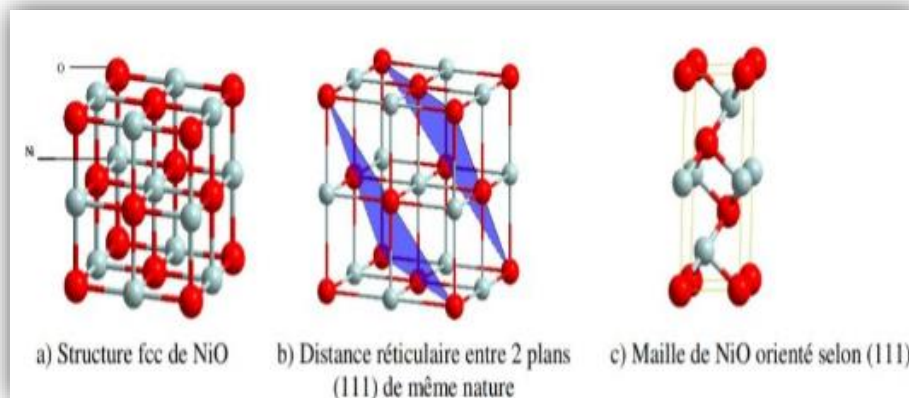


Figure I.7 : Structure fcc de l'oxyde de nickel et surface orientée selon le plan (111)[13].

I.5.2 Propriétés optiques de NiO :

L'oxyde de nickel est un matériau semi-conducteur de type p à large bande interdite (gap) varié entre (3.6 et 4 eV). NiO sous la forme massive à un indice de réfraction égal 2.33 et une transmittance variée entre (40%-80%). La figure I.8, montre la variation de transmittance optique en fonction de la longueur d'onde incident dans la gamme 200 - 1200 nm des couches minces de NiO non dopés pour différents volumes de solution déposées par la technique de spray pyrolyse à partir de la solution de nitrate de nickel hexa-hydraté (Ni(NO₃)₂.6H₂O)[11].

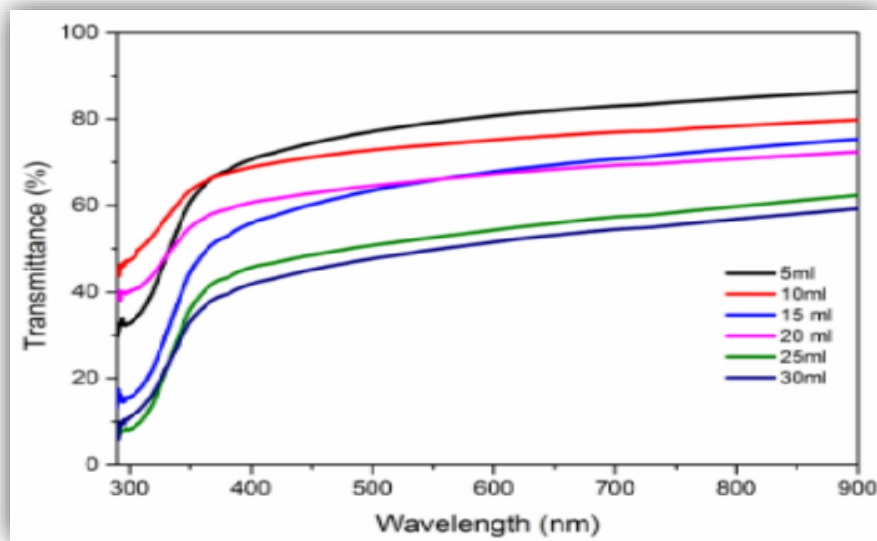


Figure I.8 : Variation de la transmittance de films minces de NiO préparés à 500°C avec différents volumes pulvérisés [11].

I.5.3 Propriétés morphologie de NiO :

Les propriétés morphologie de NiO sont présentées dans les figures comme suit :

La figure I.9 : les photo (a, b) représentent un dépôt de couches minces de NiO préparées par pulvérisation magnéton radio fréquence, on observe que la taille des grains est plus fine sur les substrats chauffés que celle dans les substrats non chauffés avec l'épaisseur des films de l'ordre de 500 nm[12].

La figure I.10 : les photo (a, b) représentent l'aspect morphologie des couches minces de NiO préparées par la technique de synthèse de nanotubes CVD[13].

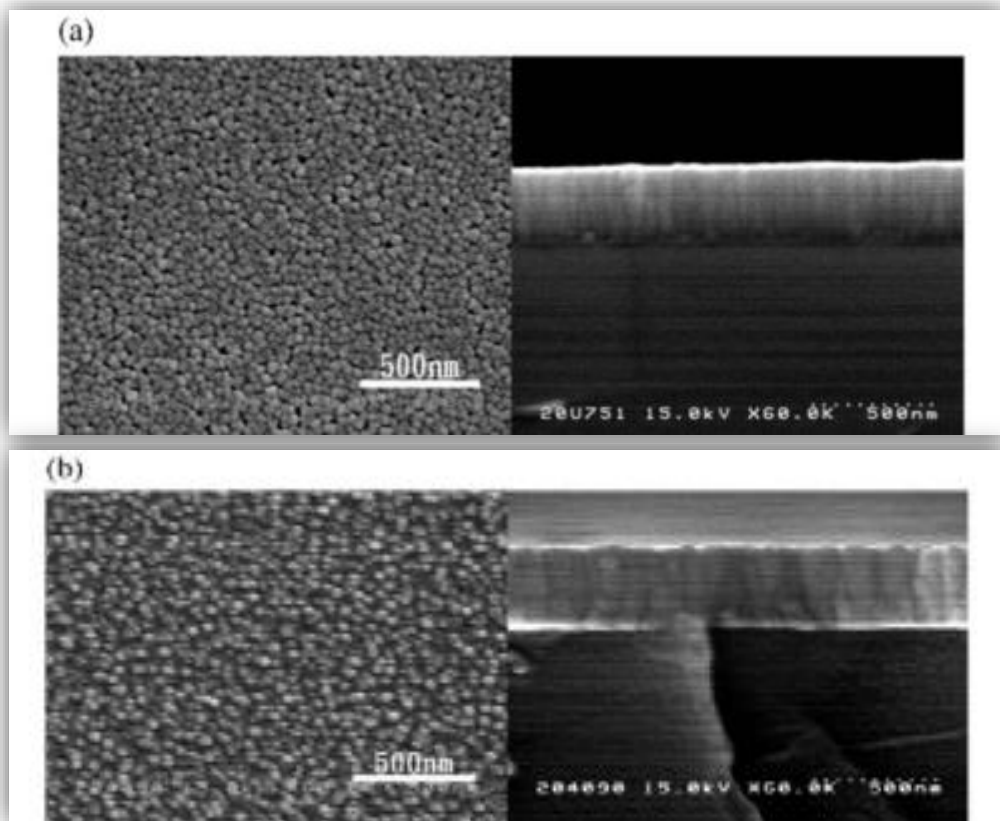


Figure I.9 : Morphologie de surface de NiO en couches minces préparées par pulvérisation magnétron radio fréquence (a)- substrats chauffés, (b)- substrats non chauffés [14].

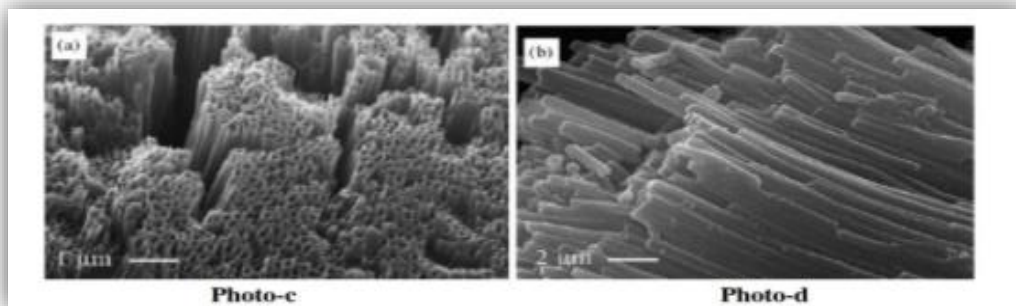


Figure I.10 : Morphologie de surface de NiO en couches minces préparée par la technique de synthèse de nanotubes CVD [14].

Chapitre I : Etude bibliographique

I.6 Les applications de NiO

I.6.1 Cellules photovoltaïques :

L'énergie photovoltaïque est basée sur la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique au moyen d'une cellule solaire photovoltaïque. une cellule solaire est composé d'une jonction PN l'une ayant un excès de porteurs de charge négative appelé type-N l'autre ayant un déficit d'électrons appelé type-P , Ceci nécessite des électrodes transparents et conductrices dans le domaine de visible, afin d'assurer le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière, grâce à ses propriétés optiques ,électriques et électroniques (forte transparence dans l'UV, conductivité électrique considérable, large gap optique),l'oxyde de nickel NiO est un semi-conducteur de type p à large bande interdite a quant à lui la particularité de présenter des caractéristiques de transparence optique élevées.

Récemment, des couches de NiO ont été utilisées comme couches de transport de trou dans des cellules solaires à pérovskites hybrides avec un rendement supérieur à 16% [14].

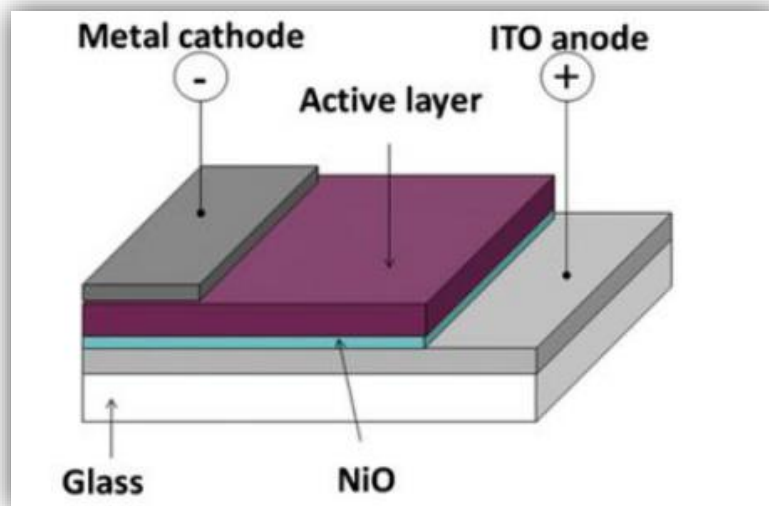


Figure I.11 : Schéma de la structure d'une cellule solaire [14].

I.6.2 Applications optoélectronique :

L'oxyde de nickel (NiO) est l'un des très rares oxydes semi-conducteurs de type p, dont l'étude suscite une attention croissante ces dernières années en raison de son applicabilité potentielle dans de nombreux domaines émergents de la recherche technologique[15].la transparence élevée dans le domaine visible de ce matériau à large bande interdite (3.6 et 4.0) eV [9], ainsi que sa grande conductivité des trous variaient de 4.78×10^{16} à $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ et la mobilité élevée des porteurs de charge comprises entre 1.31 et $662.25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ font du NiO une option appropriée pour les dispositifs optoélectroniques[15]. Parmi ces applications, le NiO est reconnu comme

Chapitre I : Etude bibliographique

un choix de premier ordre dans les dispositifs électrochromiques et les fenêtres intelligentes, les diodes électroluminescentes et les dispositifs d'éclairage, les résonateurs optiques, les guides d'ondes, les absorbeurs saturables, dans lesquels le NiO est largement utilisé comme matériau colorant anodique. Le comportement électrochromiques de cet oxyde de métal de transition est basé sur les changements de couleur liés aux variations de l'état d'oxydation de l'ion Ni sous une polarisation appliquée[15].

I.6.3 Effet antibactérien :

Les progrès réalisés ces dernières années dans le domaine des nanomatériaux à oxydes métalliques ont accru le potentiel des oxydes métalliques dans diverses applications. NiO a été utilisé dans les domaines de la médecine, de la biologie et des médicaments, il a également été utilisé comme un antibactérien, nous citons à titre d'exemple :

- V Gupta et al[16] : ils ont préparé des nanoparticules NiO pour déterminer leurs actions antibactériennes contre les souches bactériennes courantes *S. aureus* et *E. coli* et leur comparaison des actions antibactériennes au NiO en vrac et aux antibiotiques standard (tétracycline et gentamicine) à différentes concentrations. Les résultats ont montré que les nanoparticules NiO sont des meilleurs agents antibactériens et semblaient également meilleurs que les antibiotiques standard tétracycline et gentamicine, en particulier à de faibles concentrations, pour les bactéries à gram positif (*S. aureus*) et à gram négatif (*E. coli*).

- Mir Waqas Alam et al[17] : Dans la présente étude, les puissantes activités antibactériennes des nanoparticules NiO et des nanoparticules NiO dopés Mo ainsi que leur mécanisme antibactérien sont étudiés. L'activité bactéricide de NiO et de Mo dopé les nanoparticules NiO contre les souches gram-positives de *Bacillus subtilis* (*B. subtilis*) et de *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) et les souches gram-négative de *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*) et d'*Escherichia coli* (*E. coli*). L'étude a révélé que le NiO et le NiO dopé par Mo ont des propriétés antibactériennes puissantes,

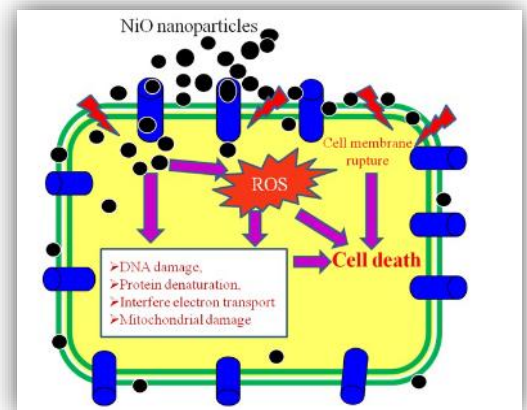


Figure I.12 : Les mécanismes hypothétiques d'action des nanoparticules NiO pour activité antibactérienne.

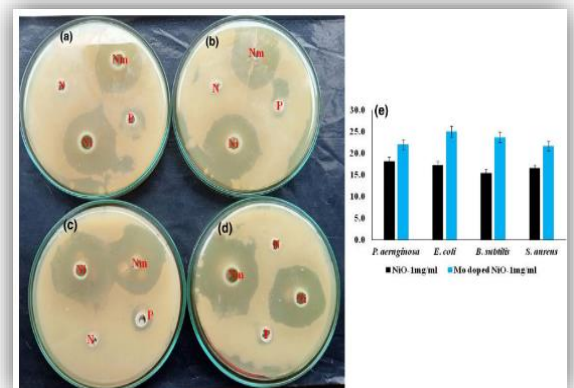


Figure I.13 : Efficacité antibactérienne du Ni et du NiO dopé au Mo contre (a) *P. aeruginosa*, (b) *E. coli*, (c) *S. aureus*, et (d) *B. subtilis*. (e) Diagramme à barres comparatif.

Chapitre I : Etude bibliographique

comme l'indique la figure I.13 : il a été découvert que les nanoparticules NiO dopés au Mo présentaient un meilleur potentiel d'inhibition et de lyse dans comparaison avec les nanoparticules de NiO purs en raison du potentiel de pénétration élevé des nanoparticules dopées en raison de leur petite taille.

I.6.4 Dégradation photocatalytique :

L'eau est l'élément vital pour la survie des êtres vivants. Elle occupe une bonne partie de la surface de la terre[18], mais environ 15 % de l'eau dans le monde contaminée est laissée à la nature sans traitement. Il existe de nombreuses méthodes physiques, chimiques et biologiques pour éliminer les colorants des eaux usées. Le processus photocatalytique, qui décompose les déchets organiques par oxydation, est une méthode simple et efficace. La photocatalyse est une méthode respectueuse de l'environnement pour nettoyer l'eau car elle utilise l'énergie solaire renouvelable, peu coûteuse. Divers oxydes métalliques tels que TiO_2 , ZnO , CdO , NiO , Fe_2O_3 , V_2O_5 , Co_3O_4 ont été utilisés comme photocatalyseurs pour la photodégradation de colorants. Le processus de photocatalyse est enraciné dans une séquence d'événements commandée par les électrons qui se produit spécifiquement à la surface d'un catalyseur. Ce principe peut être décomposé en une séquence de trois étapes distinctes [19].

✚ La génération de paires d'électrons et de trous.

Le fait de soumettre le photocatalyseur à un rayonnement photonique d'un niveau d'énergie égal ou supérieur à celui de la bande interdite entraîne la formation d'un trou (h^+) dans la bande de valence et la libération d'un électron (e^-) dans la bande de conduction.

✚ Le processus de séparation des électrons et des trous :

La durée de vie des paires électron-trou est courte. 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.

✚ Les processus d'oxydation et de réduction.

Le processus implique la migration des charges créées vers la surface du catalyseur, où elles interagissent avec des substances adsorbées qui peuvent soit donner soit accepter des électrons. La dépollution se concentre principalement sur les réactions d'oxydation ou de réduction qui ont lieu au cours de ce processus. (Voire figure I.14).

Chapitre I : Etude bibliographique

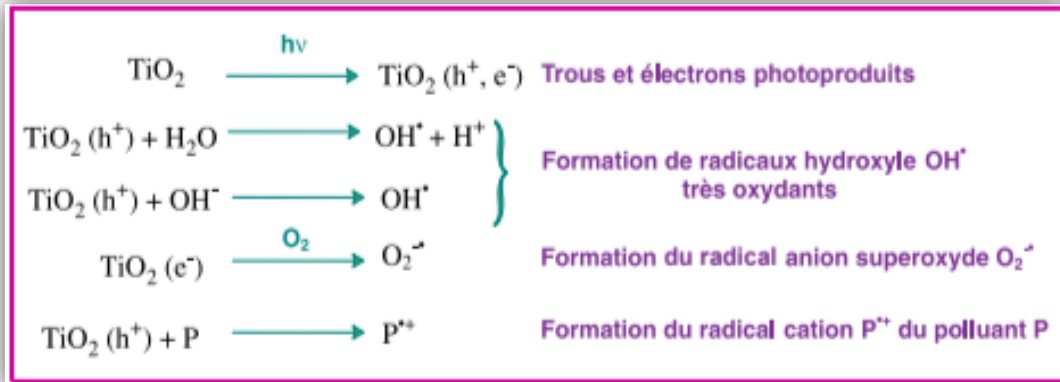


Figure I.14 : Equations de formations des espèces réactives à la surface du TiO_2 [20].

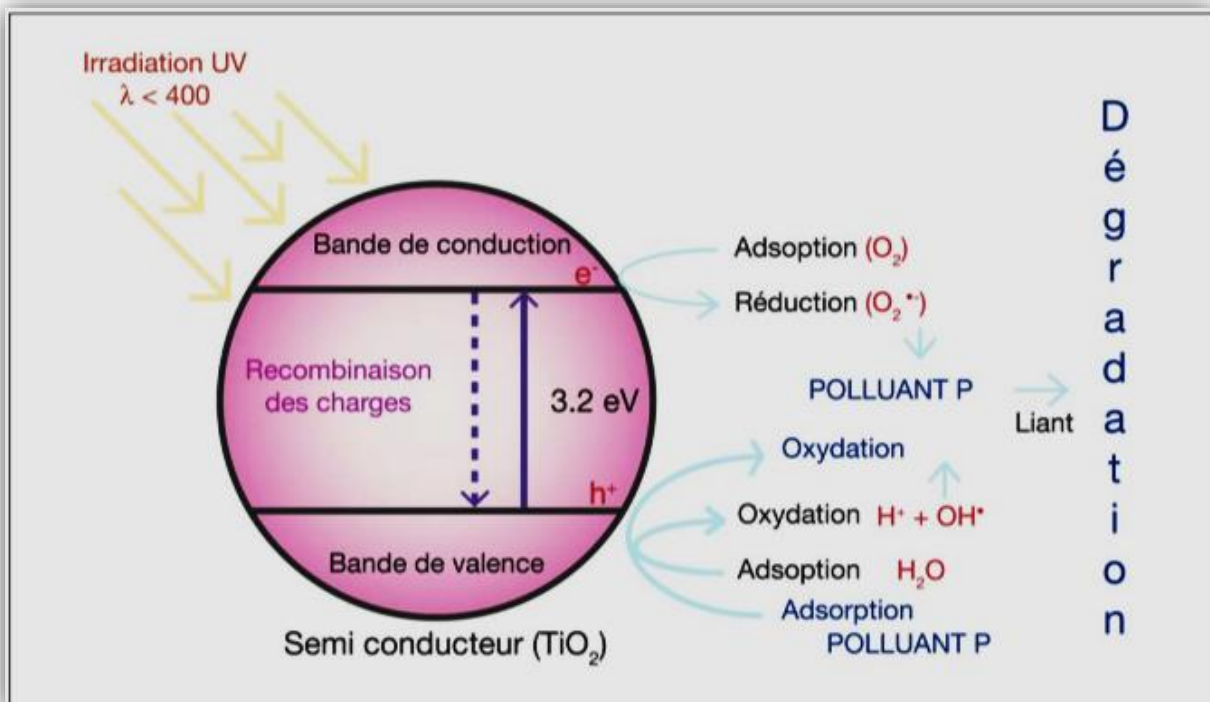


Figure I.15 : Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2 [20].

Aujourd'hui, une photocatalyse plus économique est étudiée. Pour les applications photocatalytiques, NiO se distingue parmi les oxydes métalliques semi-conducteurs nanostructures[20].

Noua et al[21]. Ont produit des films minces de NiO par trempage sol-gel. Ils ont étudié l'activité photocatalytique du bleu de méthylène sous la lumière du soleil. Ils ont été exposés à la lumière du soleil pendant 4 à 5 heures. Ils ont trouvé que le bleu de méthylène était dégradé par les films minces de NiO de 89%.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.7 Notion de couche mince :

En principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions (appelée épaisseur) a été fortement réduite, de sorte qu'elle varie de quelques nanomètres "nm" à quelques micromètres " μm ". Cette très petite distance entre deux surfaces frontières conduit à des perturbations de la plupart des propriétés physiques[22]. La différence essentielle entre les matériaux à l'état massif et à l'état de couche mince tient en fait au fait qu'à l'état massif le rôle du confinement dans les propriétés est généralement négligé, alors qu'à l'état de couche mince c'est l'inverse, avec les effets dominants liés à la surface limite[23]. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bi dimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet des limites deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif[24].

I.7.1 Techniques expérimentales d'élaboration des couches minces :

La diversité des utilisations de l'oxyde de nickel NiO nécessite la production de couches minces à l'aide d'une variété de techniques. Ces méthodes sont largement classées en catégories physiques et chimiques, et les deux catégories offrent plusieurs options pour produire des couches minces.

Pour obtenir les résultats souhaités, une gamme de techniques peut être employée. Le dépôt physique en phase vapeur (PVD), la pulvérisation cathodique et ionique, l'ablation laser et l'épitaxie par faisceau moléculaire (MBE) font partie des méthodes physiques. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), en revanche, est un procédé chimique qui peut être utilisé. Certaines des techniques utilisées dans la synthèse des matériaux comprennent le dépôt chimique en phase vapeur, l'électrochimie, la pyrolyse par pulvérisation, ainsi que la méthode colloïdale et sol-gel.

Les techniques les plus utilisées de dépôts des films minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme (figure I.16) suivant :

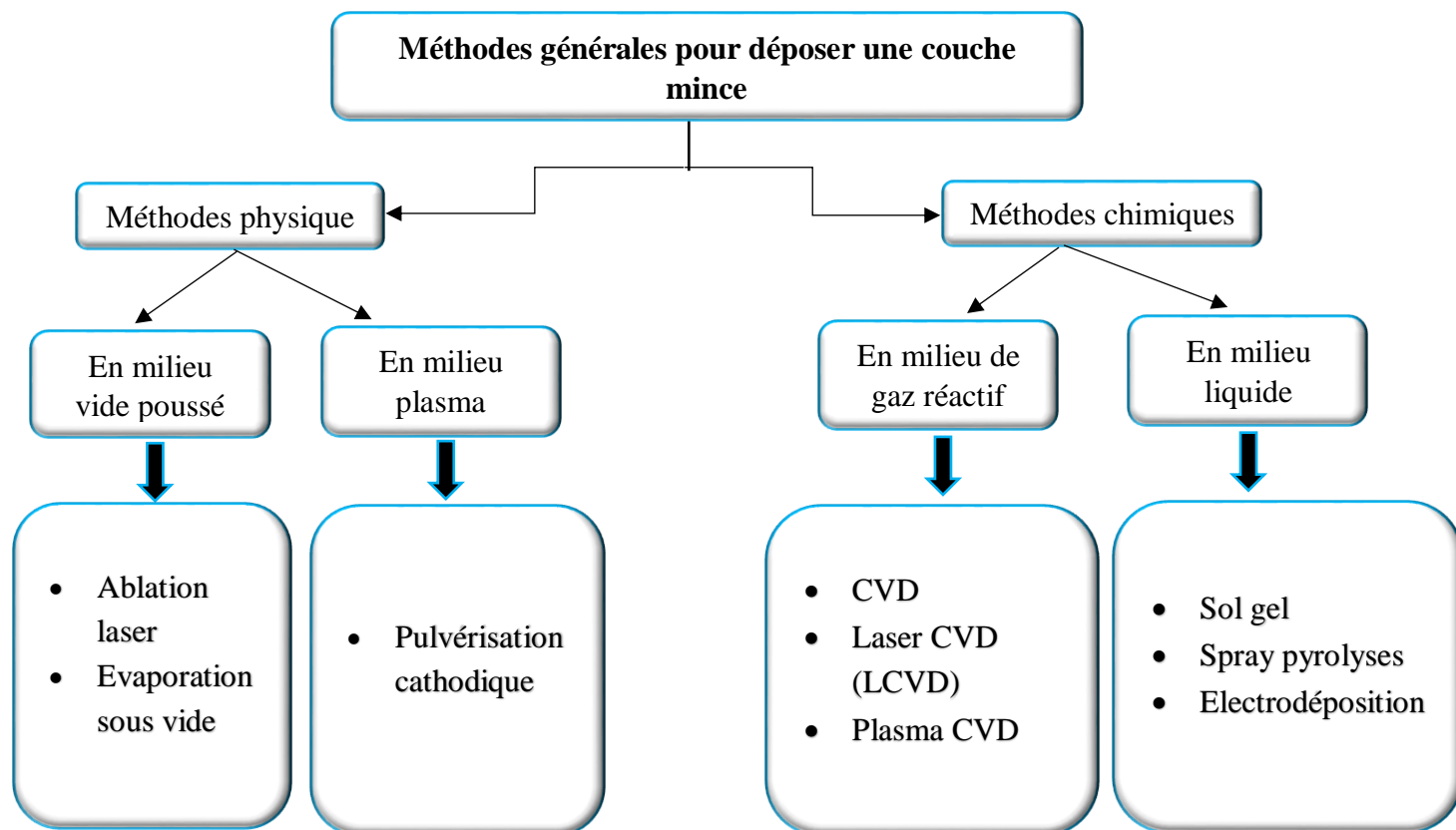
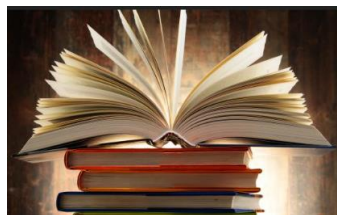


Figure I.16 : Techniques de dépôt de couche mince.

Références



- [1] B. ALOUCHE, R. BELABID, Synthèse et Caractérisation de SnO₂/ZnCo₂O₄ nano composite: vers des applications en photocatalyse, université ibn khaldoun-tiaret, 2018.
- [2] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H.J.M.B. Hosono, Transparent p-type conducting oxides: design and fabrication of pn heterojunctions, 25 (2000) 28-36.
- [3] H. Labidi, L. Hedjeris, Elaboration et caractérisations de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques, DOI (2016).
- [4] S. Benhamida, Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Nickel (NiO) Elaboré Par Spray Pyrolyse, Université Mohamed Khider-BISKRA, 2018.
- [5] محمد, كمال. الباقي, ت. ع. رياض, نيدر. ع. فار, رياض, نيدر. ع. الباقي, ت. حمد, كمال. L'effet de la molarité de nickel sur les propriétés des couches minces d'oxyde de nickel NiO élaborées par la technique de spray pyrolyse alimentée par énergie solaire, DOI (2019).
- [6] N.E.H. Moussaoui, Élaboration et caractérisation des films minces d'oxyde de nickel dopé Mn, 2018.
- [7] M.J.M.d.m. Mena, Université l'arbi Tebessi-Tébessa, Influence du recuit sur les propriétés optoélectroniques des couches minces de (ZnO) 1-x (NiO) x, DOI (2015).
- [8] R. Barir, Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nickel (NiO) Elaborées par Spray, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2018.
- [9] M. Ghougali, Elaboration and characterization of nanostructuring NiO thin films for gas sensing applications, University of Mohamed Khider, BISKRA, 2019.
- [10] B. Polteau, Étude de semi-conducteurs de type p nanostructurés à base de métaux de transition pour une application en DSSC-p, Université de Rennes 1, 2016.
- [11] S. Benhamida, B. Benhaoua, R. Barir, A. Rahal, A. Benhaoua, Effect of sprayed solution volume on structural and optical properties of nickel oxide thin films, DOI (2017).
- [12] H.-L. Chen, Y.-M. Lu, W.-S.J.T.S.F. Hwang, Thickness dependence of electrical and optical properties of sputtered nickel oxide films, 498 (2006) 266-270.
- [13] H.K. Liu, G.X. Wang, Z. Guo, J. Wang, K.J.J.o.n. Konstantinov, nanotechnology, Nanomaterials for lithium-ion rechargeable batteries, 6 (2006) 1-15.
- [14] Y. Ghalmi, Etude du comportement électrochimique et optique de couches minces d'oxyde de nickel (NiO): application en photovoltaïques, 2019.
- [15] M. Taeño, D. Maestre, A.J.N. Cremades, An approach to emerging optical and optoelectronic applications based on NiO micro-and nanostructures, 10 (2021) 1785-1799.
- [16] V. Gupta, V. Kant, A. Gupta, M.J.H.φ. Sharma, химия, математика, Synthesis, characterization and concentration dependant antibacterial potentials of nickel oxide nanoparticles against Staphylococcus aureus and Escherichia coli, 11 (2020) 237-245.
- [17] M.W. Alam, A. BaQais, T.A. Mir, I. Nahvi, N. Zaidi, A.J.S.R. Yasin, Effect of Mo doping in NiO nanoparticles for structural modification and its efficiency for antioxidant, antibacterial applications, 13 (2023) 1328.
- [18] K. Chetouane, K. Ghaddar, S.E. Kouras, ETUDE CINETIQUE DE LA DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE ET PHOTOINDUITE DU COLORANT BLEU DE METHYLENE EN SOLUTION AQUEUSE, université de jijel, 2021.

Chapitre I : Etude bibliographique

- [19] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in solid state chemistry*, 32 (2004) 33-177.
- [20] S. Kerli, A.K. Soğuksu, M.J.I.J.o.M.P.B. Kavgacı, Production of nickel oxide nanostructure particles and their photocatalytic degradation of different organic dye, 34 (2020) 2050081.
- [21] A. Noua, H. Farh, R. Guemini, O. Zaoui, T.D. Ounis, H. Houadsi, H. Aounallah, Photocatalytic degradation of methylene blue by NiO thin films under solar light irradiation, *Journal of Nano Research, Trans Tech Publ*, 2019, pp. 152-157.
- [22] L.J.R.D.M.C.D.I.T. Tomasini, *Les traitements de surface sous vide*, 98 (2001) 411-418.
- [23] C.J.J.o.A.P. Thompson, Secondary grain growth in thin films of semiconductors: Theoretical aspects, 58 (1985) 763-772.
- [24] O.J.M.d.M. Daranfad, Université Mentouri, Constantine, *Elaboration et caractérisation des couches minces de Zinc préparé par spray ultrasonique*, DOI (2007).

**II. La Méthode d'élaboration
et Techniques de
Caractérisation**

Introduction

Ce chapitre est divisé en deux parties où nous présenterons dans la première partie la technique spray pyrolyse qui nous avons utilisé dans notre travail, tandis que la deuxième partie on décrit les techniques que nous avons utilisées pour caractériser les couches minces élaborées ; la diffraction de rayons x (DRX) pour étudier les propriétés structurales des échantillons, la spectroscopie UV-Visible pour la mesure de la transmittance et d'en déduire la valeur du gap optique, la microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que l'analyse EDS permet de déterminer de manière qualitative et semi-quantitative la composition chimique d'un échantillon en le bombardant avec un flux d'électrons et en analysant les rayons x émis. La rapidité d'analyse EDS est exploitée pour identifier un échantillon inconnu.

II.1 Technique de dépôt par pulvérisation chimique "spray"

II.1.1 Choix de la technique de dépôt :

Le choix de cette technique pour élaborer des couches minces est motivé pour les raisons suivants :

- ◆ Possibilité de déposer une large gamme de matériaux.
- ◆ Une technique simple consiste à utiliser un pulvérisateur pour appliquer le précurseur.
- ◆ Une méthode facile pour produire des couches minces de différentes compositions.
- ◆ Équipement disponible à faible coût.
- ◆ Cette technique adaptée pour déposer des oxydes conducteurs, et les applications de cellules solaires. La texture de surface résultante des couches obtenues grâce à cette méthode capture efficacement la lumière, ce qui en fait une option particulièrement souhaitable.

II.1.2 Spray pyrolyse :

En 1966, Chamberlin et Skarman introduisent la technique de pulvérisation chimique "SPRAY" pour la préparation de couches minces CdS et leur application dans une cellule solaire. Le processus de CdS s'est avéré polyvalent dans la création de divers matériaux, notamment (Cd, Zn) Sn, CuInS₂ et FeS₂...[1], ainsi que pour l'obtention de films minces d'oxydes transparents et conducteurs (SnO₂, ZnO, NiO...).[2, 3]

Le terme couramment utilisé pour ce processus scientifique est "pyrolyse par pulvérisation". Le procédé comprend deux étapes distinctes : la pulvérisation et la pyrolyse [4].

Chapitre II : la Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation

"spray" est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur. La pyrolyse fait référence au processus de chauffage du substrat, dérivé du mot "pyrolytique".

II.1.3 Principe général du procédé spray pyrolyse :

Une solution contenant les différents constituants de matériau à déposer est pulvérisée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [5]. L'expérience peut être réalisée à l'air [6], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [7]. Cette méthode permet de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de micromètres (μm) de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat.

La description de la formation des films par la méthode de la pulvérisation pyrolytique « Spray pyrolysis » peut être résumée comme suit [8] :

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

II.1.4 Mécanisme de la formation de la couche mince par spray pyrolyse :

Dans la pyrolyse par pulvérisation, les paramètres expérimentaux tels que la solution du précurseur, la décomposition du précurseur, l'atomisation et le transport de l'aérosol sont très importants pour examiner la structure, la composition, la topologie de la surface, les propriétés électriques et optiques des films minces. Plusieurs de ces paramètres sont étudiés dans la section suivante [9].

➤ Solution de précurseur

La solution du précurseur est le principal paramètre important dans la production de films minces à partir de différents composés.

Les solutions aqueuses sont généralement utilisées en raison de leur faible coût, de leur simplicité de manipulation et de l'existence d'une large gamme de sels métalliques solubles dans l'eau. Le soluté doit être très soluble pour obtenir un rendement maximal. Les solutions

Chapitre II : la Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation

alcooliques et organiques ont été utilisées pour synthétiser les matériaux organiques des solutions céramiques non oxydées.

➤ Atomisation de la solution de précurseur

L'opération critique de la méthode de pyrolyse par pulvérisation consiste à produire une surface homogène et des gouttelettes soyeuses par décomposition thermique. Différentes méthodes d'atomisation telles que pneumatiques, ultrasoniques et électrostatiques ont été appliquées pour la formation d'aérosols de solution. Certaines méthodes d'atomisation comme la pyrolyse électrostatique par pulvérisation, la pyrolyse par pulvérisation microprocesseur, la pyrolyse par rayonnement, la technique d'atomisation par nébulisation ultrasonique, etc. sont également utilisées. Ces types d'atomiseurs varient en fonction de la vitesse des gouttelettes, de leur taille et de leur taux d'atomisation. La taille des gouttelettes produites par les buses pneumatiques ou à pression diminue lorsque la différence de pression entre les gouttelettes et la vitesse d'atomisation est plus élevée.

➤ Décomposition du précurseur

Lorsqu'une gouttelette frappe la surface du substrat, des processus tels que l'évaporation du solvant résiduel, l'étalement des gouttelettes et la décomposition du sel.

Viguier et Spitz ont proposé les processus qui permettent de suivre la décomposition des gouttelettes lorsque la température du substrat augmente, la figure II.1 illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient [10].

- Processus I : À des températures plus basses, les gouttelettes qui tombent directement sur le substrat se dessèchent, laissant derrière elles un précipité sec. Ce résidu subit ensuite une décomposition.
- Processus II : Pendant le processus de transport, à mesure que la température augmente, le solvant subit une évaporation complète avant même que les gouttelettes n'atterrissent sur la surface du substrat. Le précipité sec entre alors en collision avec le substrat, se décomposant lors de l'impact.
- Processus III : Lorsqu'elle est soumise à des températures encore plus élevées, le solvant s'évapore également lorsque la gouttelette s'approche du substrat, et à ce moment les précipités formés après décomposition se dissipent et se subliment (passage direct de l'état

Chapitre II : la Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation

solide à l'état gazeux). En conséquence, la vapeur diffuse sur le substrat, déclenchant une réaction hétérogène.

- Lorsque le processus IV atteint ses températures les plus élevées, le précurseur (un composé métallique) subit une vaporisation avant même d'atteindre le substrat. Par conséquent, les particules solides se forment après la réaction chimique en phase vapeur.

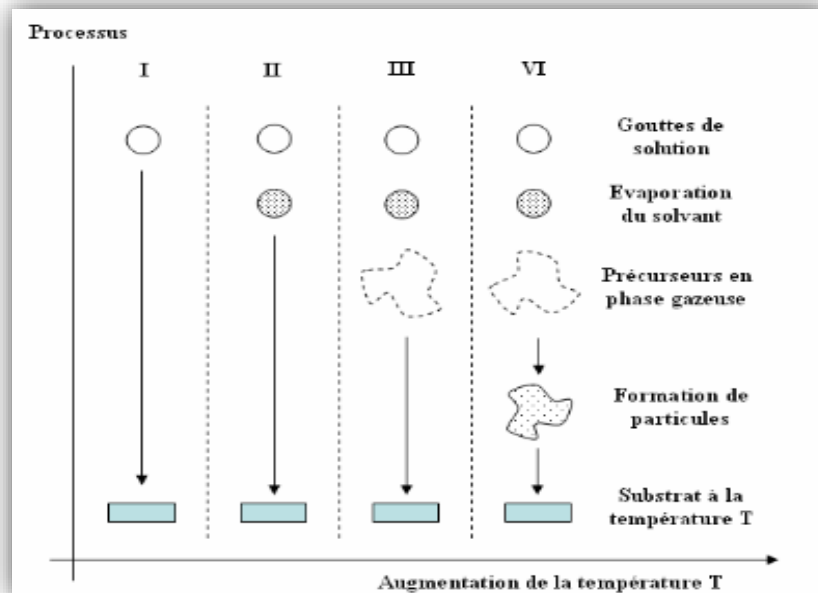
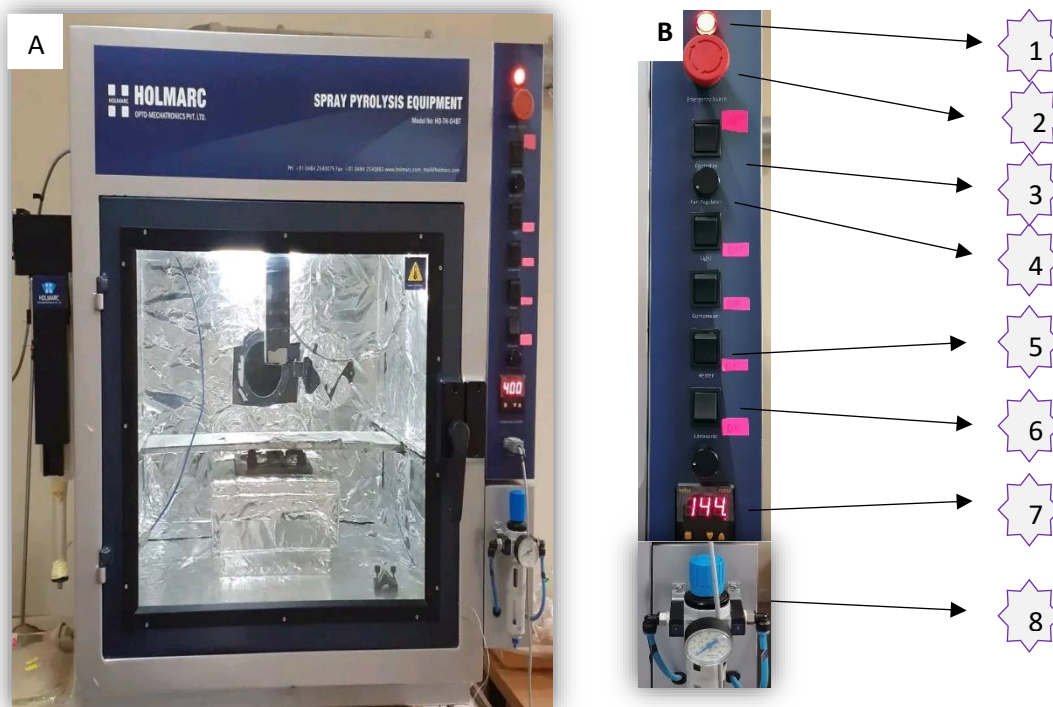


Figure II.1: Présentation des différents processus pouvant intervenir en spray CVD selon la température de dépôt [10].

II.2 Montage expérimental spray pyrolyse

Un banc expérimental, installé au centre de microscopique à l'Université d'Oran 1 Ahmed ben Bella (machine du modèle Holmarc HO-TH0-04BT), de dépôt de couches minces par pulvérisation pyrolytique « spray pyrolyse ». Représenté dans la figure II.2. L'ensemble du matériel est piloté par un logiciel adapté à cette technique de pulvérisation. Les paramètres modulables sont le taux de distribution de la solution, la vitesse de déplacement de la tête de pulvérisation, la distance bec substrat, le temps de dépôt et la température du substrat.



(A) Four de dépôt type Holmarc.

(B) Tableau de commande.

Figure II.2 : Photo de la chambre expérimentale du système de spray pyrolyse laboratoire de l'université d'Oran 1 Ahmed ben Bella.

- | | | | |
|---|---------------------------|---|---|
| 1 | Indicateur. | 5 | Interrupteur de la lampe intérieur du four. |
| 2 | Bouton d'arrêt d'urgence. | 6 | Mode ultrasonic. |
| 3 | Controleur. | 7 | Régulateur de température. |
| 4 | Ventilateur de l'air. | 8 | Régulateur de pression. |

II.2.1 Les caractéristiques principales

- Un système de distribution à base de microprocesseur.
- Un motif de pulvérisation programmable.
- Atomisation d'air comprimé.
- La buse de pulvérisation ultrasonique facultative.
- Chauffage de substrat avec un contrôle de température PID.
- Fonctionnement sur PC via le port RS232.

II.2.2 Les spécifications

Le déplacement X / Y 200/200 mm

La vitesse X / Y 10 – 800 / 1 – 12 mm/s

Le distributeur

La pompe seringue

Le volume 250 ml, 50ml

Le volume de la seringue 20 ml

Le taux de distribution ... 1 – 20 ml / min

Le taux de distribution ... 50 – 10000 µl /min.

Le Chauffage de substrat

La température La température de la pièce – 500°C

Le contrôle de température PID

La consommation électrique 2000 W

Les dimensions de surface 175 x 175 mm

Le compresseur

La consommation électrique 1 hp

Le Contrôleur du moteur pas-à-pas

Le type d'unité Bipolaire

Le nombre d'unités 3

La connectivité du PC La série (RS232C)

Le logiciel

Les configurations minimales requises :

Chapitre II : la Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation

Système d'exploitation Windows 9x / xp / 2000

La mémoire 64 MB

L'espace de Disque Dur 10 MB

Le port La série (RS232C)

II.2.3 Les composants de base de l'appareil

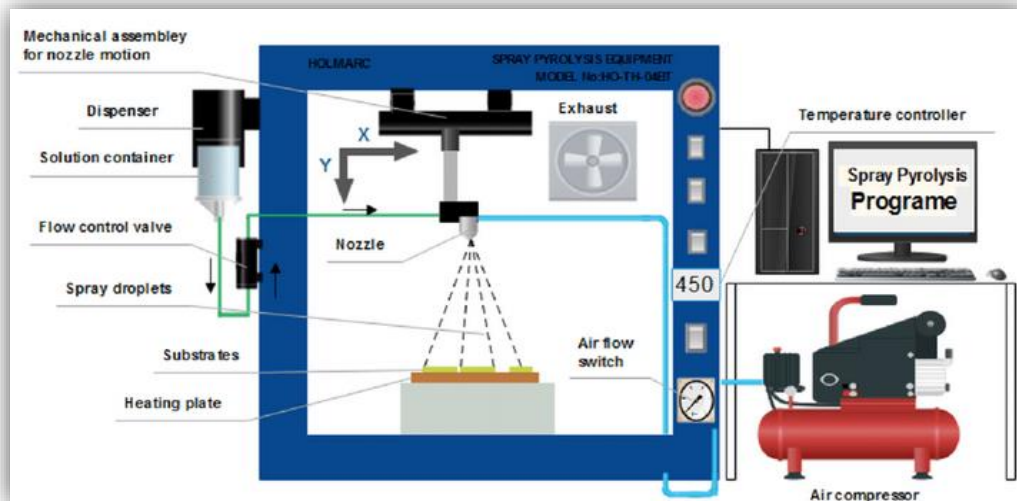


Figure II.3 : Schéma expérimentale du système de spray pyrolyse du modèle Holmarc (HO-TH0-04BT) [11].

II.3 Le rôle des principaux éléments du bâti HOLMARC utilisé [12, 13] :

II.3.1 Compresseur



Figure II.4 : Compresseur.

Un compresseur vient comme une unité séparée. Il fournit l'air comprimé nécessaire à pulvériser la solution d'enrobage sur le substrat. Un régulateur de pression contrôle la pression de l'air à

Chapitre II : la Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation

un niveau spécifique en allumant et atteignant automatiquement le compresseur en fonction du niveau de pression prévaut .

II.3.2 le régulateur de pression



Figure II.5 : Régulateur de pression.

Le régulateur de pression contrôle la pression de l'air provenant de l'unité du compresseur. Elle est fixe à l'avant de l'équipement.

II.3.3 La pompe seringue

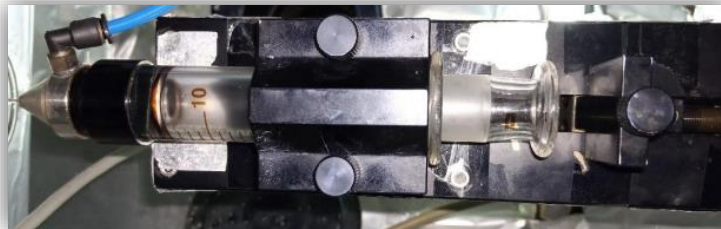


Figure II.6 : Pompe seringue.

La pompe à seringue permet de fournir une quantité précise de fluide à un débit spécifié. Elle est connectée au contrôleur de pyrolyse par pulvérisation pour contrôler son débit.

II.3.4 Le chauffage de substrat

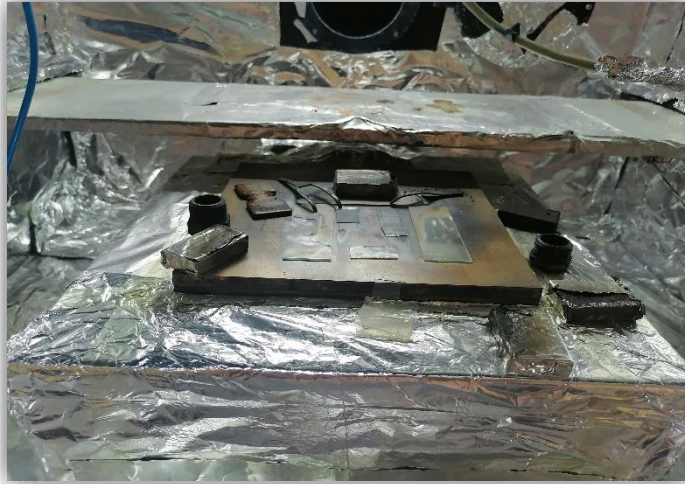


Figure II.7 : Système de chauffage du porte-substrat du bâti Holmarc.

La matière du plateau chauffant est résistante aux changements brutaux de température et aux produits chimiques abrasifs. Il est muni d'un système de régulation qui minimise la différence de température provoquées par la solution pulvérisée et le flux du gaz porteur. Ce système de régulation de température est relié à un thermocouple du type K (chromelle-allume).

II.3.5 Moteur d'entraînement

Le mouvement de la tête de pulvérisation dans le plan XY est réalisé grâce à des étapes entraînées par un moteur pas à pas. Il y a des interrupteurs de position au niveau des deux extrémités des étapes de prévention de surmenage. Ces étapes sont entraînées en utilisant des moteurs pas à pas qui peuvent être contrôlés par le contrôleur de Spray pyrolyse qui est placé à l'intérieur de la machine.

II.4 Logiciel du pilotage

Le système de dépôt est contrôlé par un système informatique de pilotage, Les commandes utilisées dans ce travail sont regroupés dans le tableau II.1 suivant

Tableau II.1: Les Paramètres de dépôt.

Home[XY]	Déplacer la tête à la position initiale [0,0]
Speed [10,10]	Vitesse de balayage en (mm .s ⁻¹)
Move [X, Y]	Mouvement de la tête vers la position de coordonnées X et Y.
Move [X « », Y « »]	Définition de la surface a balayé.
Air on	Activer l'air issue du compresseur.
Spray On	Injecter la solution à déposer.
Durations	Durée de dépôt.

Pour caractériser les différents processus de dépôt, il faut spécifier les paramètres suivants :

- Le milieu transporteur (solide, liquide, gaz ou vide).
- La nature des particules de revêtement (atomes, molécules, ions).
- La méthode d'introduction du matériau de revêtement dans le milieu (mélange, dissolution, évaporation, réaction sur une des électrodes).
- La nature de la réaction sur la surface du substrat (condensation, réaction chimique, implantation).[14]

II.5 Techniques de caractérisation :

II.5.1 Technique de diffraction des rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons x (DRX) est l'une des méthodes de caractérisation les plus utiles car elle peut fournir un grand nombre d'informations sur le film sans nécessiter beaucoup de préparation de l'échantillon. La diffraction des rayons x peut être utilisée pour étudier les propriétés cristallographiques des films minces préparés, telles que la détermination de la structure cristalline, l'orientation des cristallites dans un échantillon, la qualité cristalline et la taille des cristallites. Les deux principaux avantages de la diffraction des rayons x pour l'analyse des couches minces sont les suivants [15] :

Chapitre II : la Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation

1. Les longueurs d'onde des rayons x sont de l'ordre des distances atomiques dans la matière condensée, ce qui qualifie particulièrement leur utilisation en tant que sondes structurales.
2. Les techniques de diffusion des rayons x sont non destructives et laissent l'échantillon examiné intact. L'échantillon étudié.

Principe de diffraction des rayons x

Le principe de la DRX est la diffraction des rayons x monochromatiques et parallèles générés par une source sur un échantillon solide plat ou une poudre. Un détecteur reçoit le faisceau diffracté par l'échantillon et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Les pics de diffraction correspondant à la famille de plan considérée, avec le pas de maille d_{hkl} , sont responsables de la diffraction à l'angle θ et vérifient la loi de Bragg. Lorsque les atomes sont organisés le long des plans cristallins dans un solide, la diffraction se produit selon la loi de Bragg [16].

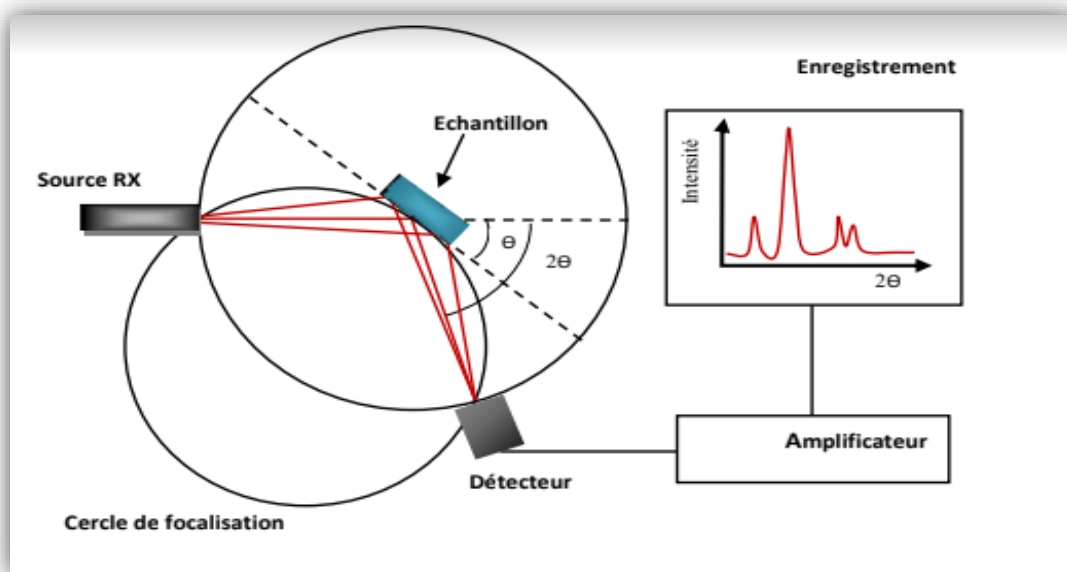


Figure II.8 : Schéma d'un diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano [17].

- Détermination des distance inter réticulaire « la loi de Bragg »

Equation II.1 :

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

II.1

Chapitre II : la Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation

θ_{hkl} est l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indice de Miller (h, k, l) exprimé en degrés.

d_{hkl} est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l) exprimé en (Å).

n est le nombre entier.

λ est la longueur d'onde du faisceau incident exprimé en (Å) et n l'ordre de la diffraction.

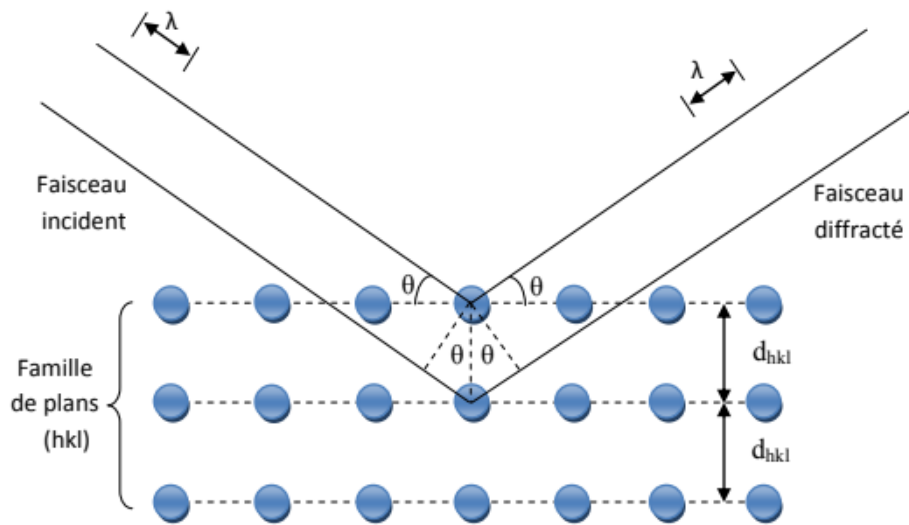


Figure II.9 : Diffraction de rayons x par une famille de plans réticulaires (hkl) [17].

➤ Calcul de la taille moyenne des cristallites

Une autre information que nous pouvons extraire d'un diagramme de diffraction des rayons x est la taille moyenne des cristallites. En fait, Scherrer [17, 18] a montré que la taille des particules est inversement proportionnelle à la largeur des pics de diffraction. Cette dimension peut être obtenue en appliquant la relation suivante (Equation II.2) :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \times \cos(\theta)} \quad \text{II.2}$$

Avec D taille moyenne des cristallites en (nm),

K Constante de Scherrer ($K=0,9$ dans le cas profils gaussiens),

λ Longueur d'onde de rayonnement incident en (nm),

θ Angle de diffraction en radians,

β Largeur à mi-hauteur exprimée en radians (FWHM) [19].

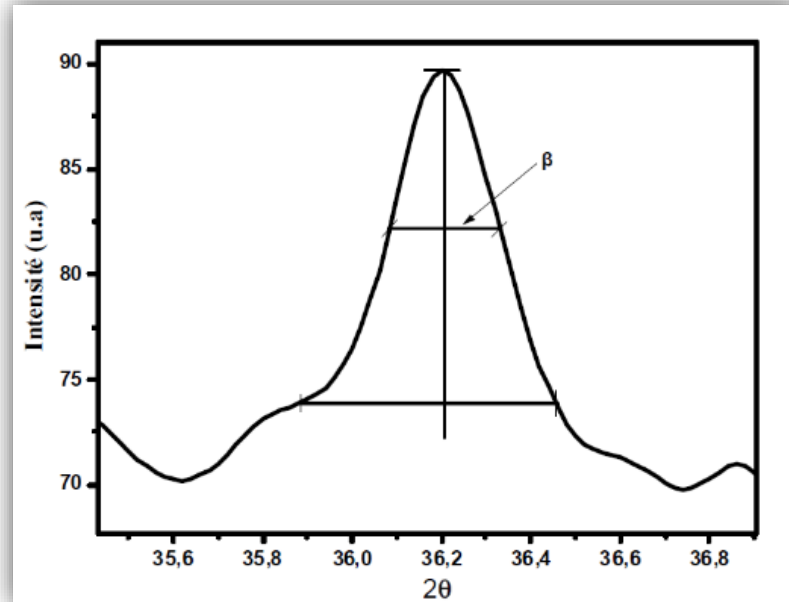


Figure II.10 : Illustration montrant la définition de β (la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction de rayons x) [21].

La densité de dislocations (δ) correspond au nombre de lignes de dislocations par unité de volume dans le film tel que déposé, estimé à partir de la relation suivante [20] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad \text{II.3}$$

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur [21]:

- Le paramètre de la maille à partir de la position des raies.
- La position et la proportion des différents atomes dans la maille cristalline à partir de l'analyse de l'intensité des raies.
- La microstructure (la taille des cristallites et le taux de déformation) à partir de l'analyse de profil des raies.

II.5.2 Spectrophotométrie UV-Visible :

Les spectrophotomètres sont des appareils optiques qui utilisent des objets ayant une gamme de longueurs d'onde pour mesurer la quantité de lumière transmise ou réfléchi. Le monochromateur, qui crée une dispersion de la lumière et choisit la longueur d'onde spécifique que l'opérateur a choisie pour la mesure, reçoit la lumière de toutes les lampes. La longueur

Chapitre II : la Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation

d'onde choisie est ensuite déplacée alternativement le long du chemin de référence et à travers l'échantillon. Le compartiment cellulaire, qui se compose d'un espace de référence et d'un espace d'échantillonnage, est traversé par les faisceaux lumineux de référence et d'échantillonnage. Le détecteur est le point focal des deux faisceaux lumineux. Il est possible de mesurer la réflectance et la transmittance diffuses totales de solides tels que les grands disques, les plaquettes de silicium, les plastiques, le verre, etc. Des études sur l'activité enzymatique, les transitions électroniques et la détermination de la bande interdite sont également possibles [22, 23].

La figure II.11 montre un diagramme schématique d'un type de spectrophotomètre. À l'aide de réseaux de diffraction ou de prismes, les faisceaux lumineux (sources visibles et/ou UV) sont divisés en différentes longueurs d'onde. Grâce à une disposition en demi-miroir, chaque faisceau monochromatique est divisé en deux faisceaux d'égale intensité. L'un des faisceaux, le faisceau d'échantillon (magenta), passe à travers un petit récipient transparent (cuvette) qui contient un solvant ou un solide comme des films minces étudiés. L'autre faisceau, le faisceau de référence (bleu), traverse la même cuvette et ne contient que du solvant. L'intensité de ces faisceaux est ensuite contrôlée à l'aide de détecteurs et de comparateurs électroniques [23].

L'intensité du faisceau (faisceau de référence) définie comme I_0 , qui devient faible ou sans absorption de lumière. En revanche, l'intensité du faisceau de l'échantillon est définie comme I . Sur une courte période de temps, le spectromètre balaye automatiquement toutes les longueurs d'onde des composants de la description précédente. La partie ultraviolette (UV) est étudiée de [200 à 400 nm], et la partie visible est comprise entre [400 et 800 nm]. Si l'échantillon n'absorbe pas la lumière d'une longueur d'onde donnée, $I = I_0$. En outre, si l'échantillon absorbe la lumière, $I < I_0$, et cette variation peut être reportée sur un graphique. Cette variation peut être représentée sur un graphique en fonction de la longueur d'onde. L'absorption est représentée par transmittance ($T = I / I_0$) ou absorbance ($A = \log I_0 / I$). S'il n'y a pas d'absorption, $T = 1,0$ et $A = 0$ [1].

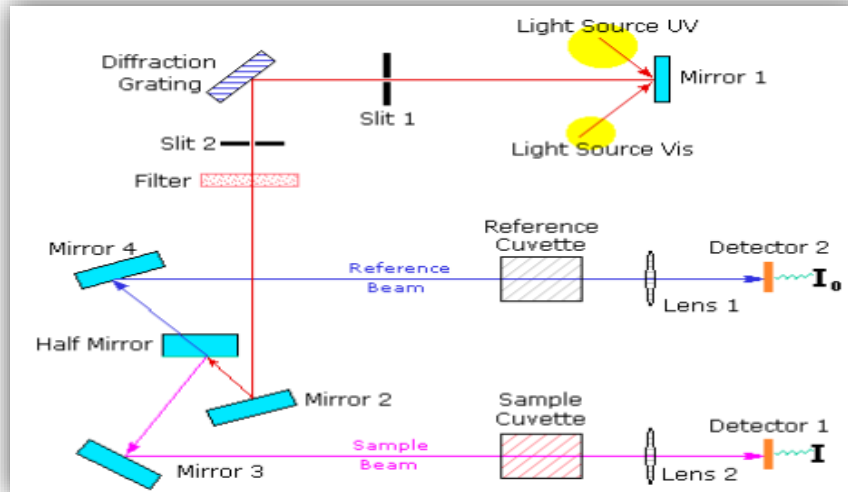


Figure II.11 : Schéma de principe de spectrophotométrie UV-Visible [23].

- Traitement du spectre de transmission

La figure II.12 A montrer le spectre de transmission de la couche mince, à partir duquel on remarque la présence de deux régions [24] :

La zone d'absorption ultraviolette forte ($360 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$) correspondant à l'absorption basique. Cette absorption est due à une transition interbande (de la bande BV à la bande BC) dans le matériau.

Région de forte transmission entre 400 et 1000 nm, montrant des franges d'interférence en lumière visible.

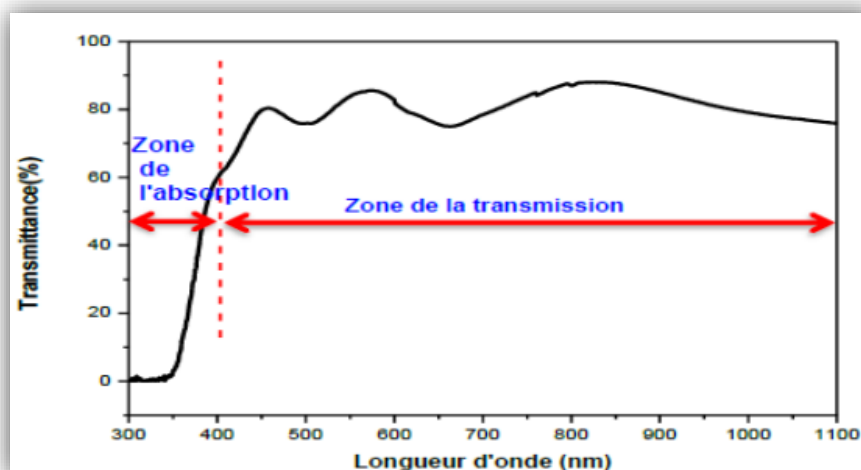


Figure II.12 : Spectre de transmission d'une couche mince [26].

Chapitre II : la Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation

- Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption (α) des films minces a été déterminé à partir des mesures de transmission en utilisant [25] :

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{T} \quad \text{II.4}$$

Avec : t : Épaisseur

T : coefficient de transmission.

- Energie de gap

La détermination de l'énergie de gap optique E_g est basée sur le modèle de Tauc. E_g est relié au coefficient d'absorption α par la relation suivante [25] :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad \text{II.5}$$

Où A est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe,

E_g est le gap optique exprimé en eV,

$h\nu$ est l'énergie photonique en eV

La représentation graphique de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ présente une partie linéaire par extrapolation avec l'axe des énergies qui donne la valeur de l'énergie du gap optique.

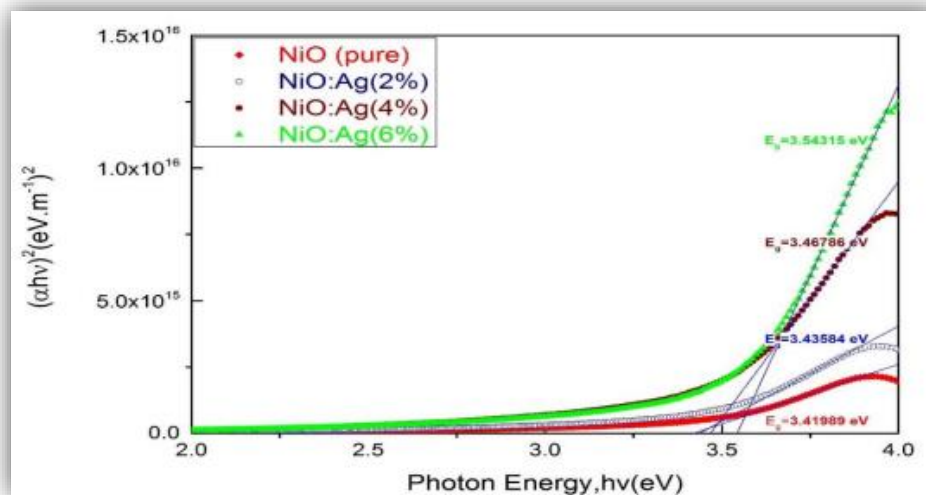


Figure II.13 : $(\alpha h\nu)^2$ en fonction des courbes d'énergie ($h\nu$) du NiO pur et de différentes concentrations (Ag) [27].

II.5.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Largement reconnu comme un mécanisme de faisceau d'électrons polyvalent, le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM for scanning electron microscopy), a acquis une excellente réputation dans la communauté scientifique. Sa capacité à générer des micrographies faciles à interpréter, à fournir divers types d'informations et à fusionner des images avec des données analytiques est l'une des raisons de sa popularité [26].

Les MEB est utilisé pour caractériser des matériaux impliquant des images et des données quantitatives. Il donne un aperçu de l'imagerie 2D et 3D de la microstructure, de la composition chimique, des propriétés cristallographiques et électroniques. La microscopie optique (LM) utilise la lumière pour éclairer les surfaces afin d'observer les structures, ce qui limite la résolution de ces microscopes à la gamme de longueurs d'onde de la lumière. La microscopie optique observe généralement jusqu'à la limite optique autour de 300 nm, tandis que la microscopie électronique (EM) fournit une résolution atomique [26, 27].

La figure présente une représentation schématique d'un MEB typique. Les électrons émis par un canon à électrons traversent une série de lentilles pour être focalisés et balayés à travers l'échantillon.

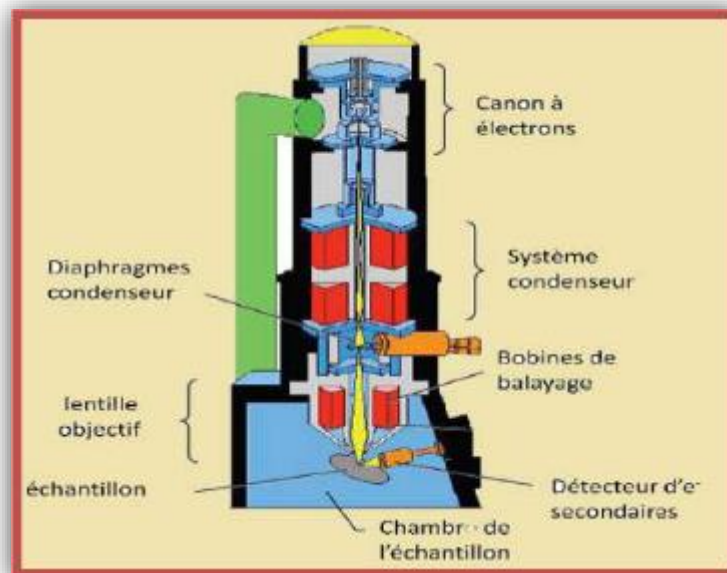


Figure II.14 : Représentation schématique d'un MEB [30].

Le principe général de fonctionnement d'un MEB consiste à balayer en continu la surface de l'échantillon ligne par ligne avec un faisceau d'électrons, puis à transmettre le signal du détecteur à l'écran cathodique, qui est balayé en parfaite synchronisation avec celui du faisceau d'électrons [28].

Chapitre II : la Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation

Le procédé d'analyse MEB est basé sur la détection de :

- ✓ Les électrons primaires du canon à électrons frappent les électrons. Certains électrons sont rétrodiffusés, d'autres transmettent une partie de leur énergie, ce qui produit des électrons dits secondaires et des rayons x.
- ✓ Les électrons secondaires, qui sont produits par le passage d'électrons incidents à proximité de l'atome. Un électron incident peut transférer une partie de son énergie à des électrons faiblement liés dans la bande de conduction, provoquant une ionisation en éjectant ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50eV. Chaque électron incident peut générer plusieurs électrons secondaires.
- ✓ Électrons rétrodiffusés, les électrons rétrodiffusés sont causés par des électrons incidents entrant en collision avec des atomes dans l'échantillon. Ce sont les électrons primaires qui réagissent élastiquement avec les noyaux de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

II.5.4 L'analyse EDS :

La spectroscopie à rayons x à dispersion énergétique (EDS ou EDX) est une technique de microanalyse chimique. La technique EDX détecte l'émission de rayons x de l'échantillon pendant la période de bombardement par un faisceau d'électrons pour décrire la composition chimique élémentaire du film tel qu'il est montré à partir de la figure II.15. Lorsque l'échantillon est bombardé avec l'électron, l'électron éjecté des atomes composant la surface de l'écran. En conséquence, les vides électroniques sont remplis par l'électron de l'état supérieur et un rayon x est émis pour équilibrer ces deux états d'énergie. Ces caractéristiques des rayons x représentent une composition élémentaire particulière. Le détecteur calcule l'abondance relative des rayons x émis en fonction de l'énergie. Lorsqu'un rayon x incidente frappe le détecteur, une impulsion de charge a été produite qui est corrélée à l'énergie des rayons x. Cet impuls de charge est transformé en un impuls de tension (qui reste correspondant à l'énergie des rayons x) par un préamplificateur sensible à la charge. Le signal est ensuite transféré à un analyseur multicanal où les impulsions sont triées par tension. La détermination de l'énergie a été effectuée à partir de la mesure de la tension, pour chaque incident des rayons x est accéléré à un ordinateur pour l'affichage et l'évaluation ultérieure des données. Du spectre énergétique des rayons x versus le nombre est estimé pour reconnaître l'élément chimique de l'échantillon [29].

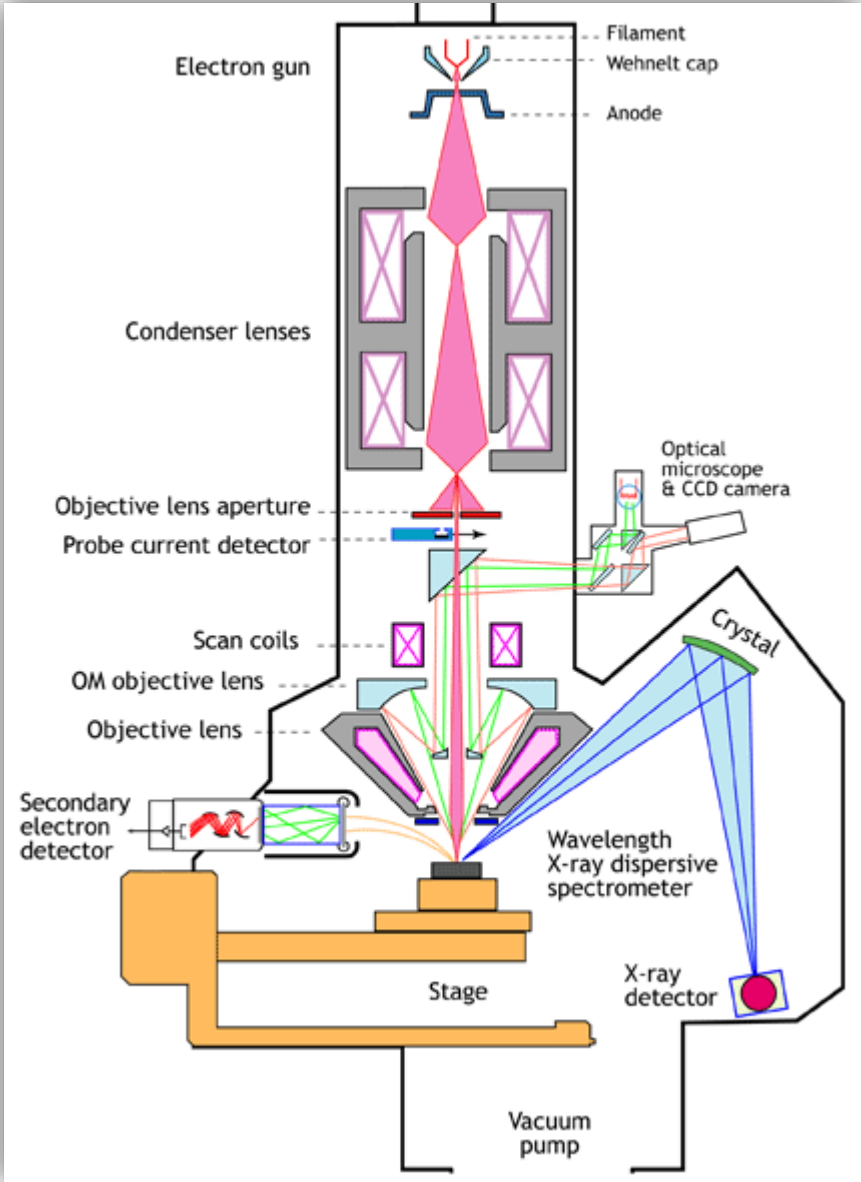
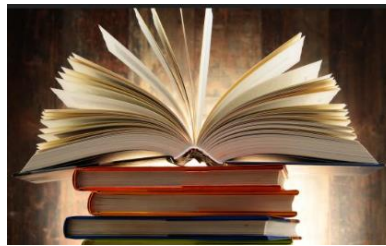


Figure II.15 : Schéma de la dispersion énergétique des rayons x (EDS) [23].

Références



-
- [1] R. Chamberlin, J. Skarman, Chemical spray deposition process for inorganic films, *Journal of the Electrochemical Society*, 113 (1966) 86.
- [2] N. Chahmat, *Traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles*, thèse doctorat en science, univ. Badji Mokhtar-Annaba, 2014.
- [3] M. Aida, N. Bouhssira, *Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés*, DOI (2017).
- [4] M. Boussafeur, L. Hadjéris, *Elaboration par spray pyrolyse et caractérisations structurales de couches minces d'oxyde de zinc*, DOI (2012).
- [5] F. Caillaud, A. Smith, J.-F. Baumard, Effect of oxygen chemisorption on the electrical conductivity of zinc oxide films prepared by a spray pyrolysis method, *Journal of the European Ceramic Society*, 7 (1991) 379-383.
- [6] D. Vaufrey, *Réalisation d'OLED à émission par la surface: optimisation de structures ITO/semiconducteurs organiques*, Ecully, Ecole centrale de Lyon, 2003.
- [7] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde, F. Garcia, Spray pyrolysis of ZnO thin films for photovoltaic applications: effect of gas flow rate and solute concentration, *The Conference Record of the Twenty-Second IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1991*, IEEE, 1991, pp. 1156-1161.
- [8] H. Serrar, A. Bouabellou, *Élaboration et caractérisation de couches minces à base d'oxydes*, Université Frères Mentouri-Constantine 1, 2019.
- [9] J. Viguie, J. Spitz, Chemical vapor deposition at low temperatures, *J. electrochem. Soc.*, 122 (1975) 585-588.
- [10] J. Garnier, *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques*, Arts et Métiers ParisTech, 2009.
- [11] A.S. Kadari, A.N. Ech-Chergui, B. Aïssa, S.K. Mukherjee, N. Benaïoun, Y. Zakaria, A. Zekri, C.M. Reda, A. Mehdi, R.J.J.o.S.-G.S. Rabea, *Technology, Growth and characterization of transparent vanadium doped zinc oxide thin films by means of a spray pyrolysis process for TCO application*, 103 (2022) 691-703.
- [12] L. Saci, S. Boulmelh, *Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse*, DOI (2017).
- [13] T. Taouririt, *L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse*, 2014.
- [14] M. Gerl, J.-P. Issi, *Physique des matériaux*, PPUR presses polytechniques 1997.
- [15] M. Thomson, *The modification of thin film surface structure via low temperature atmospheric pressure CVD post process treatment*, University of Salford (United Kingdom) 2013.
- [16] J.-P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, 1997.
- [17] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing 1956.

Chapitre II : la Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation

- [18] V. Leonid, Elements of X-ray Crystallography, McGraw-Hill 1968.
- [19] A.N. Naje, A.S. Norry, A.M. Suhail, Preparation and characterization of SnO₂ nanoparticles, International journal of innovative research in science, engineering and technology, 2 (2013) 7068-7072.
- [20] G. Williamson, R. Smallman, III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum, Philosophical magazine, 1 (1956) 34-46.
- [21] S. Makhloufi, Elaboration et propriétés physicochimiques des oxydes SrCo_{1-x}Ni_xO₃, Université Mohamed Khider-Biskra, 2016.
- [22] S.A. Vanalakar, Chemical synthesis of Cds, Zno and Cds sensitized Zno thin films and their characterization for Photo-electrochemical solar cells, DOI (2010).
- [23] S. Benhamida, Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Nickel (NiO) Elaboré Par Spray Pyrolyse, Université Mohamed Khider-BISKRA, 2018.
- [24] H. Slimi, Élaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques, Université du Littoral Côte d'Opale; Université de Sfax. Faculté des sciences, 2019.
- [25] R. Barir, B. Benhaoua, S. Benhamida, A. Rahal, T. Sahraoui, R. Gheriani, Effect of precursor concentration on structural optical and electrical properties of NiO thin films prepared by spray pyrolysis, Journal of Nanomaterials, 2017 (2017).
- [26] M. Caglar, Y. Caglar, S. Ilican, The determination of the thickness and optical constants of the ZnO crystalline thin film by using envelope method, Journal of optoelectronics and advanced materials, 8 (2006) 1410.
- [27] L. Reimer, Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis, Measurement Science and Technology, 11 (2000) 1826-1826.
- [28] J. Philibert, La microscopie électronique à balayage et ses applications métallurgiques, Revue de Physique Appliquée, 3 (1968) 325-330.
- [29] A. Ghosh, Growth and effect of shi irradiations on structural and opto electrical properties of nano crystalline pure and doped zinc oxide semiconductor thin film for gas sensor application, DOI.

**III. Partie expérimentale &
Application**

Introduction

Dans ce troisième chapitre, nous entamons la description de la procédure d'élaboration de nos films minces NiO. Ce chapitre sera donc traité en deux parties :

- La première partie porte sur le procédure expérimentale d'élaboration utilisé pour la préparation des films minces de NiO pur et de NiO dopé par la méthode spray pyrolyse.
- La deuxième partie a été réservée au application photocatalytique où nous nous somme intéressé au modèle du polluant : Bleu de Méthylène (BM).

III.1 Partie expérimentale

III.1.1 Procédure expérimentale d'élaboration des films :

Préparation des substrats

Les propriétés structurales de la couche à déposer sont fortement liées à la nature du substrat. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, un substrat monocristallin de silicium par exemple, ou un substrat conducteur comme l'indium tin oxyde (ITO).

Choix de substrat

Le choix de substrat est dicté par :

- ✓ L'adhésion : la solution doit adhérer au substrat.
- ✓ Les propriétés physiques : les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener :
- Pour l'étude des propriétés optiques de guidage d'onde il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui du matériau à déposer.
- Le coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le NiO ($\alpha_{\text{verre}}=8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_{\text{NiO}}=7,93 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, et pour des raisons économiques [1, 2].

III.1.2 Procédure de nettoyage des substrats :

Les substrats utilisés sont des lames de verre microscopique, nous avons découpé ces lames à l'aide d'un stylo à pointe de diamant sous forme (1cm,2cm). Choisir la bonne qualité du substrat est l'un des facteurs les plus importants. Contribuer au succès du processus de dépôt, en outre il est nécessaire de prêter attention à l'importance de nettoyer les substrats et de travailler dans une

Chapitre III : Partie expérimentale & Application

atmosphère stérile autant que possible afin d'éviter la contamination de la solution et de se débarrasser également des impuretés.

Le procédé du nettoyage de la surface de substrat est comme suivi :

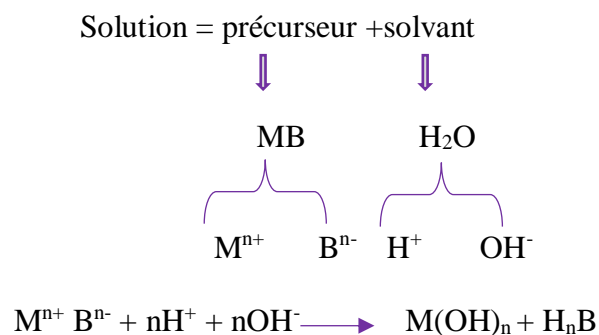
- Les lames nettoyées sont immergées dans un bain d'acétone, puis un bain d'eau distillée, puis un bain d'éthanol pendant cinq minutes.
- On sèche les lames en les remontant très doucement du bain.
- En évitant de toucher la surface de substrats pour prévenir toute contamination.
- Ensuite, nous avons drainé avec les papiers joseph.



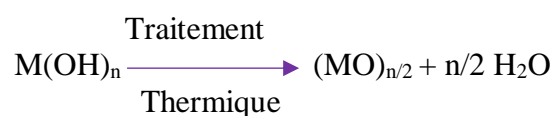
Figure III.1: a- Ultrason, b- Substrats en verre, c- Stylo à pointe en diamant.

III.1.3 Mécanisme de formation de métal oxyde :(Dans le cas général)

- 1^{er} étape : formation de solution



- 2^{ème} étape : formation de métal oxyde



Mécanisme de formation de métal oxyde : NiO

Chapitre III : Partie expérimentale & Application

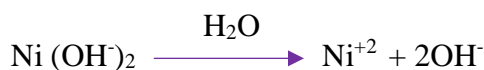
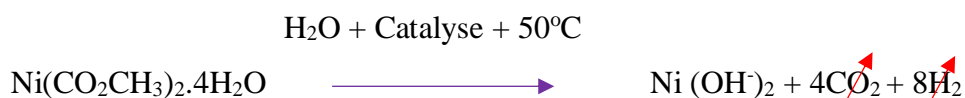
Le mécanisme de réaction peut être vérifié comme décomposition thermique des acétates de nickel en oxyde de nickel avec la société de l'eau, la température et l'air. Avec différents solvants utilisés dans cette étude (méthanol, eau distillé) solution pulvérisée conduisant à la formation de NiO les éléments suivants :

Précurseur : $\text{Ni}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Solvant : H_2O



➤ 1^{er} étape : formation de solution



➤ 2^{ème} étape : traitement thermique



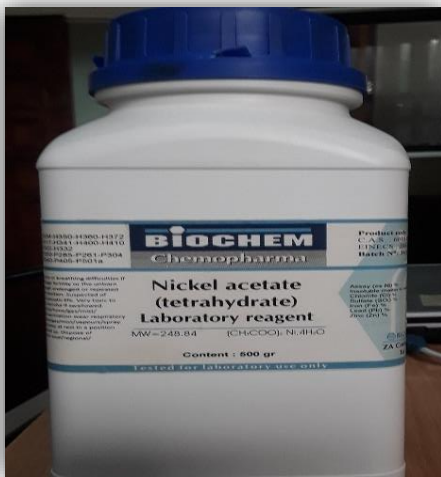
III.1.4 Préparation des solutions :

Les échantillons utilisés dans cette étude ont été déposés à l'aide d'un montage expérimental réalisé au laboratoire de l'université d'Oran. Pour fabriquer l'oxyde de nickel et le NiO dopé Argent par le procédé spray pyrolyse, les produits chimiques utilisés sont :

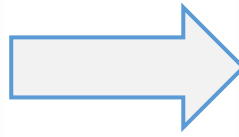
III.1.4.1 Préparation de la solution non dopée :

Dans ce travail nous sois-la dissolution d'une quantité connue d'acétate de nitrate de nickel (II) tétrahydraté $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, qui a été pesé par une balance électronique, dans un volume connu 50% d'eau ionisé (H_2O) et 50% de méthanol (CH_3OH) avec une concentration de (0,1 mol. L^{-1}). Quelques gouttes d'acide nitrique ont été ajouté à la solution. Ensuite, la solution a été agitée avec un agitateur magnétique à 50 °C pendant 30 min, pour produire une solution verte homogène claire et transparente. La solution devient utilisable pour la technique de pyrolyse par pulvérisation.

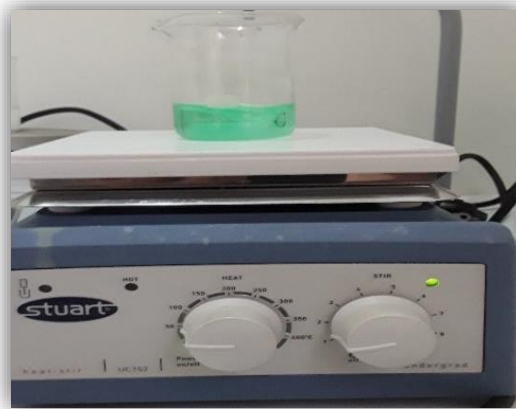
La figure III.2 suivante montre en détaille les étapes expérimentales suivie pour que la solution à déposer soit prête :



1. Matériau utilisé



2. La masse de matériau utilisé sur balance électronique



3. Agitation du mélange

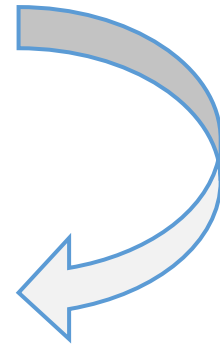


Figure III.2 : Etapes suivies pour préparer la solution à déposer.

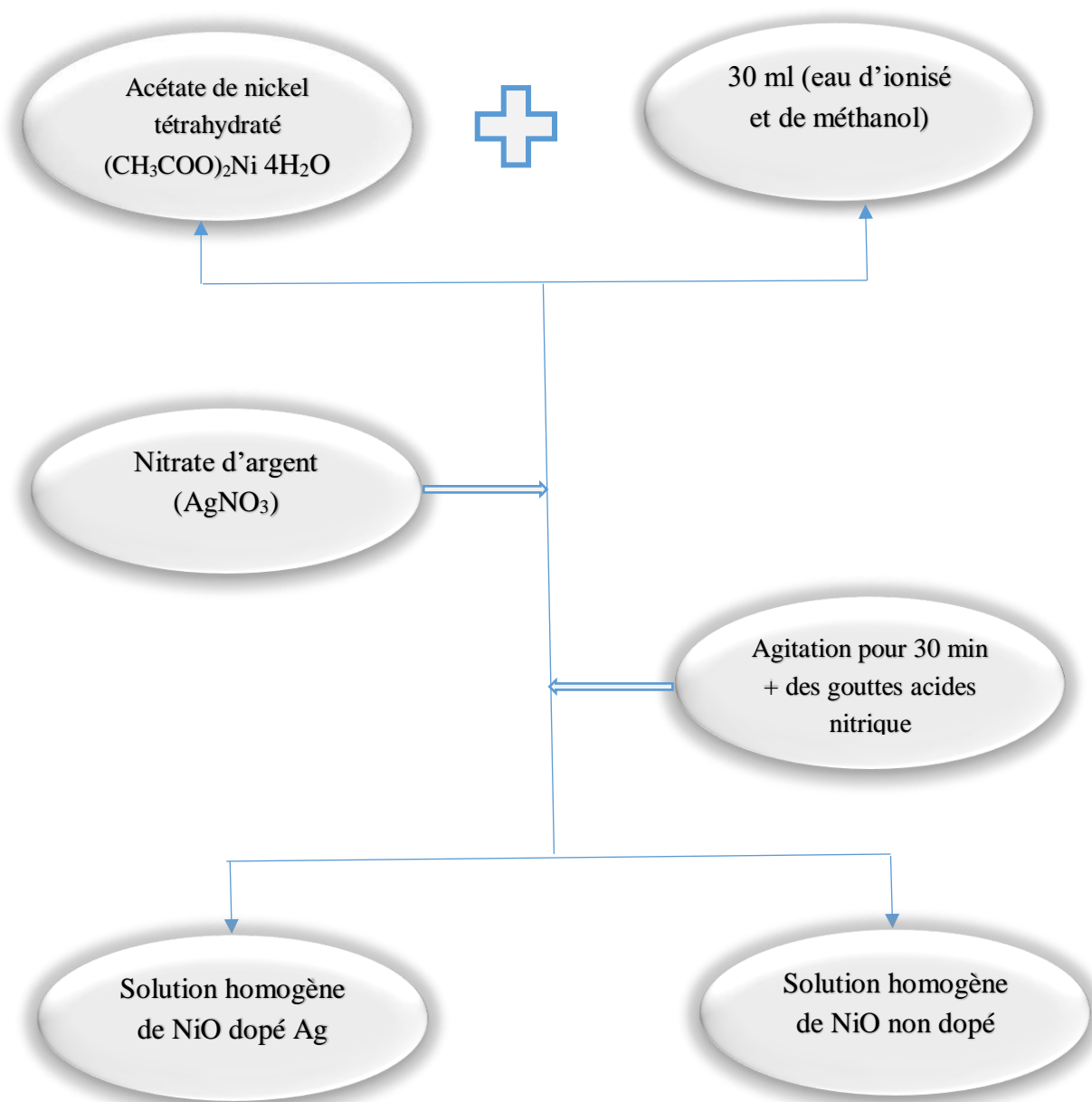


Figure III.3: Organigramme présentées les différentes étapes de l'élaboration de NiO pur et dopé Ag.

Pour calculer la masse de nitrate de nickel, on utilise l'expression qui donne la masse d'acétate de nickel m (g) en fonction de la masse molaire M (g/mol), la concentration molaire C (mol /L) et le volume V (L).

$$m = M.C. V$$

III.1

Chapitre III : Partie expérimentale & Application

III.1.4.2 Préparation de solution dopée Ag :

Les couches minces d'oxyde de nickel NiO incrusté d'Argent (Ag) sont déposés sur des substrats de verre à l'aide de la méthode spray pyrolyses.

Le choix de dopant est motivé par l'amélioration des propriétés physico-chimique des films minces de NiO.

Même procédure que solution non dopée mais cette fois _si on ajoute dans la solution précédente un élément dopant « Nitrate d'argent (AgNO₃) », voire la figure III.3.



L'objectif de ce travail est d'étudier les effets de dopant (Ag), de sa concentration dans la solution de départ, ainsi que son origine sur les diverses propriétés des couches NiO, Pour calculer la masse de dopant, on utilise l'expression suivant :

Cas General : Pour X % de dopant (Ag) :

$$m_{\text{dopant}} = M_{\text{dopant}} \cdot C_{\text{NiO}} \cdot V_{\text{NiO}} \cdot \frac{X}{100} \quad \text{III.2}$$

Nous avons préparé 2 séries de couches dopées en Argent (2% et 4%). Les conditions de préparations des couches sont présentées dans le tableau III.2.

Tableau III.1 : Propriétés physiques : acétate de nickel tetrahydrate et nitrate d'argent.

	<ul style="list-style-type: none">• Formule moléculaire : (CH₃COO)₂Ni 4H₂O• Masse molaire : 248,84 g/mol• Apparence : cristallisation verte• Etat physique : solide poudre• Densité : 1.798 g/ml à 25°C• Solubilité dans l'eau : 182 g/l (20°C)
	<ul style="list-style-type: none">• Formule moléculaire : AgNO₃• Masse molaire : 169,87 g/mol• Température de fusion : 212°C• Solubilité dans l'eau : 10⁴ g/l à 100°C

Chapitre III : Partie expérimentale & Application

III.1.4.3 Conditions expérimentales :

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches NiO sont représentées sur le tableau

III.2 :

Tableau III.2 : Tableau récapitulatif des 3 séries de dépôt.

Solution acétate de nickel	Concentration des dopants (%)	Molarité (Mol/l)	Débit de la solution (ml/min)	Température du dépôt (°C)	Pression d'air (bar)	Distance bec-substrat (cm)	Temps de dépôt (min)
Non dopé	0	0.1	2	450 - 500	1	13	08
Dopé Ag	2	0.1	2	500	1	13	08
	4	0.1	2	500	1	13	08

III.1.5 Synthèse des couches mince :

La procédure de synthèse vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions. On mit le substrat de verre (1cm, 2 cm) au-dessus d'une plaque chauffante (porte échantillon) résistance dont l'alimentation est raccordée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique de substrat le porte échantillon est chauffé lentement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les synthèses des couches minces (400, 450, 500°C). Lorsque le chauffage est effectué, on fixe le débit de la solution -on utilisé le mode syringe-. Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince. Ensuite on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir doucement jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser échantillons, enfin on récupère nos échantillons. Le même travail se répète pour les trois échantillons.

La figure ci-dessous résume la procédure de synthèse de couche mince de NiO dopé Ag.

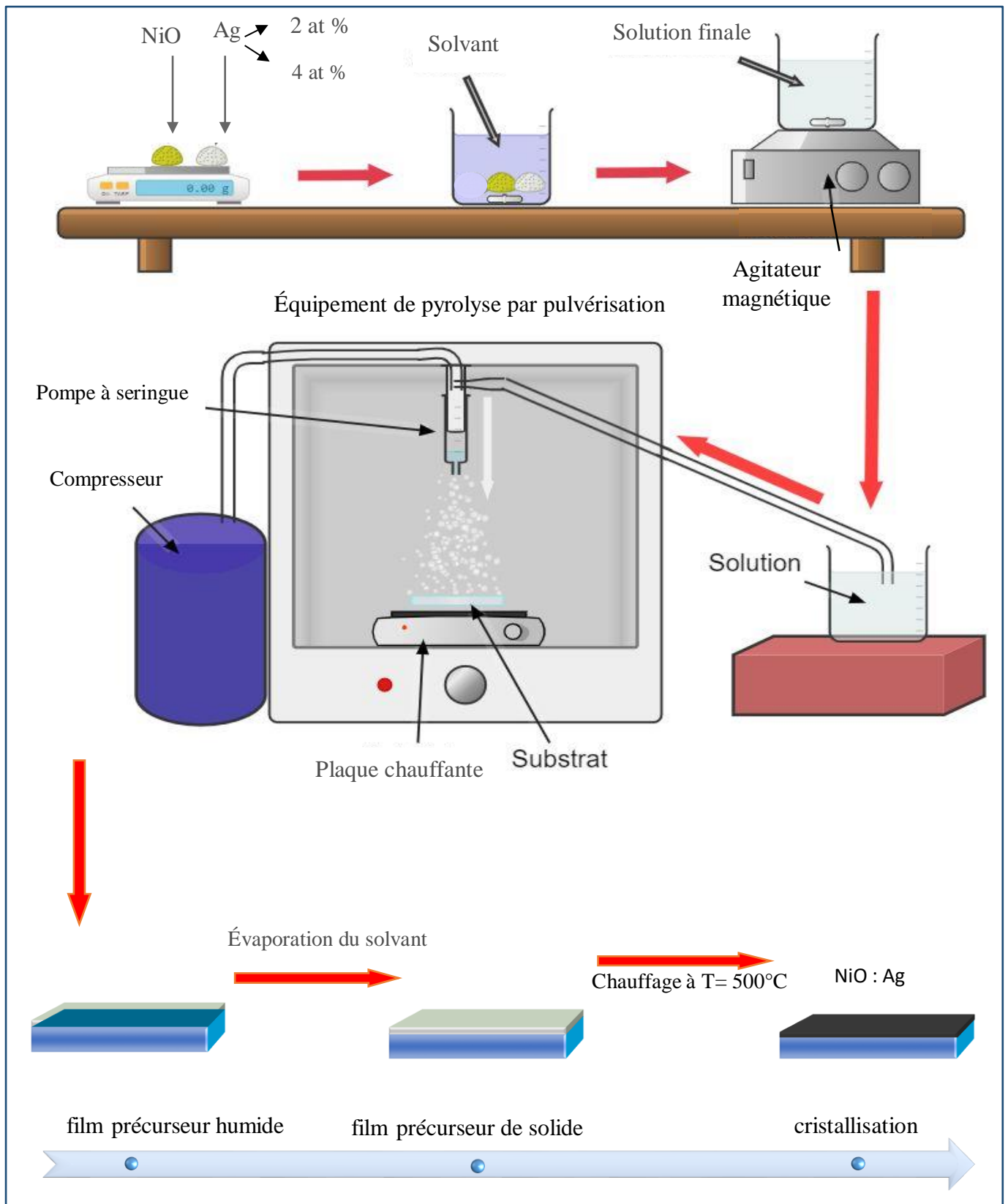



Figure III.4 : Résumé de la procédure de synthèse de couches minces de NiO dopé Ag.

III.2 Application dégradation photocatalytique

III.2.1 Polluant :

Nous avons utilisé le bleu de méthylène (BM), comme polluant pour étudier l'activité photocatalytique des couches minces préparées, dont les propriétés chimiques et physiques sont représentées dans le tableau suivant [3] :

Tableau III.3 : Propriétés physico-chimique de bleu de méthylène.

Structure chimique	
	
Propriétés chimiques	
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Masse molaire	$319,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Propriétés physiques	
T° fusion	décomposition à $\approx 180 \text{ }^\circ\text{C}$
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40

Le choix du colorant répond aux critères suivants [4] :

- ✓ Solubilité élevée dans l'eau.
- ✓ Tension de vapeur faible.
- ✓ Analyse simple par spectrophotométrie UV-Visible.

Chapitre III : Partie expérimentale & Application

III.2.2 Préparation de solution :

On a préparé une solution mère du colorant de bleu de méthylène en pesant une masse de 0.01 g dans une fiole jaugée de 100 ml à laquelle on a ajouté l'eau distillé jusqu'à le trait de jauge, la solution a été mise sous agitation pendant 15 min.

III.2.3 Préparation des solutions diluées :

A partir de la solution mère déjà préparée, les volumes suivants ont été prélevés de cette dernière en ml (2.5, 5, 7.5, 10 et 12.5) et chaque volume de la solution est dilué jusqu'à 50 ml pour obtenir des concentrations connues. L'équation de dilution suivante a été utilisée :

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad \text{III.3}$$

C1 : Concentration de la solution mère (g/L) ;

V1 : Volume de la solution mère à prélever (L) ;

C2 : Concentration de la solution fille (g/L) ;

V2 : Volume de la solution mère fille (L).

III.2.4 Etude photodégradation de Bleu de méthylène :

L'activité photocatalytique de films minces de NiO dopé et non dopé a été étudiée à température ambiante en utilisant du bleu de méthylène provenant de solutions aqueuses comme polluant organique dans une méthode discontinue avec irradiation UV.

Afin de prévenir la dégradation avant l'irradiation UV, le film mince a été immergé dans la solution de colorant ($1,5 \cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹) et laissé dans l'obscurité pendant 30 minutes afin de permettre l'établissement de l'équilibre d'adsorption du colorant sur substrats NiO pure et NiO dopé au Ag par différents concentrations (2%, 4%).

Ensuite, la solution de colorant a été exposée à un rayonnement UV-visible à température ambiante pendant 10 à 90 minutes à l'aide d'une lampe UV d'une longueur d'onde de 365 nm. Après la réaction, les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre à une longueur d'onde maximum d'absorption du BM ($\lambda = 664$ nm), à différents temps d'irradiation. La concentration résiduelle est calculée à l'aide de la courbe d'étalonnage (voire la figure III.5).

L'efficacité de la dégradation de BM a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \text{III.4}$$

Chapitre III : Partie expérimentale & Application

Où :

C_0 et C_e sont les concentrations de départ et d'équilibre du colorant (mol/L).

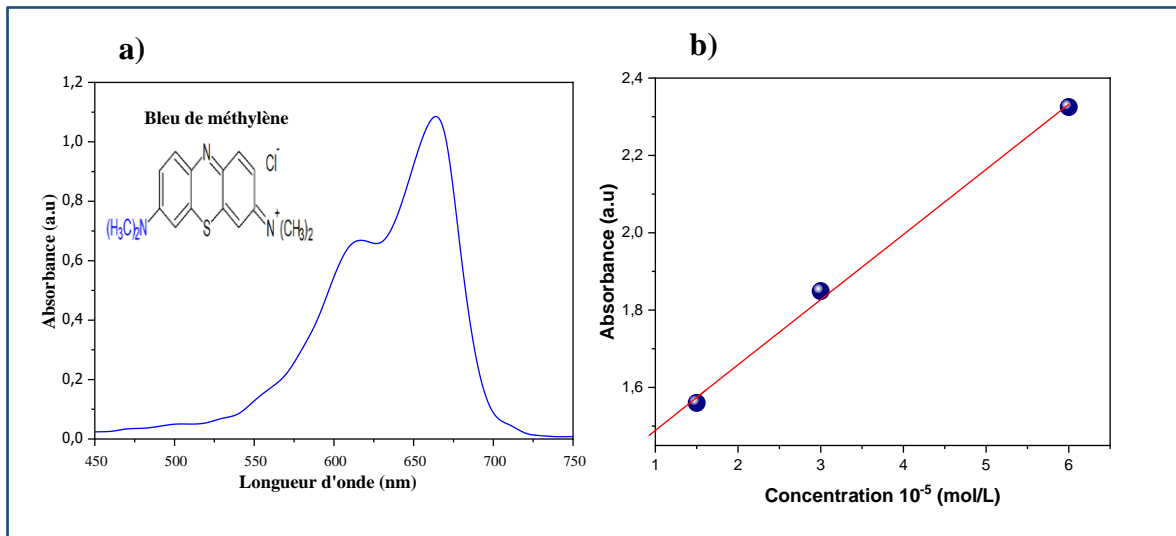


Figure III.5 : a) Longueur d'onde d'absorption maximale du bleu de méthylène et b) La courbe d'étalonnage de BM.

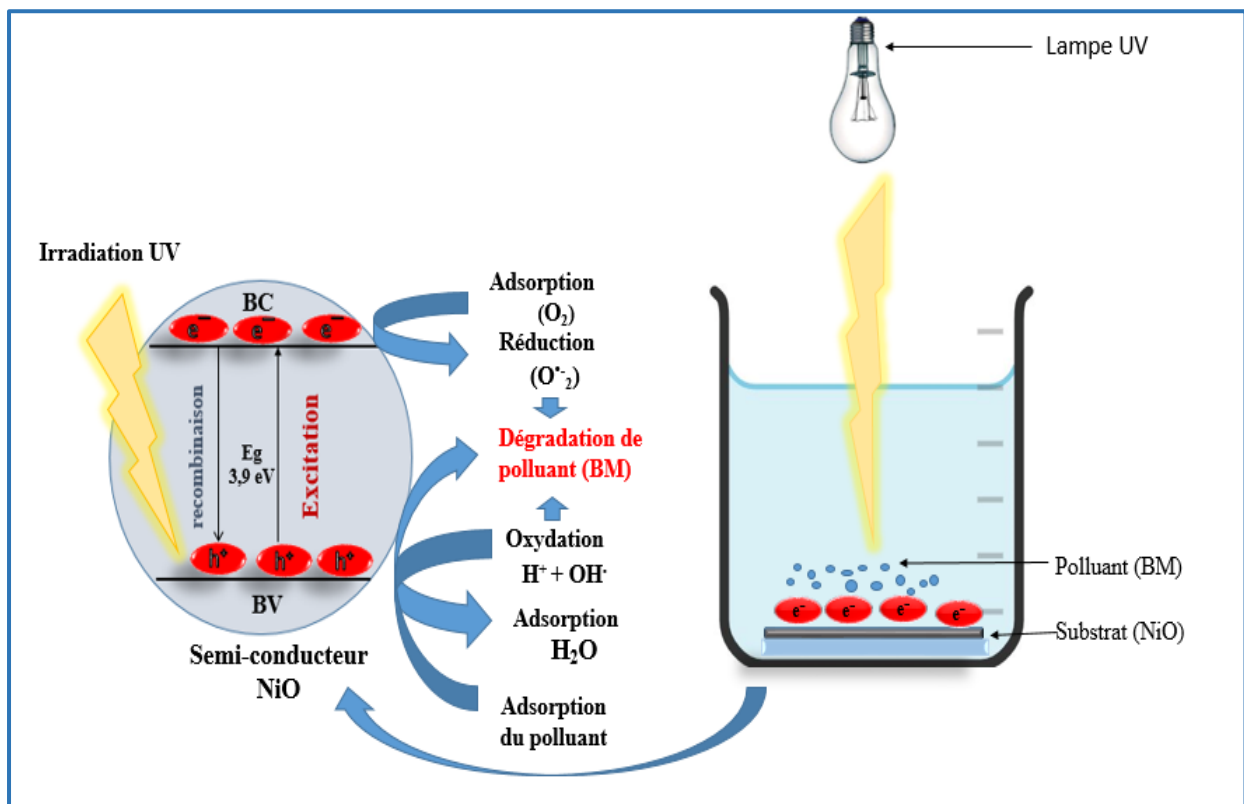
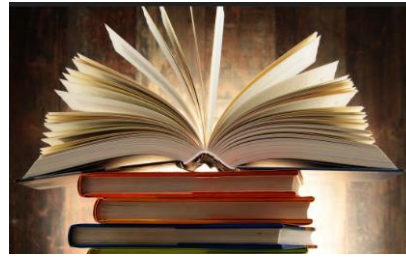


Figure III. 6 : Schéma du principe de la photodégradation.

Références



[1] M. Maache, Elaboration de films Minces d'oxydes Semiconducteurs Par Voie sol-Gel, Université Mohamed Khider Biskra, 2014.

[2] E. Bacaksiz, M. Parlak, M. Tomakin, A. Özçelik, M. Karakız, M. Altunbaş, The effects of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films, Journal of Alloys and Compounds, 466 (2008) 447-450.

[3] H. Atout, Dégradation des polluants organiques par des procédés d'oxydation avancée: synthèse des matériaux photocatalytiques, 2018.

[4] F.Z. Saidi, Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée, 2013.

IV. Résultats et discussion

Chapitre IV : Résultats et Discussion

Introduction :

Ce chapitre détaille les résultats de nos recherches sur le développement et la caractérisation de couches minces d'oxyde de nickel pur (NiO) et de NiO dopé à l'argent, réalisées grâce à la technique de pyrolyse par pulvérisation chimique. Les couches ont été analysées à l'aide de diverses techniques, dont la diffraction des rayons x (DRX) pour étudier les propriétés structurales, la taille des grains et les contraintes causées par le dopage. La spectroscopie UV-Visible a été utilisée pour déterminer les propriétés optiques fondamentales, en particulier le gap optique. De plus, la microscopie MEB a mis en évidence la surface des couches, tandis qu'une analyse EDS a été effectuée pour déterminer leur composition chimique. Notre objectif principal était d'améliorer les propriétés physiques des couches minces de NiO et nous avons exploré l'impact du dopage à l'argent (Ag) sur les applications de dégradation photocatalytique.

IV.1 Caractérisation structurale :

IV.1.1 Analyses par diffraction des rayons x du NiO et du NiO dopé au Ag :

Les films de NiO et de NiO dopé au Ag fabriqués ont été analysés par DRX pour déterminer la pureté de la phase, la cristallinité et la taille des cristallites des particules. Les diagrammes DRX des films minces de NiO et de NiO dopé au Ag sont présentés dans la figure IV.1. En l'absence d'autres pics tels que l'oxyde d'argent, les diagrammes DRX confirment la structure cubique du NiO et du NiO dopé au Ag (code de base de données COD : 4320487) et du NiO dopé au Ag le film de NiO présente une forte intensité dans le plan (002), ce qui indique qu'il est orienté selon l'axe c. Une légère diminution de l'intensité des 3 premiers pics (111), (002) et (022) a été observée. De même, il n'y a pas de déplacement significatif des positions des pics des plans (111), (002) et (022) lorsque l'Ag est dopé, ce qui indique l'absence de toute forme de formation d'une nouvelle phase.

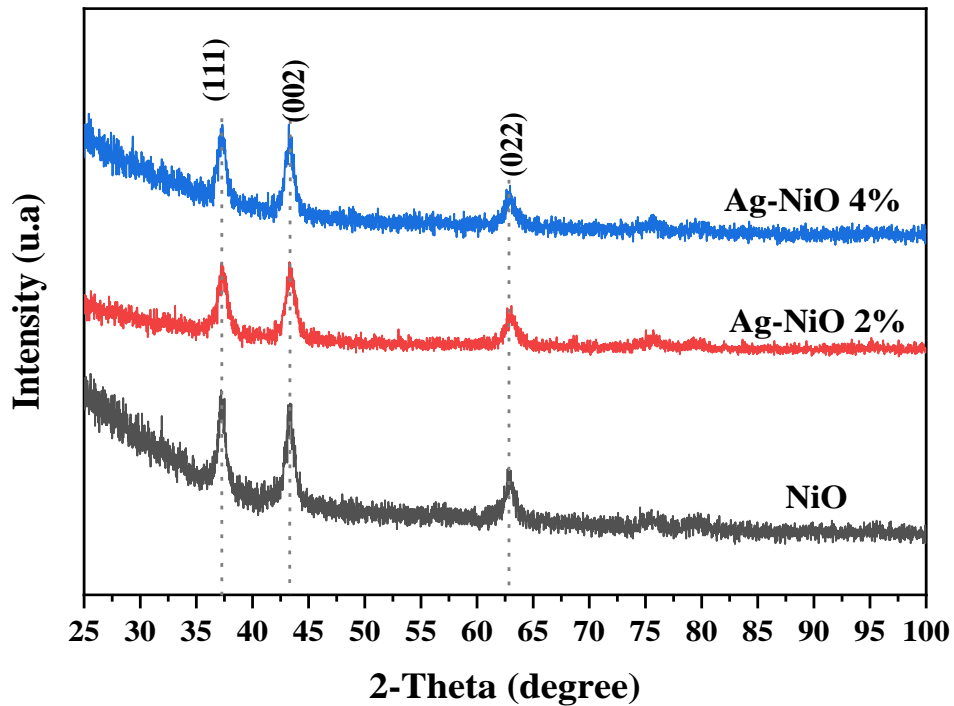


Figure IV.1 : Spectre de diffraction des rayons x de couches minces de NiO non dopé et dopé Ag avec différentes concentrations.

IV.1.1.1 Calcule la taille des cristallites

Tableau IV.1 : Taille de cristallite.

	Taille de cristallite (nm)
NiO	9,8
NiO dopé 2% Ag	8,2
NiO dopé 4% Ag	9,2

Les tailles de cristallites "D" calculées par la célèbre équation de Debye-Scherrer [1] :

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

Où **D** est la taille des cristallites en nm,

K= 0,9 constante de scherrer,

λ est la longueur d'onde du rayonnement,

β est la largeur à mi-hauteur exprimé en radian (FWHM),

θ est la position de peak.

Chapitre IV : Résultats et Discussion

IV.2 Caractérisations morphologies :

IV.2.1 Analyse de la morphologie (MEB)

L'effet du dopage par l'Ag sur la morphologie de surface des couches minces de NiO a été étudié à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB). La figure IV.2 montre les images de la morphologie de surface des couches minces de NiO pure et dopé au Ag.

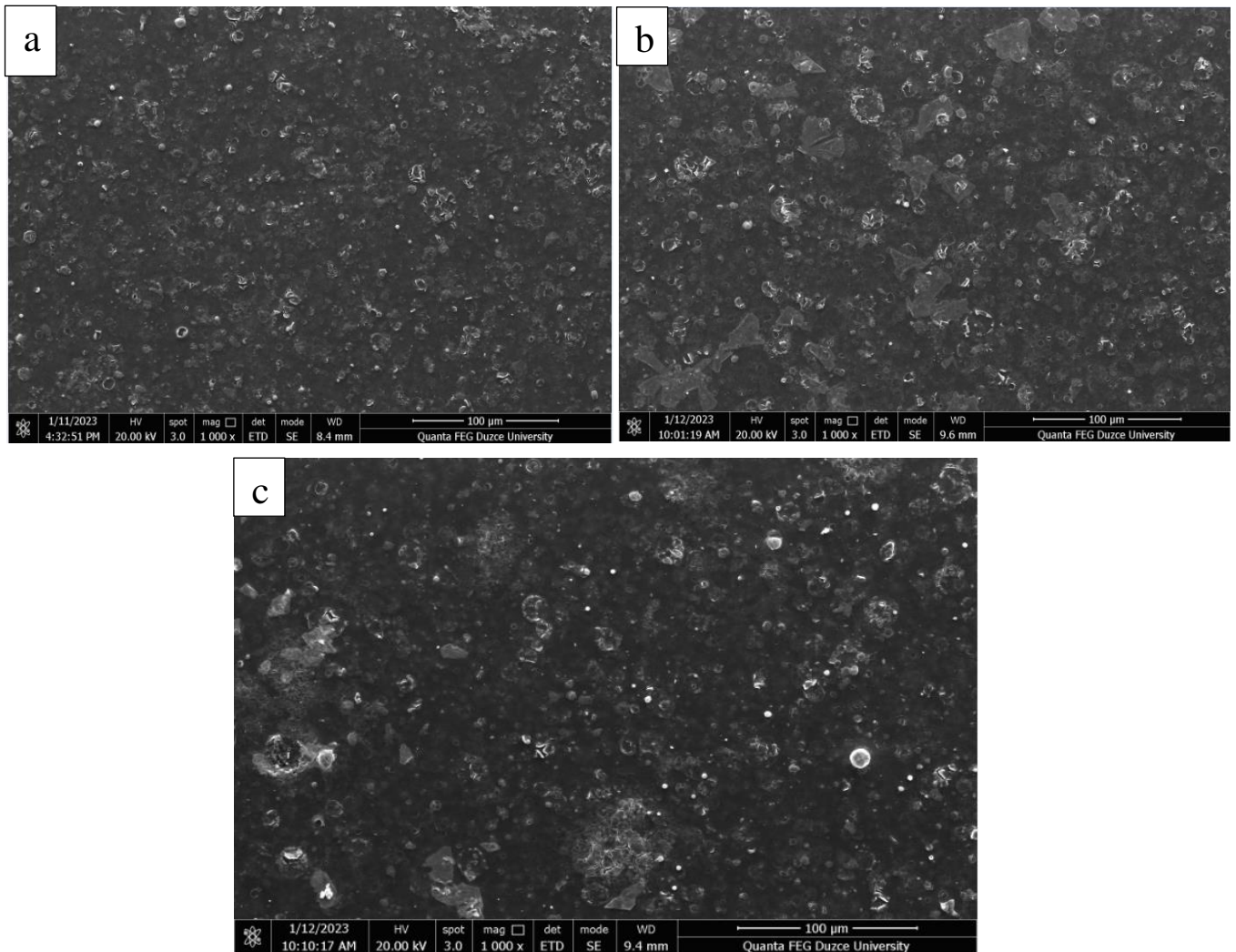


Figure IV.2 : Montre les images de microscopie électronique à balayage MEB de couches minces a) NiO non dopé, b) NiO dopé au Ag à 2%, c) NiO dopé au Ag à 4%.

Chapitre IV : Résultats et Discussion

IV.2.2 Analyse par spectroscopie de rayons x à dispersion d'énergie (EDS)

L'analyse par spectroscopie de rayons x à dispersion d'énergie (EDS) nous a permis de vérifier la composition chimique de ces films.

IV.2.2.1 Analyse des éléments :

La figure IV.3 EDS a montré les concentrations atomiques (at.%) des éléments Ni, O et Ag dans les films (a, b, et c). La présence de Ni, O et Ag dans les résultats EDS confirme la formation de NiO et le dopage.

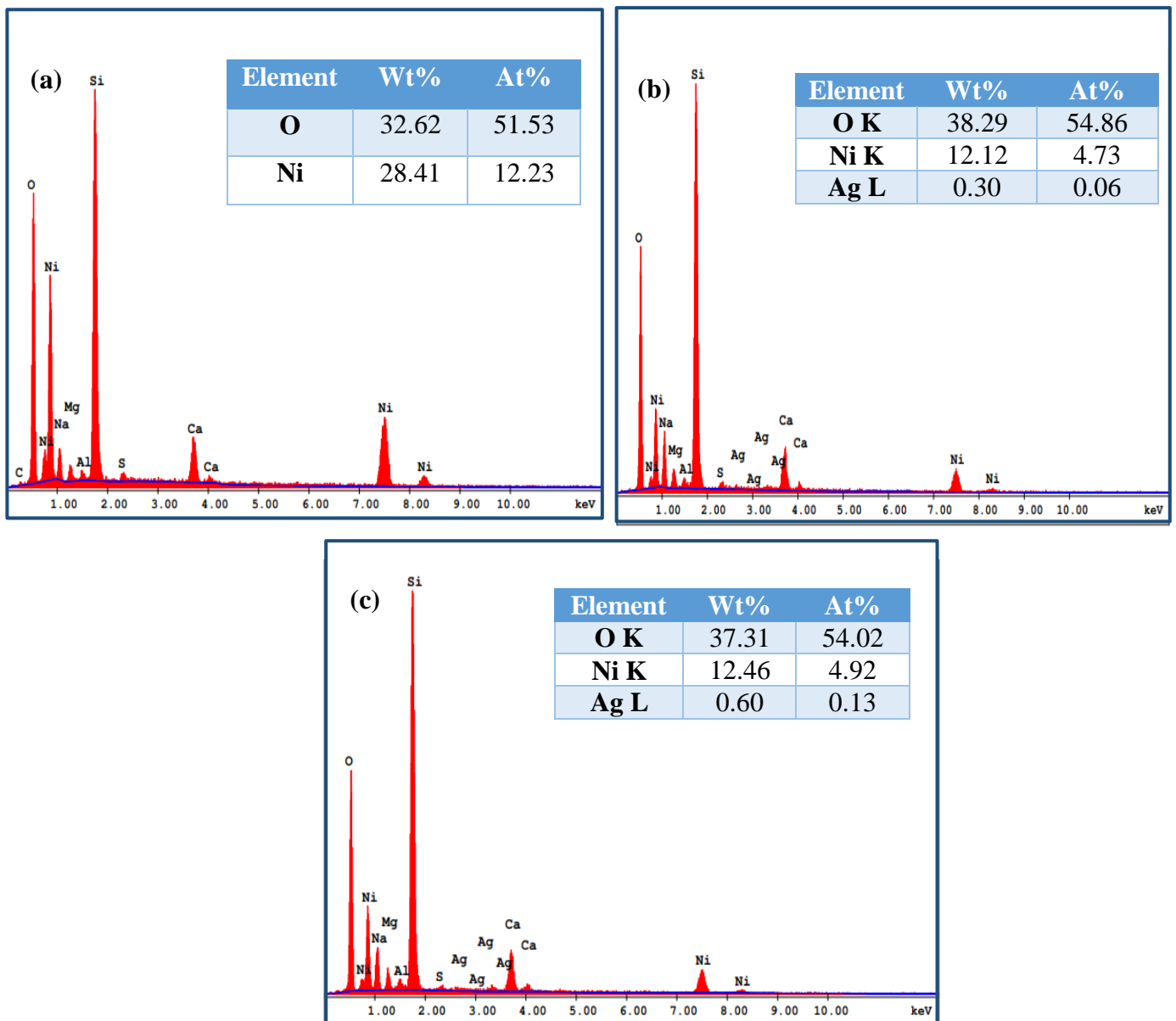


Figure IV.3 : Spectre de EDS (a) NiO pure, (b) NiO dopé 2% Ag, (c) NiO dopé 4% Ag.

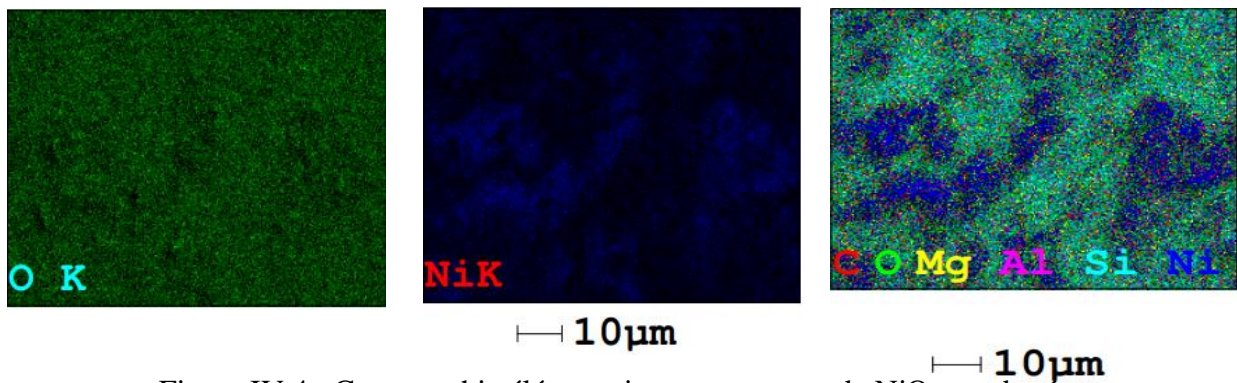
Chapitre IV : Résultats et Discussion

IV.2.2.2 Analyse des cartographies :

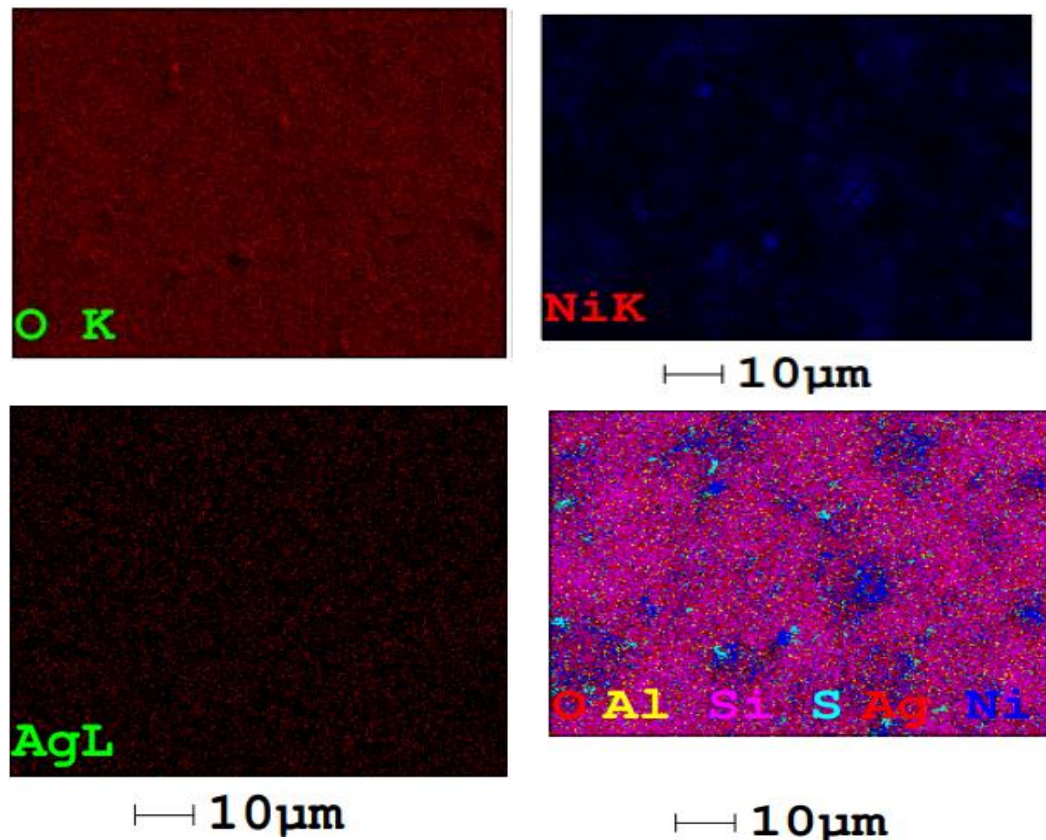
Les cartographies des éléments de Ni, O et Ag présentées dans les (Figure IV.4, Figure IV.5 et figure IV.6), montrent la même distribution spatiale, indiquant une distribution uniforme des éléments dans les couches synthétisées et démontrant que les couches de NiO sont dopées de manière homogène avec Ag.

Par conséquent, la cartographie EDS et MEB confirme le dopage Ag dans les couches de NiO.

NiO non dopé :



NiO dopé 2% Ag :



Chapitre IV : Résultats et Discussion

NiO dopé 4% Ag :

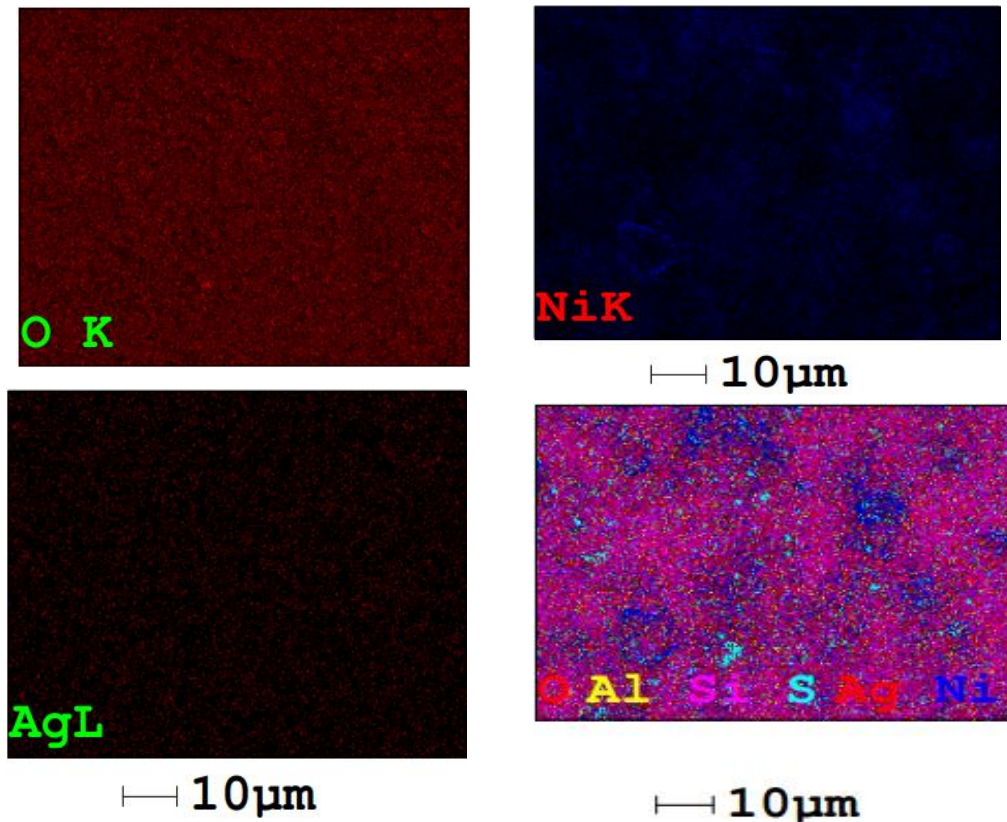


Figure IV.6 : Cartographie élémentaire aux rayons x de NiO dopé 4% Ag.

IV.3 Analyse optique :

IV.3.1 Transmittance et énergie de bande interdite

L'énergie de la bande interdite optique des couches de NiO non dopé et NiO dopé au Ag a été étudiée à l'aide d'un UV-visible dans la gamme 200-1200 nm. La figure IV.7 montre les propriétés optiques des couches de NiO dopé et NiO dopé au Ag (déposées sur un substrat de verre) mesurées au moyen d'une mesure de transmission dans la gamme 200-1200 nm. Les couches présentent une transmittance moyenne d'environ 51 % dans la région visible et une forte augmentation de l'absorption à environ 364 nm qui est due à l'absorption de la bande interdite optique (transition de bande à bande) du NiO. Le dopage au Ag a eu un impact mineur sur la transmission du film, alors qu'il n'y a pas eu de diminution ou d'augmentation systématique de la concentration d'Ag.

Les bandes interdites optiques des échantillons ont été calculées à partir des données de transmission en utilisant l'équation de Tauc [2] :

Chapitre IV : Résultats et Discussion

$$\alpha(h\nu) = B (h\nu - E_g)^2 \quad (\text{IV.2})$$

où,

α : le coefficient d'absorption,

h : la constante de Planck,

ν : la fréquence,

B : une constant,

E_g : la bande interdite.

Les informations détaillées sur l'énergie de la bande interdite à partir de l'équation de Tauc peuvent être trouvées dans les références [3]. Les résultats de la bande interdite obtenus sont donnés dans la figure IV.8.

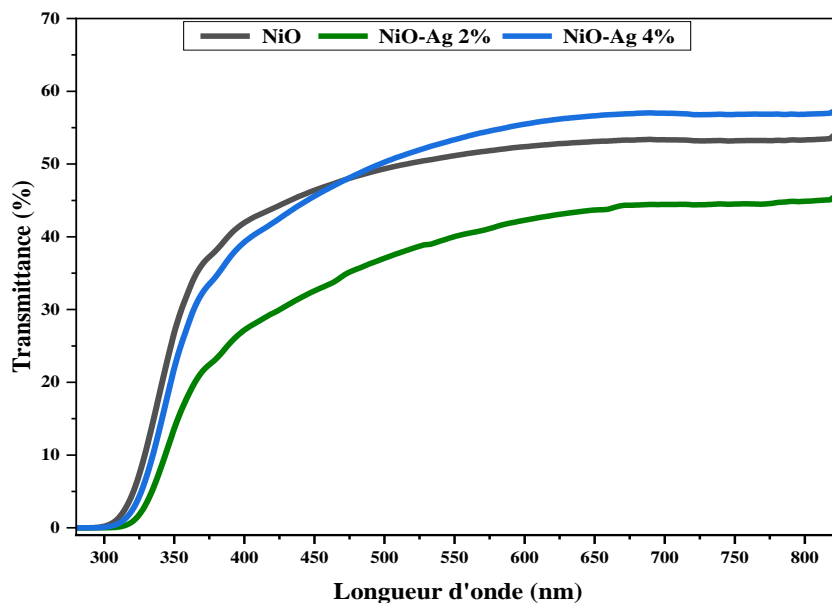


Figure IV.7 : Spectres de transmission des couches minces de NiO préparées avec différents concentration de Ag.

Chapitre IV : Résultats et Discussion

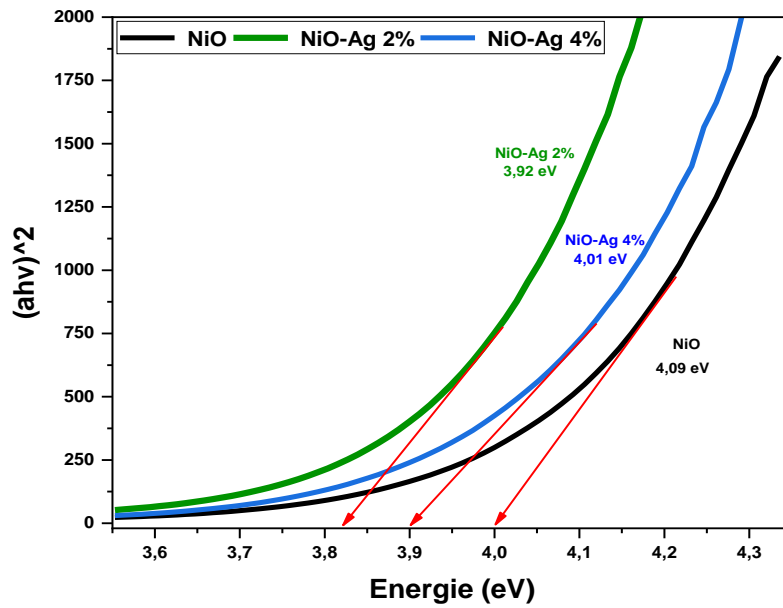


Figure IV.8 : Énergies de la bande interdite des couches minces de NiO non dopé et NiO dopé au Ag à 2 et 4 %.

Figure IV.9, montre que pour les échantillons étudiés, l'énergie du gap mesurée est comprise entre 4,09 et 3,92. Ainsi la valeur E_g de NiO diminue de 4,09 eV à 3,92 eV avec 2 at % d'Ag puis augmente à 4,01 eV pour 4 at %.

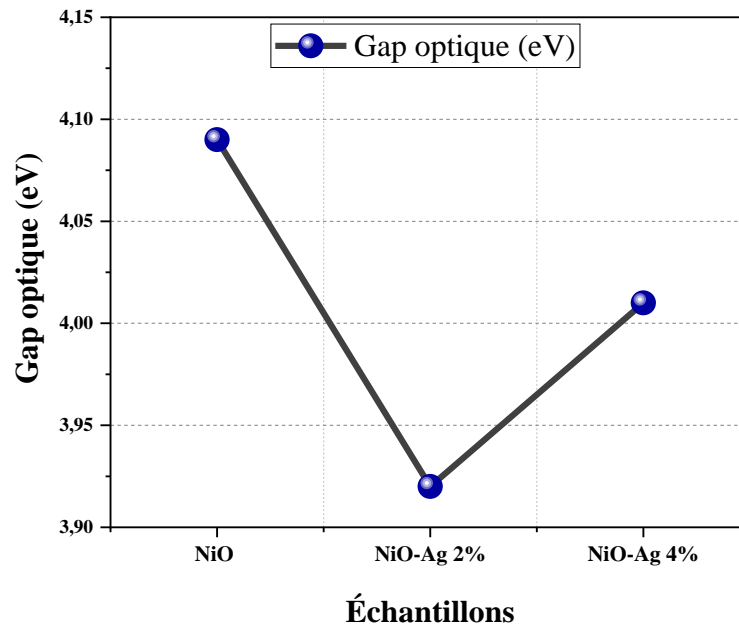


Figure IV.9 : Variation du gap optique en fonction des échantillons.

Chapitre IV : Résultats et Discussion

IV.4 Application dégradation photocatalytique :

L'un des besoins croissants de ces dernières années est l'élimination des colorants dangereux de l'eau. À cette fin, nous estimons et évaluons les capacités photocatalytiques de l'échantillon de NiO pur et dopé en utilisant le bleu de méthylène comme colorant modèle afin d'étudier l'effet de l'Ag sur la progression de la dégradation de ce colorant dans le but de comparer l'efficacité des différents films minces et de sélectionner l'échantillon le plus actif.

Plusieurs auteurs indiquent que les modifications du NiO améliorent la réponse photocatalytique des échantillons à la fois sous la lumière ultraviolette et visible.

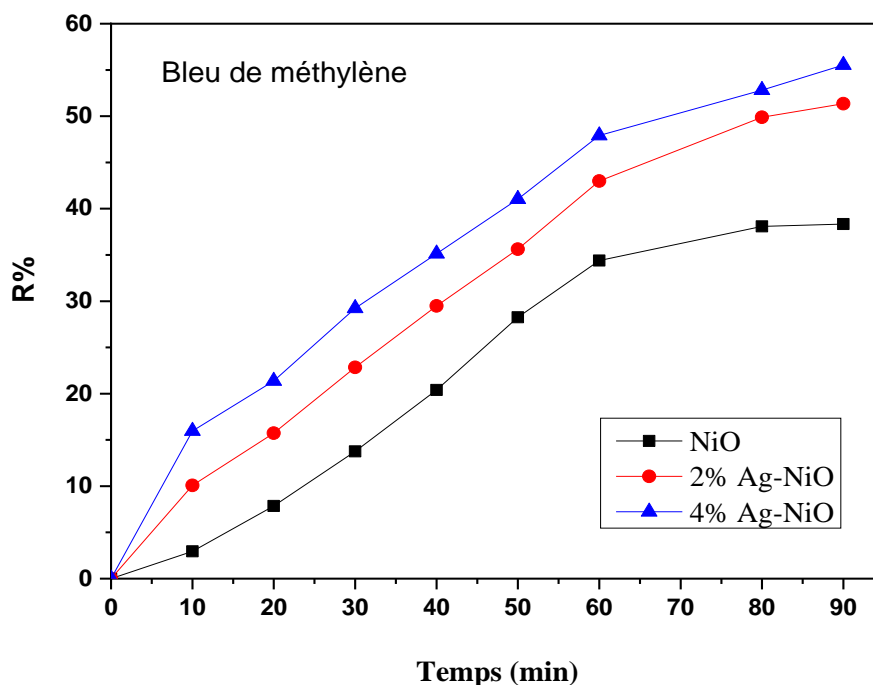


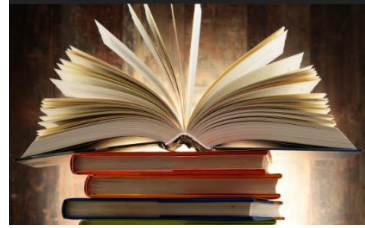
Figure IV.10 : Photodégradation du bleu de méthylène à l'aide de films minces NiO et NiO-Ag sous irradiation UV.

La figure IV.10 illustre la photodégradation du bleu de méthylène à l'aide de films minces de NiO et NiO dopé Ag vierges lorsqu'ils sont exposés à la lumière UV à différents intervalles de temps (10-90 min) et tout en maintenant tous les facteurs expérimentaux. La photodégradation du BM avec les films minces a été un processus très rapide au cours des 40 premières minutes, ce qui peut être dû aux sites réactifs disponibles sur la surface du film mince qui peuvent produire des espèces oxydantes plus réactives, mais elle ralentit progressivement après 55 minutes et atteint l'équilibre en 60 minutes. La photodégradation du colorant est plus rapide en présence du catalyseur NiO/NiO-Ag et la plus grande quantité d'élimination du colorant a été

Chapitre IV : Résultats et Discussion

observée en utilisant NiO 4% Ag. En augmentant la quantité d'argent dans le film mince nanocomposite NiO-Ag de 2% à 4%, les efficacités de dégradation du colorant bleu de méthylène ont été significativement améliorées de 10,07% à 51,35% et de 15,97% à 55,52% dans un intervalle de temps de 10 à 80 min. Le NiO dopé présente une activité photocatalytique élevée dans la dégradation du colorant par rapport au NiO pur, influencée par sa surface et la structure de ses pores [4].

Références



-
- [1] A. Al Ghamdi, A. Nagat, F. Bahabri, R. Al Orainy, S. Al Garni, Study of the switching phenomena of TlGaS₂ single crystals, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 3205-3210.
- [2] J. Tauc, Optical properties of amorphous semiconductors, *Amorphous and liquid semiconductors*, DOI (1974) 159-220.
- [3] S.T. Tan, B. Chen, X. Sun, W. Fan, H.S. Kwok, X. Zhang, S. Chua, Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition, *Journal of Applied Physics*, 98 (2005) 013505.
- [4] A. sadek Kadari, Y. Khane, A.N. Ech-Chergui, A. Popa, D. Silipas, F. Bennabi, A. Zoukel, E. Akyildiz, K. Driss-Khodja, B. Amrani, Growth, properties and photocatalytic degradation of congo red using Gd: ZnO thin films under visible light, *Inorganic Chemistry Communications*, DOI (2022) 109626.

Conclusion générale

Cette étude a porté sur la fabrication de couches minces de NiO non dopées et dopées avec 2 % et 4 % d'argent (Ag) sur un substrat en verre en utilisant la technique de pulvérisation-pyrolyse. Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques, notamment la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie d'énergie dispersée (EDS). Les DRX ont confirmé que le NiO et le NiO dopé au Ag présentaient une structure cubique, avec une orientation préférentielle du plan (002) dans le film dopé au Ag. Les concentrations atomiques des éléments Ni, O et Ag ont été déterminées par EDS.

Les couches minces ont une transmittance moyenne d'environ 51% dans le spectre visible, avec une forte absorption autour de 364 nm due à la bande interdite optique du NiO. Le dopage au Ag n'a eu qu'un impact mineur sur la transmission des films, et il n'y a pas eu de variation systématique de la concentration en Ag. L'énergie de la bande interdite mesurée varie entre 4,09 et 3,92 eV, diminuant avec une teneur en Ag de 2 %, puis augmentant à 4,01 eV avec 4 % d'Ag.

En ce qui concerne la photodégradation du colorant bleu de méthylène, les films minces de NiO/NiO-Ag ont montré une dégradation rapide pendant les 40 premières minutes, probablement en raison de la présence de sites réactifs à la surface du film. Cependant, la dégradation a ralenti après 55 minutes et a atteint un équilibre à 60 minutes. L'efficacité de dégradation a été améliorée en présence du catalyseur NiO dopé au Ag, en particulier avec une teneur en Ag de 4 %. La quantité d'élimination du colorant a augmenté de 10,07% à 51,35% et de 15,97% à 55,52% dans un intervalle de temps de 10 à 80 minutes, en passant de NiO 2% Ag à NiO 4% Ag. Le NiO dopé a montré une activité photocatalytique plus élevée dans la dégradation du colorant par rapport au NiO pur, ce qui peut être attribué à sa surface et à la structure de ses pores.

Finalement, les résultats de cette étude sont prometteurs tant d'un point de vue exploratoire que prospectif. Les films minces présentent des possibilités intéressantes pour diverses applications techniques, en particulier dans le domaine de la photodégradation des colorants.

Résumé

Cette thèse porte sur la fabrication et la caractérisation de films minces de NiO dopés à l'Ag pour la photodégradation des colorants. Les films ont été préparés en utilisant la technique de pyrolyse par pulvérisation sur des substrats en verre et soumis à diverses techniques de caractérisation.

Les films de NiO et de NiO dopé au Ag ont présenté une structure cristalline cubique, confirmée par les résultats du DRX. La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) a été utilisée pour déterminer les concentrations atomiques de Ni, O et Ag dans les films.

Les films minces présentent une transmittance moyenne d'environ 51 % dans la partie visible du spectre. Une absorption significative a été observée à 364 nm, correspondant à la bande interdite optique de NiO. Le dopage au Ag a eu un impact minimal sur la transmittance du film, et aucune variation systématique de la concentration d'Ag n'a été observée. L'énergie de la bande interdite a été mesurée entre 4,09 et 3,92 eV, diminuant avec une teneur en Ag de 2 % et augmentant à 4,01 eV avec 4 % d'Ag.

La photodégradation du colorant bleu de méthylène a été étudiée en utilisant les films minces de NiO et de NiO dopé au Ag. Les résultats ont montré une dégradation rapide du colorant au cours des premières 40 minutes, suivie d'une diminution progressive de l'efficacité de dégradation. L'ajout de Ag a amélioré l'efficacité de dégradation, en particulier avec une concentration de 4% en Ag.

Cette thèse présente avec succès l'élaboration de films minces de NiO dopé au Ag pour la photodégradation des colorants. Les résultats suggèrent que ces films minces peuvent être prometteurs pour l'application de la dégradation des colorants, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives dans ce domaine.

Mots clé : NiO, NiO: Ag, couche mince, pulvérisation-pyrolyse, photodégradation.

Abstract

This thesis focuses on the fabrication and characterization of Ag-doped NiO thin films for the photodegradation of dyes. The films were prepared using the spray pyrolysis technique on glass substrates and subjected to various characterization techniques.

X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed the cubic structure of both NiO and Ag-doped NiO films. Energy-dispersive spectroscopy (EDX) was employed to determine the atomic concentrations of Ni, O, and Ag in the films.

The thin films exhibited an average transmittance of approximately 51% in the visible region of the spectrum. Significant absorption was observed at 364 nm, corresponding to the optical bandgap of NiO. Ag doping had a minimal impact on the film's transmittance, and no systematic variation in Ag concentration was observed. The bandgap energy was measured between 4.09 and 3.92 eV, decreasing with a 2% Ag content and increasing to 4.01 eV with 4% Ag.

The photodegradation of methylene blue dye was investigated using the NiO and Ag-doped NiO thin films. Results demonstrated rapid dye degradation within the first 40 minutes, followed by a gradual decrease in degradation efficiency. The addition of Ag significantly enhanced the degradation efficiency, particularly with a 4% Ag concentration.

This thesis successfully presents the fabrication of Ag-doped NiO thin films for dye photodegradation. The results suggest the promising potential of these thin films in the field of dye degradation, offering new prospects for applications in this domain.

Keywords: NiO, NiO:Ag, spray pyrolysis, thin film, photodegradation.

المخلص

تركز هذه الأطروحة على تصنيع وتوصيف أفلام NiO الرقيقة المنشطة ب Ag من أجل التحلل الضوئي للصبغة. تم إعداد الأفلام باستخدام تقنية الانحلال الحراري عن طريق الرش على ركائز زجاجية وإخضاعها لتقنيات توصيف مختلفة.

أظهرت أفلام NiO و NiO المخدرب Ag بنية بلورية مكعبة، أكدتها نتائج DRX. تم استخدام التحليل الطيفي لتشتت الطاقة (EDS) لتحديد التركيزات الذرية لـ Ni و O و Ag في الأفلام.

بلغ متوسط انتقال الأفلام الرقيقة حوالي 51% في الجزء المرئي من الطيف. لوحظ امتصاص كبير عند 364 نانومتر، وهو ما يقابل عرض النطاق الترددي البصري NiO. كان للمنشطات Ag تأثير ضئيل على نقل الأفلام، ولم يلاحظ أي اختلاف منهجي في تركيز Ag. تم قياس طاقة النطاق المحظور بين 4.09 eV و 3.92 eV، وانخفضت مع محتوى Ag بنسبة 2% وزادت إلى 4.01 eV مع 4% Ag.

تم التحقق في التحلل الضوئي لصبغة الميثيلين الزرقاء باستخدام أغشية NiO و NiO الرقيقة المخدرة ب Ag. أظهرت النتائج تدهورا سريعا للصبغة خلال أول 40 دقيقة، تلاه انخفاض تدريجي في كفاءة التحلل. أدت إضافة Ag إلى تحسين كفاءة التدهور، خاصة مع تركيز 4% من Ag.

تقدم هذه الأطروحة بنجاح تطوير أغشية الرقيقة NiO المخدرة ب Ag للتحلل الضوئي للأصباغ. تشير النتائج إلى أن هذه الأغشية الرقيقة قد تبشر بالخير لتطبيق تحلل الصبغة، مما يفتح آفاقا جديدة في هذا المجال.

الكلمات المفتاحية: NiO:Ag, NiO , الانحلال الحراري, أفلام الرقيقة, التحلل الضوئي.