

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA
BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار
عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique

Année: 2017

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat

Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé

Option:
Etude des Surfaces et Interfaces
Nano Structurées et Matériaux Emergents

Par

GHOMRI Rim

Directeur de thèse: GHERS Mokhtar

Prof. . Univ. Badji Mokhtar Annaba

Devant le jury:

Président:

BELKHIR Hafid

Prof. Univ. Badji Mokhtar Annaba

Examineurs:

HADJOUJA Bouzid

Prof. Univ. Badji Mokhtar Annaba

BECHIRI Lakhdar

Prof. Univ. Badji Mokhtar Annaba

HAMAIZI Yamina

MCA.Univ. Badji Mokhtar Annaba

BOUMAZA Mohamed Seghir

Prof. Univ. 8 Mai 1945 Guelma

Remerciements

Cette page est l'occasion de remercier toutes les personnes ayant contribué à ce travail de thèse.

Je remercie en premier Dieu de m'avoir donné la force, la patience et la volonté pour réaliser ce travail dans des meilleures circonstances et en bon état.

Je suis très reconnaissante à Monsieur GHERS Mokhtar Professeur en physique à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba d'avoir accepté de diriger cette thèse. Son aide et ses conseils ont été précieux pour finaliser ce travail. Je lui exprime mes sincères remerciements pour sa patience, sa disponibilité qui m'a permis de mener à bien ce travail, ainsi que pour m'avoir souvent fait partager sa vaste expérience.

Je suis très reconnaissante à Monsieur Le professeur BELKHIR Hafid Professeur en physique à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba d'avoir accepté la présidence du jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur HADJOUJA Bouzid, Professeur en physique à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba pour avoir bien voulu juger ce travail.

Je remercie Monsieur BECHIRI Lakhdar Professeur en physique à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Je remercie Madame HAMAIZI Yamina M.C.A en physique à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Je remercie Monsieur BOUMAZA Mohamed Seghir Professeur en physique à l'Université 8 Mai 1945 de Guelma qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Je remercie vivement Monsieur Mohamed Bououdina, Directeur du Centre de Recherche Nanotechnologie à l'Université du Bahrain, pour sa générosité et son aide efficace et prestigieuse dans la préparation et la caractérisation de nos échantillons, ainsi que pour l'argumentation et l'enrichissement des résultats.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Mohamed Salah AIDA, Professeur en Physique à l'Université Mentouri de Constantine qui a mis à notre disposition les équipements nécessaires pour élaborer des séries de couches de ZnO qui ont servi à notre étude.

Je remercie vivement Monsieur Brahim ELOUADI, Professeur à l'Université de la Rochelle (France), pour sa générosité et son aide efficace et prestigieuse dans la préparation et la caractérisation de nos échantillons.

J'adresse mes sincères remerciements à mes proches pour leurs encouragements et pour leur soutien et leur présence à mes côtés.

Sans oublier mes collègues dans le domaine de la recherche et durant les années d'étude, je tiens à les remercier vivement.

Enfin, je voudrais associer mes remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

A tous un grand merci.

Abstract

In order to improve its photocatalytic properties, pure and co-doped (Er,Al) ZnO nanoparticles (NPs) have been synthesized by hydrothermal method using metal (Zn, Er and Al) nitrates. X rays diffraction patterns reveal the formation of single ZnO wurtzite-type structure. The crystallite size for pure ZnO is in the order of 29 nm then decreases up the range 18-22 nm after (Er,Al) co-doping. SEM micrographs show that the powders are composed of regular spherical particles in the nanoscale regime with homogeneous size distribution and high tendency to agglomeration. FTIR spectra show absorption lines located at wavenumbers corresponding to vibration modes between the compound constituent atoms. Raman spectra acquired under excitation ($\lambda_{exc}=632.8$ nm) reveals peaks related to modes of transverse and longitudinal optical phonons of the würtzite ZnO structure. The energy band gap of ZnO: (Er,Al) powders ranges in 3.26 – 3.25 eV. The photocatalytic activity of pure ZnO and co-doped (Er,Al) NPs was evaluated by the photodegradation of Rhodamine B (RhB) under an irradiation wavelength of 554 nm. It is found that a photodegradation rate above 90% could be achieved for a period of 40 min for pure ZnO and 120 min for (Er,Al) co-doped ZnO. A photodegradation mechanism is proposed.

Keywords: Co-doped ZnO; Energy bandgap; Raman; FTIR; photodegradation of RhB.

Résumé

Afin d'améliorer ses propriétés photocatalytiques, les nanoparticules (NPs) pur et co-dopées (Zn, Er et Al) ont été synthétisées par méthode hydrothermale. Les diagrammes de diffraction des rayons X révèlent la formation d'une seule structure de type wurtzite ZnO. La taille des cristallites pour le ZnO pur est de l'ordre de 29 nm puis diminue dans la plage de 18 à 22 nm après le co-dopage (Er, Al). Les micrographies SEM montrent que les poudres sont composées de particules sphériques régulières en régime nanométrique avec distribution de taille homogène et forte tendance à l'agglomération. Les spectres FTIR montrent des lignes d'absorption situées à des nombres d'ondes correspondant à des modes de vibration entre les atomes constitutifs du composé. Les spectres Raman obtenus sous excitation ($\lambda_{exc} = 632,8$ nm) révèlent des pics liés aux modes de phonons optiques transversaux et longitudinaux de la structure wurtzite. L'intervalle de bande d'énergie E_g de ZnO: (Al,Er) varie entre 3,26 et 3,25 eV. L'activité photocatalytique de ZnO pur et de NP co-dopés (Er, Al) a été évaluée par photodégradation de Rhodamine B (RhB) sous une longueur d'onde d'irradiation de 554 nm. On constate qu'une vitesse de photodégradation supérieure à 90% peut être obtenue pendant une période de 40 min pour le ZnO pur et 120 min pour le ZnO co-dopé (Er, Al). Un mécanisme de photodégradation est proposé.

Mots-clés: ZnO co-dopé; la bande d'énergie; Raman; FTIR; Photodégradation de RhB.

ملخص

في إطار هذه الأطروحة و من أجل التحفيز الضوئي تم دراسة مساحيق أكسيد الزنك المطعم والغير مطعم المحضرة بواسطة الأسلوب المائية باستخدام المعادن (الزنك، الألمنيوم والأربيوم).

أبعاد الحبيبات المشكلة لأكسيد الزنك النقي هو في حدود 29 نانومتر ثم يتناقص في نطاق 18- نانومتر بعد التطعيم.

تظهر الميكروسكوب SEM أن مساحيق تتكون من جسيمات كروية منتظمة في النظام النانو مع حجم التوزيع المتجانس والنزوع القوي إلى التكتل.

أطياف FTIR تظهر خطوط الامتصاص الموجودة في عدد الموجة الموافق اهتزاز وسائط بين الذرات المكونة المجمع.

فجوة الطاقة E_g من مساحيق أكسيد الزنك: (Er،Al) تتراوح في حدود 3.25eV و 3.26eV

النشاط الضوئي من أكسيد الزنك النقي وشارك مخدر (Er،Al) تم تقييم مصادر القدرة النووية من قبل التحلل الضوئي للرودامين باء في ظل موجة إشعاع من 554 نانومتر.

وتبين أن معدل التحلل الضوئي فوق 90% يمكن أن يتحقق لمدة 40 دقيقة لأكسيد الزنك النقي، و 120 دقيقة لأكسيد الزنك المطعم (Er،Al). كما اقترحنا آلية الضوئي.

مفاتيح الكلمات: أكسيد الزنك المطعم، فجوة الطاقة، فتير، التحلل الضوئي للرودامين .

TABLE DES MATIÈRES

Table de matières

Introduction générale	1
<i>Chapitre I: Propriétés physicochimiques de l'oxyde de zinc</i>	
I. Introduction	3
I.1. Propriétés cristallographiques	4
I.2. Propriétés optoélectroniques du ZnO	6
I.2.1. Structure de bande	6
I.2.2. Défauts intrinsèques	7
I.3. Propriétés optiques du ZnO	9
I.4. Propriétés électriques	9
I.5. Propriétés magnétiques	10
I.6. Propriétés électromécanique	11
I.7. Dopage de ZnO	11
I.7.1. Matrice de ZnO dopé aux terres rares	11
I.7.1.1. Matrice de ZnO dopé à l'erbium	13
I.7.2. Matrice de ZnO dopé aux des métaux pauvres	16
I.8. Application ZnO	18
I.8.1. Capteurs de gaz	18
I.8.2. Les cellules solaires	19
I.8.3. Diodes électroluminescentes (LED)	20
I.8.4. Dispositifs à ondes acoustiques de surface	21

I.8.5. Applications en spintronique	22
I.8.6. Photocatalyseurs	23
Références chapitre I	24
<i>Chapitre II: Techniques d'élaboration et caractérisation de ZnO</i>	
II. Introduction	28
II.1. Elaboration des échantillons de l'oxyde de zinc ZnO	28
II.1.1. Méthodes physiques	29
II.1.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	29
II.1.1.2. Dépôts par pulvérisation cathodique	29
II.1.1.3. Ablation laser	30
II.1.2. Méthodes chimiques	31
II.1.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	31
II.1.2.2. Méthode colloïdale	31
II.1.2.3. Méthode sol gel	32
II.1.2.4. Méthode Spray pyrolyse	32
II.1.2.5. Méthode hydrothermale	32
II.1.2.5.1. Propriété physique de la source de ZnO	34
II.1.2.5.2. Propriété physique de la source de co-dopage (Er,Al)	35
II.2. Les techniques de caractérisation de ZnO	35
II.2.1. Diffractomètre des rayons X (DRX)	35
II.2.1.1. Détermination des paramètres de la maille	37

II.2.1.2. Détermination de la taille des grains	38
II.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	39
II.2.3. Microscopie électronique à transmission (MET)	40
II.2.4. Technique vibrationnelle: spectroscopie Raman	42
II.2.4.1. Principe d'un spectromètre Raman	43
II.2.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR)	44
II.2.6. Spectrophotométrie UV-Visible	45
II.6.1. Mesures des propriétés optiques	47
II.2.7. Magnétique	48
II.2.8. La méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées (FPLAPW)	51
II.2.8.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	51
II.2.8.2. L'approximation de Born-Oppenheimer	52
II.2.8.3. Théorie de Hohenberg et Kohn	53
II.2.9. Application: l'activité photocatalytique	53
Références chapitre II	55

Chapitre III: Résultats et Discussions

III. Introduction	57
<i><u>Système N°1: Les poudres de ZnO non dopées et co-dopées (Al,Er)</u></i>	
III.1. Analyses par diffraction de RX	57
III.1.1. Affinement de Reitveld	62
III.1.1.1 La taille des grains	62

III.1.1.2 Les paramètre du réseau	63
III.1.2. La méthode de Scherrer	66
III.1.2.1 La taille des grains	66
III.1.2.2 Les paramètre de maille	66
III.1.3. La méthode de Williamson et Hall	66
III.2. Microscopie électronique à balayage M.E.B.	68
III.3. Microscopie électronique à transmission M.E.T.	70
III.4. Spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR)	73
III.5. Spectres de Raman	74
III.6. Transmission optique	76
III.7. Les mesures magnétiques	78
III.8. DFT	83
III.8.1. Les principes de calculs	83
III.8.1.1. Méthodologie	83
III.8.1.2. Formation de l'énergie et de la phase de stabilité	83
III.9. L'activité photocatalytique	86
<u>Système N°2: Les poudres de ZnO non dopées et co-dopées (Er,Al)</u>	
III.1. Analyses par diffraction de RX	91
III.2. Microscopie électronique à transmission M.E.T.	96
III.3. Spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR)	98
III.4. Spectres de Raman	100

III.5. Transmission optique	101
III.6. Propriété magnétique	103
III.7. Application: l'activité photocatalytique	105
Références chapitre III	110
<i>Conclusion générale</i>	
Conclusion générale	113

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1. Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et provenant de synthèse hydrothermal (c)	3
Figure I.2. Maille primitive de la phase würtzite du ZnO	5
Figure I.3. Structure des bandes d'énergie de ZnO	7
Figure I.4. Niveaux d'énergie pour différents défauts dans le ZnO	8
Figure I.5. Diagramme d'énergie de certains ions de terre rare TR ³⁺	13
Figure I.6. Présente la structure électronique de Er ³⁺	15
Figure I.7. Principales transitions lasers observées pour l'ion erbium en comparaison d'autres ions terres rares	16
Figure I.8. Différentes formes de nanostructures de ZnO	18
Figure I.9. Photo d'un capteur de gaz: (a) alliage Ni-Cr pour le chauffage, (b) fil en Pt, (c) tube d'alumine, (d) électrodes en Au, (e) sphères creuses de ZnO recouvrant le tube et (f) image SEM du capteur vue en coupe	19
Figure I.10. Schéma de la structure d'une cellule solaire	20
Figure I.11. Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO	21
Figure I.12. Représentation schématique d'un transistor de spin à effet de champ réalisé à partir d'oxyde de zinc dopé	22

Chapitre II

Figure II.1. Techniques de dépôts des échantillons de ZnO	28
Figure II.2: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique	30
Figure II.3. Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser	30
Figure II.4. diagramme des différents étapes de préparation des nanocristaux de ZnO pur et co-dopé (Er,Al). Figure II.5. Schéma de la technique de pulvérisation spray	33
Figure II.5. Schéma des différents étapes de préparation des nanocristaux de ZnO pur et co-dopé (Er,Al) et (Al,Er)	34
Figure II.6. Image du diffractomètre de type Rigaku Mini Flex II	36
Figure II.7. Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg	37
Figure III.8(a).microscope électronique à balayage de type LYRA 3 à double faisceau, Tescan, (b) le schéma de principe du MEB	40
Figure III.9.(a) microscope électronique à transmission MET de type JEM-2010 équipé par EDX, (b) le schéma de principe du MET	41
Figure II.10. Différentes transitions énergétiques d'une analyse Raman	43
Figure II.11. Spectromètre iHR320 Horiba équipé d'une caméra CCD	44
Figure II.12. spectromètre IRTF Thermo Scientific Nicolet iS10	45
Figure II.13(a). spectrophotomètre UV-Visible-IR, de marque Agilent type Carry 5000, (b) schéma de principe	46
Figure II.14. (a) Semi -conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques. (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire	51
Figure II.15. Applications de la photocatalyse	54

Chapitre III

Système N°1: Les poudres de ZnO non dopées et co-dopées (Al,Er)

Figure III.1(a). spectre de diffraction de rayons X de poudre de ZnO non dopé	57
Figure III. 1(b). spectres de diffraction de rayons X des poudres de ZnO non dopé (a), ZnO: (1%Er, 3%Al) (b), ZnO: (2%Er, 3%Al) (c) et ZnO: (3%Er, 3%Al) (d)	58
Figure III.2(a). Analyse de Rietveld modèle raffiné de ZnO non dopé (ligne rouge: données mesurées; ligne bleue: données calculées; ligne rose: Les données résiduelles)	
Figure III.2 (b), (c), (d): Analyse de Rietveld modèle raffiné de ZnO: (2%Er, 1% Al)(b), ZnO: (2%Er, 2% Al)(c), ZnO: (2%Er, 3% Al)(d), ligne rouge: données mesurées; ligne bleue: données calculées; ligne rose: Les données résiduelles)	61
Figure III.3. zoom des spectres de diffraction de rayons X des poudres de ZnO non dopé et co-dopé (Al,Er)	62
Figure III.4. variation de la taille des grains des poudres de ZnO non dopé et ZnO: (Al,Er)	63
Figure III.5. variation des paramètres de la maille des poudres de ZnO non dopé et ZnO co-dopé (1-3%Er,3%Al)	64
Figure III.6. variation du volume de la maille du réseau des poudres de ZnO non dopé et ZnO co-dopé (Al,Er)	64
Figure III.7. variation des paramètres de maille des poudres de ZnO non dopé et co-dopé	66
Figure III.8. WH plots pour les NPs de ZnO pur et co-dopé (Al,Er)	67
Figure III.9 présente les analyses par microscopie électronique à balayage MEB des NPs de ZnO non dopés et co-dopé (Al,Er)	69
Figure III.10. Image de microscopie électronique à transmission MET des poudres de ZnO pur et co-dopé (Al,Er)	71
Figure III.11.les spectres EDAX de nanoparticules de ZnO pur et co-dopé (Al,Er)	73
Figure III.12. spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) des poudres de ZnO non dopé et co-dopé (Al,Er)	74
Figure III.13. spectres de Raman des poudres de ZnO non dopé et co-dopé (Al,Er)	76
Figure III.14. courbes de $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ des poudres de ZnO non dopé et co-dopé (Al,Er)	77
Figure III.15. la variation de la largeur de la bande interdite des poudres de ZnO non dopées et co-dopées (1-3%Er,3%Al)	78
Figure III.16. M-H de la susceptibilité magnétique de ZnO pur et co-dopé (Al,Er) NPs	79

Figure III.17. magnétisation (moment magnétique par unité de masse) pour ZnO co-dopé (3%Al,2%Er) NPs	81
Figure III.18. inverse de susceptibilité en fonction de la température pour l'échantillon ZnO co-dopé (3%Al,2%Er)	82
Figure III.19. les structures de bandes électroniques les plus stable de systèmes de ZnO co-dopé (Al,Er), et ZnO dopé Er	85
Figure III.20. les spectres d'absorption de RhB avant et après irradiation en présence de ZnO non dopée et co-dopée (1-3%Er, 3%Al) en fonction de l'irradiation de la lumière d'une lampe pour différentes durées d'exposition	86
Figure III.21. l'activité photocatalytique relative des NPs de ZnO non dopé et co-dopé (Al,Er)	87
Figure III.22. Le taux de dégradation de RhB sous l'irradiation à 554nm en présence de NPs de ZnO pur et co-dopé pour différentes durées d'exposition	88
Figure III.23. L'étude cinétique de la dégradation photocatalytique de RhB sous irradiation de lumière d'une lampe dans la présence des NPs de ZnO non dopé et co-dopé (Al,Er)	88
Figure III.24. Le mécanisme de la dégradation de RhB par des NPs de ZnO non dopé et co-dopé (Al,Er)	90
<i>Système N°2: Les poudres de ZnO non dopées et co-dopées (Er,Al)</i>	
Figure III.25 (a). spectre de diffraction de rayons X de poudre de ZnO non dopé	91
Figure III.25 (b). spectre de diffraction de rayons X des poudre de ZnO co-dopé (Er,Al)	92
Figure III.26 (a). Analyse de Rietveld modèle raffiné de ZnO non dopé (ligne rouge: données mesurées; ligne bleue: données calculées; ligne rose: Les données résiduelles)	93
Figure III.26 (b): Analyse de Rietveld modèle raffiné de ZnO co-dopé (Er,Al) (ligne rouge: données mesurées; ligne bleue: données calculées; ligne rose: Les données résiduelles)	94
Figure III.27. variation des paramètres de la maille des poudres de ZnO non dopé et ZnO co-dopé (1-3%Al,2%Er)	95
Figure III.28. variation de la taille des grains des poudres de ZnO non dopé et ZnO: (Er,Al)	96
Figure III.29. Image de microscopie électronique à transmission MET des poudres de ZnO pur et co-dopé (Er,Al)	97
Figure III.30. les analyses de EDS des NPs de ZnO co-dopé (3%Al,2%Er)	98
Figure III.31. spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) des poudres de ZnO non dopé et co-dopé (Er,Al)	99
Figure III.32. spectres Raman des poudres de ZnO non dopé et co-dopé (Er,Al)	101
Figure III.33. courbes de $(\alpha h \nu)^2 = f(h\nu)$ des poudres de ZnO non dopé et co-dopé (Er,Al)	102

Figure III.34. M-H de la susceptibilité magnétique de ZnO pur et co-dopé (Al,Er) NPs	105
Figure III.35 les spectres d'absorption de RhB avant et après irradiation en présence de ZnO nonopé et co-dopée (1-3%Er, 3%Al) en fonction de l'irradiation de la lumière d'une lampe pour différentes durées d'exposition	106
Figure III.36. l'activité photocatalytique relative des NPs de ZnO non dopé et co-dopé (Er,Al)	107
Figure III.37. le taux de dégradation de RhB sous l'irradiation à 554nm en présence de NPs de ZnO pur et co-dopé pour différentes durées d'exposition	108
Figure III.38. L'étude cinétique de la dégradation photocatalytique de RhB sous irradiation de lumière d'une lampe dans la présence des NPs de ZnO non dopé et co-dopé (Er,Al)	109

Listes des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1. Les niveaux d'énergies calculées des différents défauts de ZnO	8
Tableau I.2. Les propriétés de l'Erbium	14
Le tableau I.3 Les propriétés de l'Aluminium	17

Chapitre II

Tableau II.1. Les Conditions de préparation des poudres de ZnO pur et co-dopé (Er,Al)	33
Tableau II.2. Les éléments magnétiques DMS	49

Chapitre III

Système N°1: Les poudres de ZnO non dopées et co-dopées (Al,Er)

Tableau III.1. affinement Rietveld des poudres de ZnO non dopé et co-dopé (Al,Er)	62
Tableau III.2. la taille des grains calculés selon la méthode de Scherrer pour ZnO pur et co-dopé (Er, Al)	65
Tableau III.3. variation des paramètres de maille et de volume des poudres de ZnO non dopé et co-dopé (1-3%Er,3%Al)	65
Tableau III.4. la taille des grains calculés selon la méthode de Williamson et Hall pour ZnO pur et co-dopé (Al,Er)	67
Tableau III.5. la taille des grains calculés par les trois méthodes Scherrer, Reitveld et la méthode de Williamson et Hall	68
Tableau III.6. Les valeurs calculées de la largeur de la bande interdite des poudres de ZnO non dopées et co-dopées (Al,Er)	77
Tableau III.7. les paramètres magnétiques de ZnO pur et co-dopé (Al,Er)	80

Tableau III.8. Les énergies de formation (eV) de systèmes ZnO co-dopés (Al,Er) et Er dopé avec différentes configurations «a» à «e» 84

Système N°2: Les poudres de ZnO non dopées et co-dopées (Er,Al)

Tableau III.9. affinement Rietveld des poudres de ZnO non dopé et co-dopé (Er,Al) 95

Tableau III.10. Les valeurs calculées de la largeur de la bande interdite des poudres de ZnO non dopées et co-dopées (Er,Al) 102

Liste des symboles

D	: Taille des grains
λ	: La longueur d'onde
λ_{Cu}	: La longueur d'onde de la source de radiation Cu-K $_{\alpha}$
n	: L'ordre de diffraction
θ	: L'angle de diffraction.
γ_{hkl}	: Le paramètre d'orientation
d_{hkl}	: La distance inter-réticulaire
L	: La longueur de liaison
S	: indice de réfraction
$h\nu$: L'énergie du photon
d	: Epaisseur de la couche.
T(%)	: Facteur de transmission
α	: Le coefficient d'absorption
E_g	: Energie du gap
E_u	: Energie Urbach
C₄H₆O₄Zn. 2H₂O	: Acétate de Zinc
AgNO₃	: Nitrate d'argent
Zn(NO₃)₂	: Nitrate de zinc
C₂H₆O₂	: Ethylène glycol (EG)
NaOH	: Hydroxyde de sodium
H₂O	: Eau
Er(NO₃)₃	: Nitrate d'erbium
Al(NO₃)₃	: Nitrate d'aluminium
RhB	: Rhodamine B (C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃)
A₀	: Absorbance initiale de RhB
A_t	: Absorbance au temps t
K	: La constante de vitesse photocatalytique de RhB
NCs	: Nanocristaux
NPs	: Nanoparticules.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Le présent travail développé dans le cadre de la préparation de cette thèse de doctorat s'inscrit dans le domaine de la physique des semi-conducteurs et de l'étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et co-dopé.

Les études ont montré que l'incorporation de certains dopants comme les métaux de transition et les terres rares, dans les oxydes semi-conducteurs, peut améliorer leurs propriétés optiques et structurales. Le présent travail s'inscrit dans cet objectif.

L'étude a principalement porté sur l'oxyde de Zinc non dopés et co-dopés à différentes concentrations d'aluminium et d'erbium. En effet, il a été montré par études expérimentales que le dopage de ZnO par Al, Er et (Al,Er) permet la modification des propriétés de ce composé:

Les films de ZnO dopés aluminium (AZO), étudiés au cours des dernières années, présentent une transmittance élevée dans la région du visible. Les NPs de ZnO: Al possèdent à la température ambiante un comportement ferromagnétique.

En outre, les semi-conducteurs comme l'oxyde de zinc dopé à l'erbium Er (EZO) ont été rapportés comme étant des matériaux optiques prometteurs pour les dispositifs optoélectroniques. NPs de ZnO dopés avec des ions de terres rares devraient être de nouveaux matériaux optiques en raison de leurs riches spectres d'émission optique. ZnO dopée Er a attiré l'attention pour une utilisation dans des applications de communication optique en raison de son émission 1,54 μm . L'addition d'erbium peut efficacement contrôler la morphologie de la surface du film et ses propriétés cathode-luminescentes. Les meilleures cristallisation et morphologie ont été obtenues à plus faible concentration de dopage Er. ZnO: Er pu régler la modulation de la largeur de la bande interdite et améliorer les propriétés PL.

Le dopage à l'Er de ZnO pourrait être efficace dans la dégradation photocatalytique du méthyle orange (MO) dans la région de la lumière visible. Le dopage de ZnO à l'erbium a pu régler la modulation de largeur de bande interdite et améliorer les propriétés de photoluminescence.

Des chercheurs ont signalé que le co-dopage de ZnO à l'erbium et à l'aluminium (ZEAO) (ZnO: Er, Al) pourrait sensiblement améliorer ses réponses à la lumière visible.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à large bande interdite directe. Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge avec une énergie de liaison d'exciton de 60meV . C'est un matériau qui attire l'attention des chercheurs en raison de ses d'excellentes propriétés. Son efficacité dans divers domaines d'applications a été prouvée comme dans les capteurs de gaz, les cellules solaires à hétérojonction, les systèmes utilisant le processus photocatalytique, les diodes électroluminescentes (LED), les systèmes à laser, les électrodes transparentes... etc. Il présente l'avantage de pouvoir être élaboré par diverses techniques sous forme de films minces ou sous forme de nanocristaux de poudres soit par pulvérisation magnétron RF, évaporation par faisceau d'électrons, évaporation réactive, dépôt par laser pulsé (PLD), sol-gel, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), la pyrolyse par pulvérisation et la méthode hydrothermale.

Le travail que nous présentons s'inscrit dans l'objectif d'améliorer les propriétés de nanocristaux de ZnO par la conjugaison des propriétés fournies par ces deux éléments. Il a été trouvé que le dopage à 3%Al dans ZnO est optimal dans les applications de photodégradation et le taux le plus utilisé dans les études de ZnO dopé Al. Du fait des vertus de Er, nous avons vu utile de co-doper ZnO à 3%Al en variant la concentration de Er de 1 à 3% pour le premier système. Ce choix vient du fait que les études menées sur ZnO dopé Er sont dans leur majorité réalisées avec des taux de 1%, 2% et 3%Er et pour le deuxième système on a fixé la concentration de Er à 2% avec des concentrations de Al de 1 à 3%. Ce choix vient à des travaux ont montré que le dopage de ZnO avec 2% Er donne des propriétés optimales.

Nous avons choisi la méthode hydrothermale pour l'élaboration de la poudre de ZnO étudiée.

Les échantillons obtenus ont été caractérisés par diffraction de rayons X, microscopie électronique à balayage, microscopie électronique à transmission, Raman, FTIR, transmission optique, mesures magnétiques et par photocatalyse.

Le manuscrit de la thèse est divisé en trois chapitres:

Le premier chapitre présente des généralités sur l'oxyde de zinc, la description de propriétés, les principaux domaines d'applications.

Les différentes méthodes d'élaboration de l'oxyde de zinc et les moyens expérimentaux utilisés pour la caractérisation des échantillons sont détaillés dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux et leurs discussions.

CHAPITRE I:

*Propriétés physicochimiques de
l'oxyde de zinc*

Ce chapitre est consacré à une description générale de l'oxyde de zinc ZnO. Dans une première partie, nous nous présentons un état de l'art de ses principales propriétés. Puis nous intéressons à ses domaines d'application.

I. Introduction

L'oxyde de Zinc est un composé chimique de formule ZnO réalisé à partir de 80.36% de zinc et 9.66% d'oxygène. Sa masse molaire 81.38g/mol [1], sa température de fusion 1975°C [2], sa masse volumique 5.6g/cm⁻³.

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau qui existe sous forme naturelle sous le nom de "Zincite", mais il peut aussi être synthétisé artificiellement sous forme massive (figure I.1). L'oxyde de zinc, se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant que oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain.

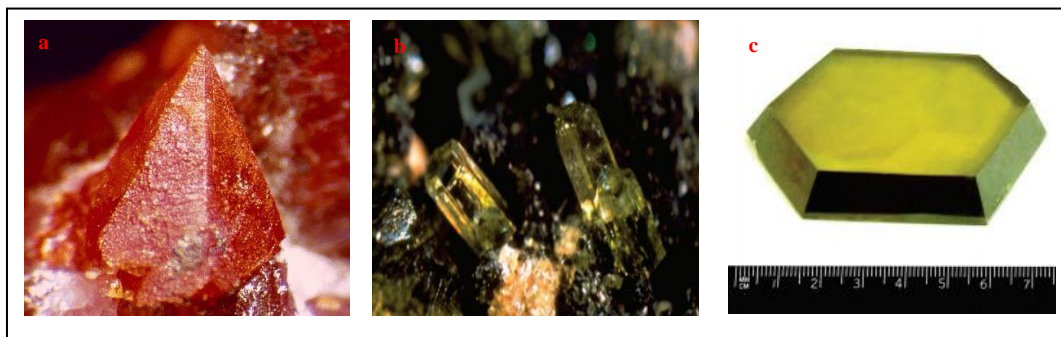


Figure I.1. Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et provenant de synthèse hydrothermal (c).

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à large bande interdite directe. Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge avec une énergie de liaison d'exciton de 60meV. C'est un matériau qui attire l'attention des chercheurs en raison de ses d'excellentes propriétés. Son efficacité dans divers domaines d'applications a été prouvée comme dans les capteurs de gaz [3,4,5], les cellules solaires à hétérojonction [6,7], les systèmes utilisant le processus photocatalytique [8,9], les diodes électroluminescentes (LED) [10], les systèmes à laser [11], les électrodes transparentes [12]. Il présente l'avantage de pouvoir être élaboré par diverses techniques sous forme de films minces ou sous forme de nanocristaux de poudres soit par pulvérisation magnétron RF [13,14], évaporation par

faisceau d'électrons [15], évaporation réactive [16], dépôt par laser pulsé (PLD) [17], sol-gel [18,19], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [20], la pyrolyse par pulvérisation [21] et la méthode hydrothermale [22,23].

I.1. Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de groupe II-VI, qui cristallise dans une structure hexagonale de type würtzite (figure I.2) appartenant au groupe d'espace $P6_3mc$ [24]. ZnO est fortement ionique, un cation de zinc (Zn) est lié à quatre anions d'oxygène (O) dans une configuration tétraédrique. Cette coordination tétraédrique est une liaison de type covalente sp^3 . La stabilité de la structure würtzite dépend du rayon ionique de l'anion et de celui de cation. Elle est obtenue quand les anions sont tangents à la fois entre eux et à l'ion central (cation). Si le rayon de l'anion augmente au delà de cette limite ou le rayon de cation est très petit, les anions se repoussent et ne sont plus en contact avec le cation central, l'énergie potentielle augmente et le système devient instable. L'origine de cette condition provient des considérations suivantes : pour la structure H.C on a :

$$R^+ + R^- = \frac{3}{8} c \quad , c = 2a \sqrt{\frac{2}{3}}$$

Et

$$2R^- \leq a$$

D'où

$$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq \frac{R^+}{R^-} \rightarrow 0.224 \leq \frac{R^+}{R^-}$$

Comme la structure H.C dérive de la structure C.F.C, on a :

$$\sqrt{2} - 1 \geq \frac{R^+}{R^-} \rightarrow 0.414 \geq \frac{R^+}{R^-}$$

Alors le domaine de stabilité d'un site tétraédrique est donné par :

$$\mathbf{0.224 \leq \frac{R^+}{R^-} \leq 0.414}$$

Où R^+ et R^- désignent respectivement le rayon de cation et celui de l'anion.

D'après Shannon [25] le rayon ionique de Zn^{2+} dans un site tétraédrique est d'environ 0.60\AA , et celui de O^{2-} est d'environ 1.38\AA , alors le rapport $\frac{R_{\text{Zn}}}{R_{\text{O}}} \approx 0.4$ est situé dans le domaine de la stabilité, d'où la stabilité de la structure würtzite de ZnO. Les paramètres de la maille de ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont : $a = 3.249\text{\AA}$ et $c = 5.2042\text{\AA}$ [24], avec un rapport de $c/a = 1.601$ qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$).

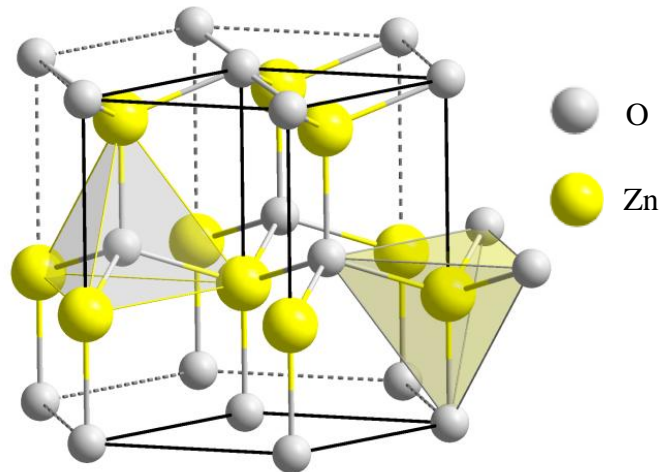


Figure I.2. Maille primitive de la phase würtzite du ZnO.

Le réseau de ZnO est formé de deux sous-plans de structure hexagonale compacte décalés le long de la direction c par $u \cdot a$ où $u = 0.345$ [24]. La structure würtzite ne possède pas de centre de symétrie ce qui conduit à l'apparition d'une polarité cristallographique suivant le plan (001) parallèle à l'axe c . L'empilement des plans constitués des espèces cationiques (Zn^+) et anioniques (O^-) conduit à la différence de charge entre le plan (001) et $(00\bar{1})$. La vitesse de croissance est plus élevée suivant l'axe c . En conséquence, les propriétés telles que l'incorporation des défauts et la piézoélectricité dépendent de la croissance anisotrope de ZnO le long de l'axe c . Cependant, ZnO peut cristalliser aussi dans la structure ZnS blende lorsqu'il est déposé sur un substrat de structure cubique [26], ou sous la structure sel gemme sous une forte pression [24]. Les coordonnées des cations et des anions dans la structure hexagonale würtzite sont:

$$\text{Zn}^{2+}: (0, 0, \frac{3}{8}) (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{7}{8})$$

$$\text{O}^{2-}: (0, 0, 0) (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$$

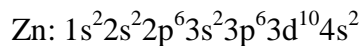
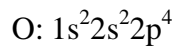
Les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [27], laissant des espaces vides de rayons 0.95Å. Il est possible que dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent occuper ces espaces vides c'est-à-dire en position interstitielle.

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène et vice versa ce qui donne une coordinance de 4:4. On remarque que les ions d'oxygènes O^{2-} sont disposés suivant un réseau hexagonal compact, et les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygènes (Fig. I.2). Cette maille compte donc 12 atomes : 2 sur les sommets, 7 à l'intérieur, 1 sur les bases et 2 sur les arêtes.

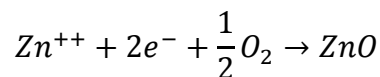
I.2. Propriétés optoélectroniques du ZnO

I.2.1. Structure de bande

Les structures électroniques de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO. Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons. La réaction de formation de ZnO est la suivante:



La figure I.3 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.

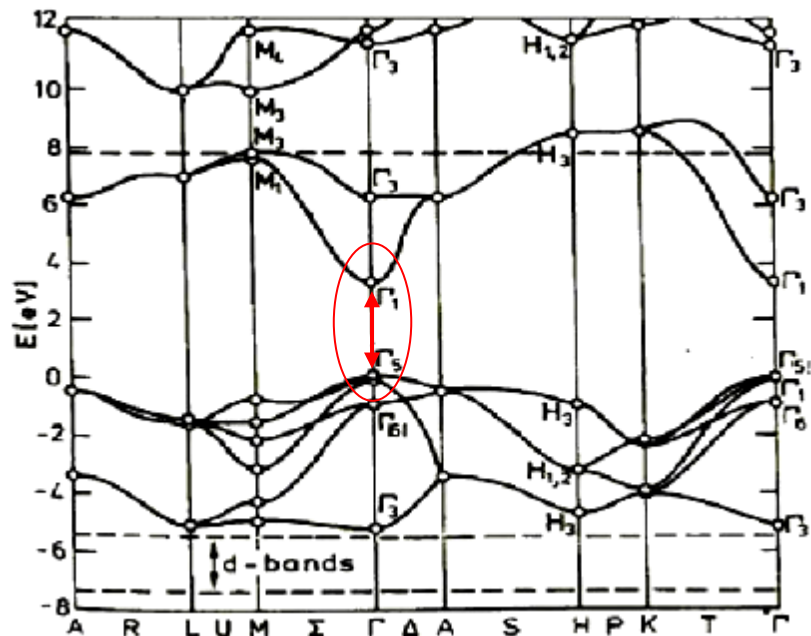


Figure I.3. Structure des bandes d'énergie de ZnO [28].

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe (le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point Γ) de 3.27 eV à température ambiante [29,30]. Cette énergie appelée également **gap** correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type *n* qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels. En faisant varier la valeur de la conductivité par des procédés de dopage, on peut faire passer le gap de 3.30 à 3.39 eV [31].

I.2.2. Défauts intrinsèques

Plusieurs travaux théoriques ont été effectués sur le calcul des niveaux d'énergie de différents défauts présents dans la structure de ZnO [32,33]. Le calcul des niveaux d'énergie de différents défauts sont illustrés dans le tableau I.1 et la figure I.4.

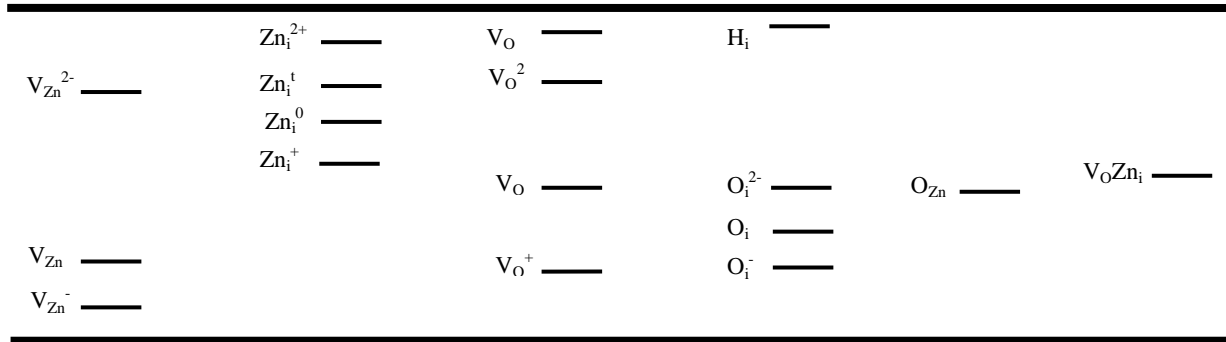


Figure I.4. Niveaux d'énergie pour différents défauts dans le ZnO [34].

D'où:

V_{Zn} , V_{Zn}^- et V_{Zn}^{2-} : Lacunes de zinc neutres, simplement chargées et doublement chargées.

Zn_i^0 , Zn_i^t : Zinc-interstitiel-neutre octaèdre et le zinc interstitiel neutre tétraèdre.

Zn_i^+ et Zn_i^{2+} : Zinc interstitiel simplement et doublement chargé.

V_O^0 et V_O^+ : Lacune d'oxygène neutre.

V_O^+ et V_O^{2+} : Lacune d'oxygène simplement et doublement chargée.

H_i et O_i : Hydrogène et oxygène interstitiels.

O_{Zn} : Oxygène antisite.

O_i^- et O_i^{2-} : Oxygène interstitiel simplement et doublement chargé.

V_OZn_i : Complexe de lacune d'oxygène et zinc interstitiel.

Tableau I.1. Les niveaux d'énergies calculées des différents défauts de ZnO [34].

Défaut	Niveau d'énergie (eV)	Références
V_{Zn}	1.72, 1.93, 2.2, 3.06	[35,36,37,38]
V_{Zn}^-	2.11, 2.6, 2.66, 2.95, 3.14	[38,39]
V_{Zn}^{2-}	0.56, 3.05	[38,39]
Zn_i^0	0.05, 0.061, 1.03	[38,39,40,41]
Zn_i^t	0.03, 0.1, 0.46	[35,36,40,41]
Zn_i^+	0.2, 0.25, 0.5, 0.99	[38,39]
Zn_i^{2+}	0.08, 0.15	[38,42]
V_O^0	0.05	[39]
V_O	1.62, 2.3, 2.56, 3.0	[35,36,37,38,40]
V_O^+	0.84, 2.0, 2.36, 3.1	[38,39]
V_O^{2+}	0.25, 0.61, 1.2	[38,40,42]
H_i	0.03-0.05	[37]
O_i	0.73, 2.28, 2.96	[35,36,38]
O_i^-	1.83, 3.02	[38]
O_i^{2-}	2.41, 2.61	[38]
O_{Zn}	2.38	[35,36]
V_OZn_i	2.16	[36]

I.3. Propriétés optiques du ZnO

Le ZnO fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents dans le domaine du visible grâce à son large *gap*, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (*transparent conductive oxide*) lorsqu'il est dopé. Il présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra violets. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction est égal à 2 [19]. Sous forme de couche mince, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction du ZnO en couche mince varie entre 1.90 et 2.20 [43]. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3.4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons.

Les propriétés optiques des couches minces dépendent fortement de la méthode d'élaboration, la qualité des couches, le traitement thermique appliqué, le type et la concentration du dopant.

I.4. Propriétés électriques

Les travaux d'investigation sur les propriétés de transport électrique s'effectuent généralement en utilisant la technique de mesure de l'Effet Hall. Ces mesures électriques se font sous un champ magnétique suffisamment faible à fin de ne pas affecter la distribution énergétique des électrons, qui est dominée par l'agitation thermique. D'où l'application d'un champ électrique suffisamment faible permettant d'une part de conserver l'indépendance de la mobilité des électrons vis-à-vis de ce champ et d'autre part de satisfaire la loi d'Ohm. Cette technique permet d'estimer la concentration des porteurs libres (électrons ou trous), leur type (n ou p), la résistivité et la mobilité de ces porteurs.

Dans l'oxyde de zinc, il existe deux types d'imperfection dans le réseau cristallin de ZnO, responsables de la conduction de type n observée dans le matériau. La première imperfection est intrinsèque (atome de Zn en position interstitielle Zn et O lacune d'oxygène (V_O)). La deuxième imperfection est intentionnelle (dopage) [44].

- ✓ **Cations interstitiels:** Ils sont formés par l'incorporation d'atomes de zinc dans un site interstitiel. Chaque atome de zinc interstitiel met en jeu deux électrons disponibles pour la conduction [44].
- ✓ **Lacunes d'oxygène:** Ce sont les sites vacants dans le sous-réseau d'oxygène. Une lacune d'oxygène laisse autour de l'atome métallique (Zn) deux électrons facilement excitables pour la conduction. La réduction chimique est un moyen d'augmenter la

conduction du matériau, en augmentant le nombre de lacunes d'oxygène. Cette réduction se produit lors de la fabrication de la couche [44].

- ✓ **Effet des impuretés:** L'introduction d'impuretés dans l'oxyde de zinc provoque des modifications de la conductivité. Mise à part les défauts natifs (lacunes d'oxygène ou lacunes de zinc), d'autres défauts ponctuels peuvent être créés par la présence d'atomes étrangers. Le dopage, le plus souvent admis, est la substitution des ions métalliques par des cations de valence plus élevés. Ce principe de substitution impose à ce que le rayon ionique du dopant soit de la même taille ou plus petit que l'ion qu'il substitue.

D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi conducteur de type n. Il est possible de modifier sa résistivité électrique par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène ainsi créés se comportent comme des donneurs d'électrons, et ils conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau [45].

Les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde de zinc en couche mince se situent dans une gamme de 10^{-4} - 10^9 Ω .cm [46,47,48]. Ces valeurs sont très dépendantes des paramètres technologiques, et en particulier des traitements thermiques.

1.5. Propriétés magnétiques

Les couches minces du ZnO dopé avec des métaux de transition, sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés "Semi-conducteurs magnétiques dilués"(DMS) [49]. En particulier, le but est d'obtenir un DMS ferromagnétique avec une température de Curie supérieure à l'ambiante.

Les principaux dopants susceptibles d'améliorer les propriétés magnétiques du ZnO sont les métaux de transitions. Il a été montré que la plupart des métaux de transition peuvent être insérés dans la matrice du ZnO avec des teneurs importantes (5% à 40 % suivant l'ion inséré) [50].

Par exemple, l'incorporation du cobalt (Co) dans la matrice du ZnO par ablation laser, a montré un couplage ferromagnétique faible avec une température de Curie proche de l'ambiante alors que pour des couches dopées magnésium (Mg) un couplage antiferromagnétique fort a été mis en évidence [51].

I.6. propriétés électromécaniques du ZnO (Effet piézoélectrique)

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tout les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [52]) cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centro-symétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité de ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'application telle que les résonateurs d'onde acoustique et les modulateurs acousto-optique.

I.7. Dopage de ZnO

L'amélioration de la conductivité de ZnO s'effectue couramment à travers un dopage. Cette opération permet, selon le type de dopant, d'augmenter le nombre de porteurs de charges libres. Selon l'état de valence du dopant et le dopage des sites substitutionnels ou interstitiels au sein de la matrice de ZnO, la conductivité de ce matériau peut être de type n ou p.

Ainsi, selon la littérature [53,54], il est possible de doper la matrice de ZnO généralement avec des éléments métalliques selon les propriétés physiques souhaitées. Nous pouvons citer par exemple:

- pour les propriétés optoélectroniques: Al, In, Ga, Mo, Eu, Er, Yb,...
- pour les propriétés magnétiques: Cu, Fe, Co, Mn, ...

I.7.1. Matrice de ZnO dopé aux terres rares

Sans dopage, la matrice de ZnO émet faiblement dans le visible. Pour accroître une émission dans le visible, une solution consiste à introduire des impuretés ou des dopants dans ZnO.

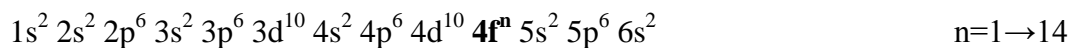
En théorie, le fait de doper la matrice de ZnO avec des terres rares permet d'obtenir les luminescences de celles-ci ajoutées à celle de la matrice [55]. En conjuguant, l'aspect

conducteur du ZnO et la luminescence des terres rares, nous pouvons obtenir un matériau idéal pour un dispositif électroluminescent à émission contrôlable.

○ Structure électronique des ions de terres rares

La famille des lanthanides ou terres rares regroupe les éléments dont le numéro atomique est compris entre le lanthane ($Z=57$) jusqu'au lutécium ($Z=71$). Ainsi, on peut compter 15 atomes terres rares dans le tableau périodique des éléments. Ces éléments ont été découverts pour la première fois sous forme d'oxydes en 1794 par Gadolin [56] à Ytterby en Suède. Les terres rares, très proches chimiquement, il a fallu 100 années après leur découverte pour qu'on puisse les isoler et répertorier. Le thulium, par exemple fut découvert en 1879 par le chimiste suédois Cleve [56,57].

Les terres rares se caractérisent par le remplissage progressif de la couche interne 4f après celui des couches externes 5s, 5p et 6s contrairement aux autres atomes répertoriés. Leurs configurations électroniques spéciales caractérisent leurs comportements une fois introduits dans une matrice cristalline:



Comme on peut le constater, les couches externes totalement remplies $5s^2$, $5p^6$ et $6s^2$ jouent le rôle d'un écran électrostatique, tandis que la couche interne $4f^n$ présente la couche active responsable des propriétés optiques et magnétiques. Les spectres étudiés sont issus de la transition entre les sous niveaux de cette couche.

L'extension spatiale de la couche 4f dans les lanthanides est moins importante que celle des couches pleines $5s^2$ et $5p^6$. C'est ce qui caractérise les ions terres rares une fois insérés dans une matrice solide comme dopants. En effet, les rayons des ions terres rares diminuent régulièrement de 1.11Å pour le cérium à 0.94Å pour l'ytterbium, à mesure que s'effectue le remplissage de la couche $4f^n$. Ce phénomène est nommé contraction lanthanidique [58] où la fonction d'onde 4f se contracte, de sorte que son maximum se trouve à l'intérieur des couches $5s^2$, $5p^6$. En général, les lanthanides s'ionisent sous forme trivalente avec la perte d'un électron de la couche 4f et deux électrons $6s^2$. La figure I.5 représente les niveaux d'énergies de certains ions de terres rares (TR^{3+}).

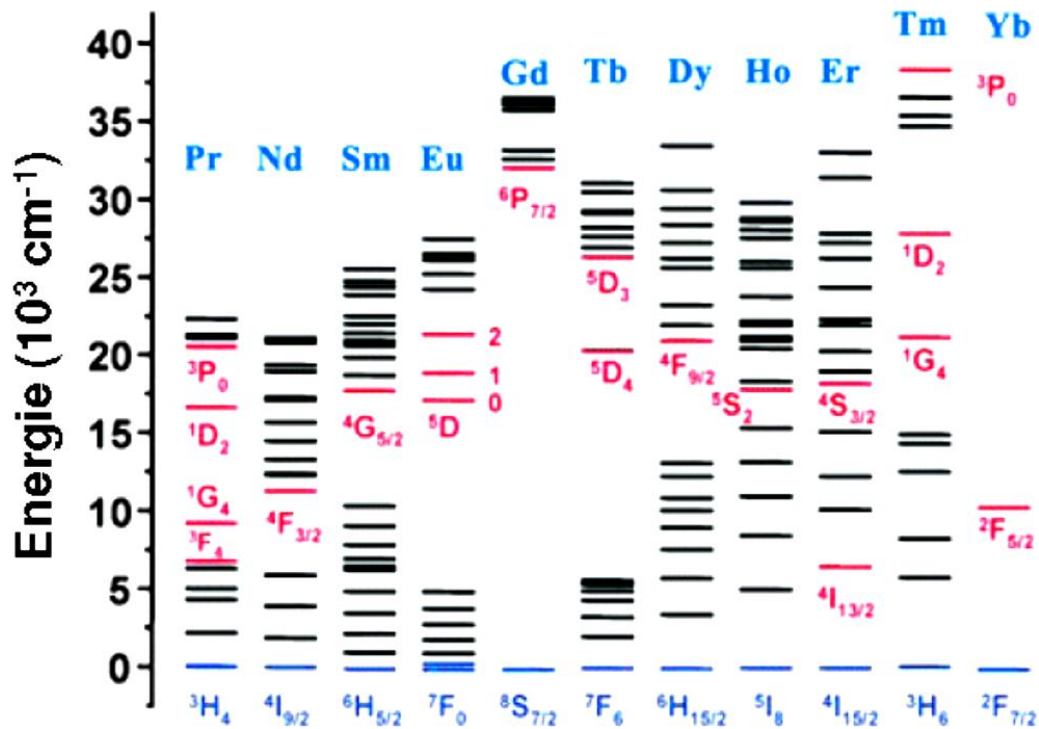



Figure I.5. Diagramme d'énergie de certains ions de terre rare TR^{3+} [59].

I.7.1.1. Matrice de ZnO dopé à l'erbium

L'**erbium** est un élément chimique de symbole **Er** et de numéro atomique 68 [56] et sa masse atomique est de 167.259 u.m.a (unité de masse atomique). L'erbium constitue un métal du groupe des terres rares. Comme la plupart des autres lanthanides, il est de couleur gris argent, malléable et ductile à température ambiante. Il s'oxyde peu dans l'air sec. Le tableau I.2 présente les propriétés de l'Erbium.

Tableau I.2. Présente les propriétés de l'Erbium.

Erbium		
	Symbole	Er
	Série chimique	Lanthanides
	Numéro atomique	68
	Masse volumique	9.066 g/cm ³
	Masse atomique	167.259 u.a.m
	Rayon atomique	1.75Å
	Rayon de covalence	1.89Å
	Configuration électronique	[Xe] 4f ¹² 6s ²
	Etat d'oxydation	3
	Structure cristalline	Hexagonal compact
	Etat ordinaire	Solide
	Point de fusion	1529°C
	Point d'ébullition	2868°C
	Energie de fusion	17,2K.J/mol
	Energie de vaporisation	261K.J/mol
	Electronégativité	1.24
	Chaleur massique	170J/Kg.K
	Conductivité électrique	1.17x10 ⁶ S/m
	Conductivité thermique	14.3 W/m.K
Energies d'ionisation	1 ^{ère} 6.10eV 2 ^{ème} 11.93eV 3 ^{ème} 22.74eV 4 ^{ème} 42.70eV	

L'atome de l'erbium Er possède une couche 4f contenant 12 électrons. Pour obtenir la forme ionique, l'atome perd les électrons de la couche 6s et un électron de la couche 4f. Sa configuration électronique est [Xe] 4f¹¹ et les configurations excitées sont dans l'ordre 4f¹⁰ 5d, 4f¹⁰ 6s et 4f¹⁰ 6p où [Xe] est la structure électronique du Xénon qui précède les lanthanides [56,64]. L'erbium possède 17 termes spectroscopiques dont 12 doublets: (²P, ²D(1), ²D(2), ²F(1), ²F(2), ²G(1), ²H(1), ²H(2), ²I, ²K, ²L) et cinq quartets: (⁴S, ⁴D, ⁴F, ⁴G, ⁴I). Les multiplets de la structure fine s'étendent sur 70000 cm⁻¹ et comprend 41 niveaux et 182 multiplet de Kramers [58]. L'état fondamental est ⁴I_{15/2} λ= -793cm⁻¹ [60]. La figure I.6 présente la structure électronique de Er³⁺. Il est possible d'avoir jusqu'à 56 transitions ⁴I_{13/2}-⁴I_{15/2} [61]

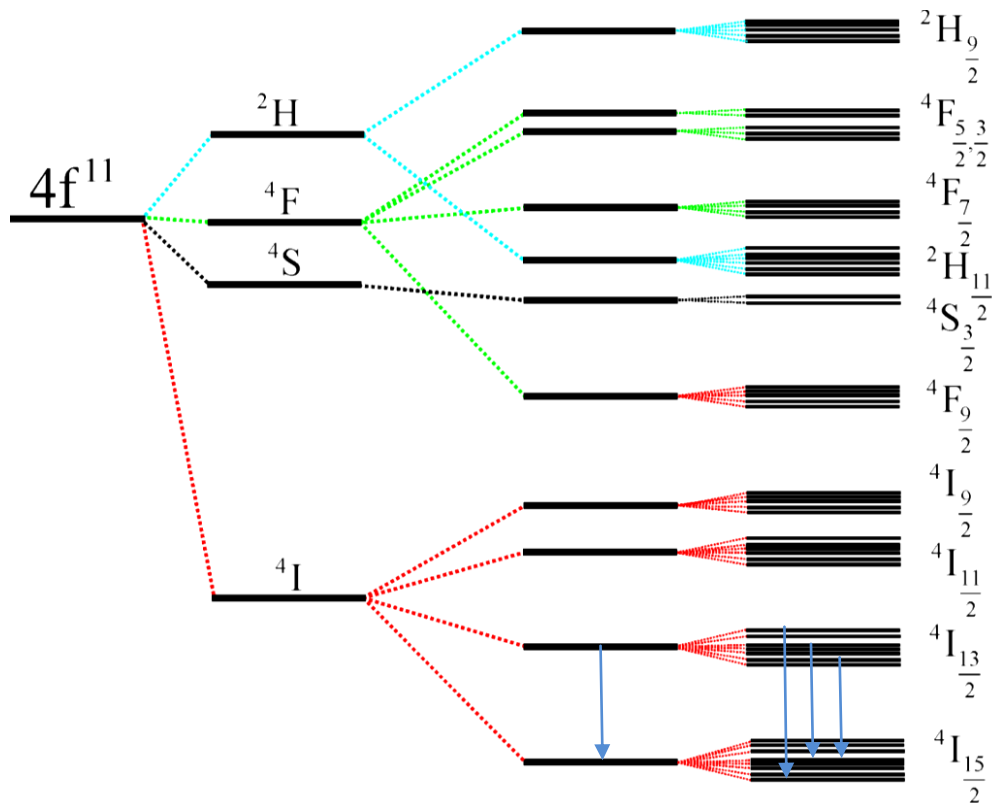


Figure I.6. la structure électronique de Er^{3+} [61].

Les émissions détectées à partir de cet ion lorsqu'on l'introduit dans une matrice avec une faible quantité de dopage sont principalement dans les domaines visibles et l'infrarouge. La longueur d'onde d'émission souhaitée pour des applications à sécurité oculaire est comprise entre 1,5 et 1,55 μm où cette transition ($^4I_{13/2} \longrightarrow ^4I_{15/2}$) est employée en télécommunication ou en télémétrie [62]. L'ion d'erbium inséré dans certaines matrices peut émettre dans cette bande spectrale.

L'ion d'erbium est largement utilisé dans le domaine de la médecine où les lasers interviennent de plus en plus souvent surtout en microchirurgie. L'intérêt de cet ion réside surtout dans le fait qu'il possède des longueurs d'ondes particulières. On peut citer à titre d'exemple la transition $^4I_{11/2} \longrightarrow ^4I_{15/2}$ vers 2,8 μm . Cette longueur d'onde est bien absorbée par l'eau et les molécules contenant les groupes OH. Ce qui justifie son emploi dans la chirurgie laser, la biotechnologie et autre [63].

Les principales transitions lasers observées pour l'ion erbium sont présentées sur la figure I.7 en comparaison avec d'autres ions de terres rares largement utilisés.

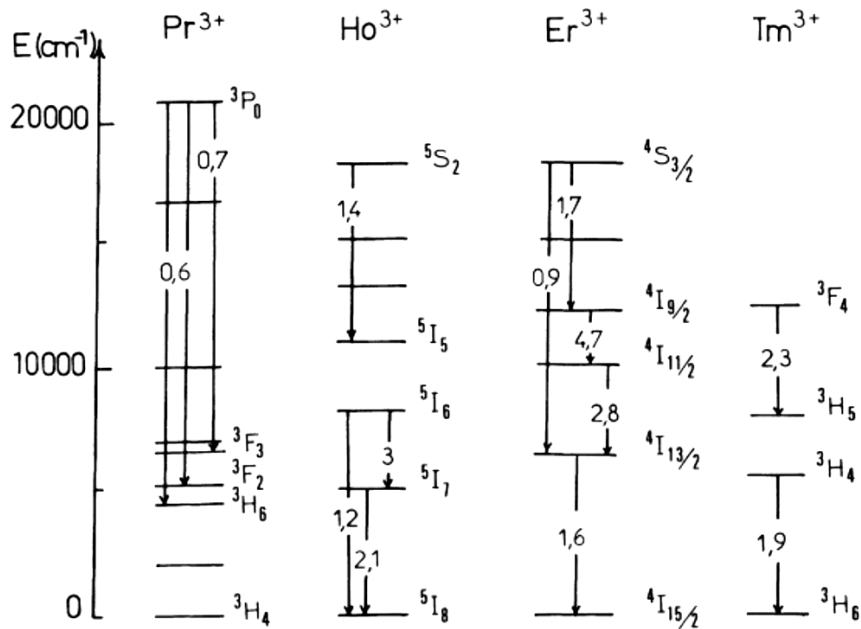


Figure I.7. Principales transitions lasers observées pour l'ion erbium en comparaison d'autres ions terres rares [64].

I.7.2. Matrice de ZnO dopé aux des métaux pauvres

✓ L'ion d'aluminium

L'aluminium est l'élément chimique de numéro atomique 13, de symbole Al. Il appartient au groupe 13 du tableau périodique ainsi qu'à la famille des métaux pauvres.

Le corps simple aluminium est un métal malléable, de couleur argent, remarquable pour sa résistance à l'oxydation et sa faible densité. C'est le métal le plus abondant de l'écorce terrestre et le troisième élément le plus abondant après l'oxygène et le silicium; il représente en moyenne 8% de la masse des matériaux de la surface solide de notre planète. L'aluminium est trop réactif pour exister à l'état natif dans le milieu naturel.


L'aluminium est un produit industriel important, sous forme pure ou alliée, notamment dans l'aéronautique, les transports et la construction. Sa nature réactive en fait également un catalyseur et un additif dans l'industrie chimique; il est ainsi utilisé pour accroître la puissance explosive du nitrate d'ammonium.

L'aluminium est un métal mou, léger, mais résistant avec un aspect argent-gris mat, dû à une mince couche d'oxydation de cinq à dix nanomètres qui se forme rapidement

quand on l'expose à l'air et qui empêche la corrosion de progresser dans des conditions normales d'exposition chimiques. Ce film composé d'alumine se forme spontanément très rapidement quand l'aluminium est mis en contact avec un milieu oxydant comme l'oxygène de l'air.

Contrairement à l'aluminium qui est un très bon conducteur, l'oxyde d'aluminium est un excellent isolant. En solution, l'aluminium se trouve le plus généralement sous la forme d'ions Al^{3+} . Il s'oxyde lentement à froid et rapidement à chaud pour former l'alumine Al_2O_3 . L'action des acides sur l'aluminium produit l'ion Al^{3+} .

Le tableau I.3 présente les propriétés de l'Aluminium.

Aluminium		
	Symbole	Al
	Série chimique	Métal pauvre
	Groupe, période	13(IIIA), 3
	Numéro atomique	13
	Masse volumique	2.6989 g/cm ³
	Dureté	1.5
	Masse atomique	26.981 u.a.m
	Rayon atomique	1.25Å
	Rayon de covalence	1.21Å
	Configuration électrique	[Ne] 3s ² 3p ¹
	Etat d'oxydation	3
	Structure cristalline	Cubique à face centrées
	Etat ordinaire	Solide
	Point de fusion	660.323°C
	Point d'ébullition	2519°C
	Energie de fusion	10,79K.J/mol
	Energie de vaporisation	294K.J/mol
	Electronégativité	1.61
	Chaleur massique	897J/Kg.K
	Conductivité électrique	37.7x10 ⁶ S/m
Conductivité thermique	237 W/m.K	
Energies d'ionisation	1 ^{ère} 5.98eV 2 ^{ème} 18.82eV 3 ^{ème} 28.44eV 4 ^{ème} 119.99eV 5 ^{ème} 153.82eV 6 ^{ème} 190.49eV 7 ^{ème} 241.76eV 8 ^{ème} 284.66eV 9 ^{ème} 330.13eV 10 ^{ème} 398.75eV 11 ^{ème} 442.00eV 12 ^{ème} 2085.98eV 13 ^{ème} 2304.14eV	

I.8. Application de ZnO

I.8.1. Capteurs de gaz

Avec le développement de l'industrie, et des nouvelles recommandations environnementales et de sécurité, les capteurs de gaz font l'objet de travaux de recherche depuis quelques années. Les capteurs à semi-conducteur sont constitués d'une couche sensible au gaz à détecter. Le paramètre mesuré est généralement la résistance électrique du capteur, qui dépend de la composition de l'atmosphère qui l'entoure [65].

En fonction du mode de préparation, le ZnO peut faire apparaître différentes nanostructures (nanoparticules, nanotubes, nanofils.....) (Figure I.8), et ainsi offrir une morphologie adaptée au gaz à détecter en surface. Ceci fait de l'oxyde de zinc un bon candidat pour des applications de détection.

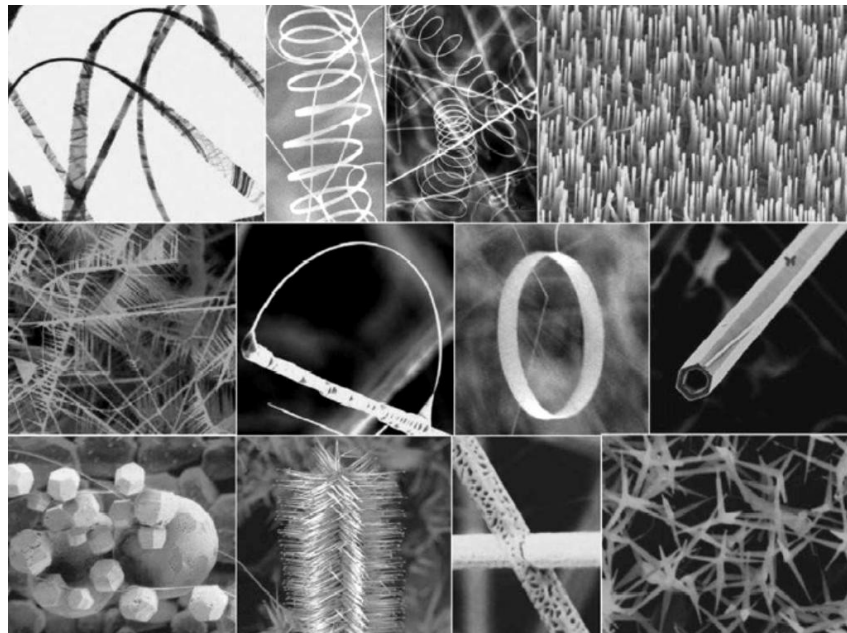


Figure I.8. Différentes formes de nanostructures de ZnO [66]

Nous montrons dans la Figure I.9 l'exemple d'un capteur de gaz constitué d'une couche de ZnO en surface d'un tube d'alumine. Les fils en platine sont collés sur les électrodes en Au pour mesurer la variation de la tension du capteur. Les fils chauffants en alliage nickel-chrome permettent de changer la température de l'atmosphère du gaz afin d'améliorer la sensibilité du capteur.

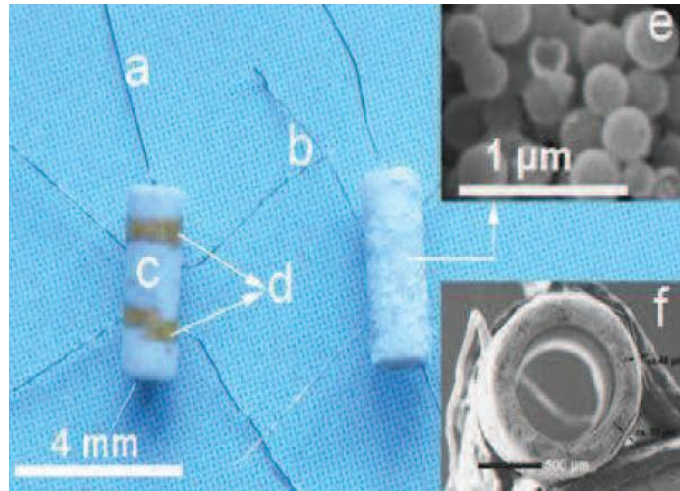


Figure I.9. Photo d'un capteur de gaz: (a) alliage Ni-Cr pour le chauffage, (b) fil en Pt, (c) tube d'alumine, (d) électrodes en Au, (e) sphères creuses de ZnO recouvrant le tube et (f) image SEM du capteur vue en coupe [67].

Le principe de la détection de gaz sur un matériau semi-conducteur est basé sur des réactions d'oxydation et de réduction entre les molécules d'oxygène et de gaz conduisant à la variation de la résistance électrique du matériau. Les gaz à détecter peuvent être l'hydrogène (H_2), l'oxyde de carbone (CO_2), l'ammoniac (NH_3), l'éthanol (C_2H_5OH), le gaz du pétrole liquéfié (LPG), le dichlore (Cl_2), le dioxyde d'azote (NO_2), le sulfure d'hydrogène (H_2S), le monoxyde de carbone (CO), l'oxygène (O_2), l'ozone (O_3) [68-71].

Les performances du capteur de gaz sont caractérisées principalement par la sensibilité, la sélectivité et le temps de réponse. Ces performances dépendent des propriétés du matériau utilisé.

I.8.2. Les cellules solaires

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction.

Actuellement, la plupart des cellules solaires sont réalisées à partir de silicium. Dans cette application, l'oxyde de zinc peut servir d'électrode transparente sur la couche supérieure

"front contact" pour permettre le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière (Figure I.10).

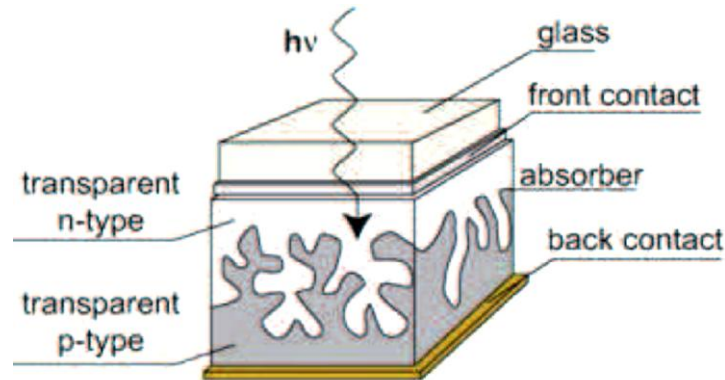


Figure I.10. Schéma de la structure d'une cellule solaire [72].

Une étude [73] a montré que l'utilisation du ZnO en surface et sous certaine condition peut également améliorer l'efficacité de la cellule solaire. Les auteurs montrent en effet que selon le mode d'élaboration, le ZnO peut faire apparaître une surface plus ou moins rugueuse. La rugosité est un élément important pour la réalisation de cellules solaires. En effet plus la surface de la cellule est rugueuse, plus la lumière peut se diffuser dans le matériau [73].

I.8.3. Diodes électroluminescentes (LED)

A l'inverse de la cellule solaire, le principe de la diode électroluminescente (LED) consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. Comme le nitrure de gallium et grâce à sa large bande interdite (3.37eV), l'oxyde de zinc trouve également sa place dans la réalisation de diodes électroluminescentes émettant en particulier dans le bleu. Ces deux matériaux ont des propriétés similaires, mais le ZnO a quelques avantages par rapport au GaN. On peut citer par exemple sa grande énergie de liaison de l'exciton (60meV contre 21meV pour le GaN), lui conférant potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante.

Cependant, contrairement au GaN, le ZnO présente des difficultés pour la réalisation de couches stables de type *p*, qui sont nécessaires à la réalisation des LED. Ainsi les études portent actuellement sur des hétéro structures ZnO/GaN pour profiter des avantages du ZnO et du GaN.

Nous montrons dans la Figure I.11 une telle hétéro-structure élaborée par J.Y. Lee *et al.* [74]. Les auteurs ont étudié l'impact du recuit de la structure sur les performances électroluminescentes de cette diode. Ils montrent par exemple qu'aucune émission de lumière n'a pu être observée sans traitement. Par contre lorsque la structure est recuite sous azote, des émissions de lumière bleue et violette apparaissent. A l'opposé lorsque la structure est recuite à l'air, on observe une émission de lumière jaune. Ces résultats nous montrent l'impact non négligeable des traitements post dépôt du matériau sur ses propriétés optiques.

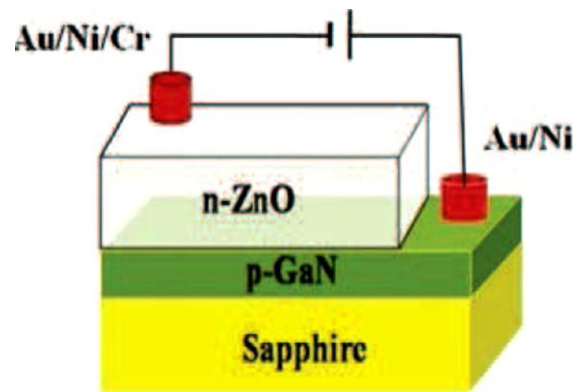


Figure I.11. Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO [74].

I.8.4. Dispositifs à ondes acoustiques de surface ("Surface Acoustic Wave" SAW)

Les dispositifs à ondes acoustiques de surface, basés sur l'effet piézoélectrique du matériau, sont largement utilisés dans les filtres électroniques, les lignes à retard et les résonateurs des systèmes de communication. Les dispositifs SAWs sont non seulement utilisés dans le secteur des télécommunications, mais aussi dans le secteur de l'automobile (pression), du médical (biocapteur) et de l'industrie (vapeur, gaz, humidité) [75,76].

L'oxyde de zinc présente un coefficient piézoélectrique d_{33} de l'ordre de 5.81pm/V à 28.7pm/V [77] soit plus élevé que celui du quartz, $d_{11} = 2.31\text{pm/V}$ [78]. Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline. Lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au matériau, les ions des mailles élémentaires du cristal se déplacent par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal [79]. Cette propriété fait du ZnO un bon candidat pour la génération d'ondes acoustiques.

I.8.5. Applications en spintronique

La spintronique exploite l'influence du spin sur la conduction électrique. Son origine est issue de recherches fondamentales sur les propriétés de transport des métaux ferromagnétiques.

La spintronique est un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques. Elle se manifeste sous forme d'une baisse significative de la résistance observée sous l'application d'un champ magnétique externe [80].

La spintronique débouche sur des applications importantes, la plus connue étant l'utilisation à la lecture des disques durs [81].

Une approche pour obtenir des matériaux fortement polarisés en spin à température ambiante consiste à synthétiser de nouveaux oxydes ferromagnétiques à haute température de Curie en dopant des oxydes semi-conducteurs non magnétiques avec des ions magnétiques. On obtient ainsi des oxydes magnétiques dilués ("Diluted Magnetic Semi-conductor" DMS). Parmi ceux utilisés, on peut citer le TiO_2 , ou le ZnO dopé Co.

Un dispositif emblématique du développement récent de la spintronique, et basé sur les propriétés ferromagnétiques de matériaux DMS est le Transistor de Spin à Effet de Champ (SFET). Nous montrons dans la Figure I.12, un exemple de transistor SFET réalisé à partir d'oxyde de zinc dopé.

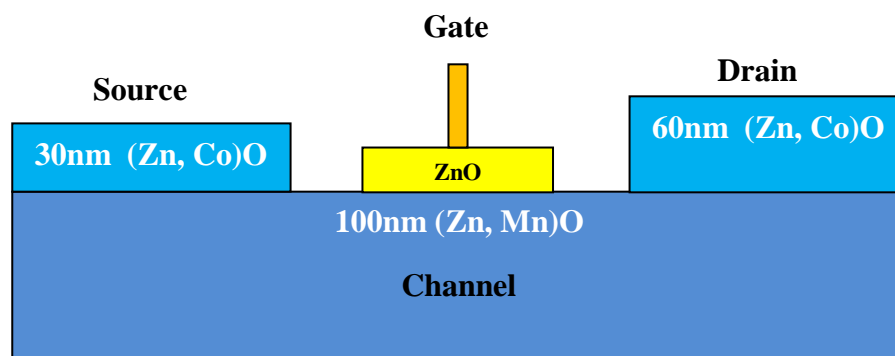


Figure I.12. Représentation schématique d'un transistor de spin à effet de champ réalisé à partir d'oxyde de zinc dopé [80].

I.8.6. Photocatalyseurs

La photocatalyse est utilisée en général pour la purification de l'air et le traitement de l'eau. Elle est aussi utilisée dans la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), l'élimination des odeurs et le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments). La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. Son principe inclut trois étapes [82-84]:

- Production de paires-électron/lacune positive. Lorsque le photocatalyseur est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a alors la création d'un trou dans la bande de valence et la libération d'un électron dans la bande de conduction.
- Séparation des électrons et des lacunes. La durée de vie des paires électrons-lacunes est courte et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que la recombinaison soit évitée. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires.
- Réactions d'oxydation et de réduction. Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ces sont les réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution.

Le photocatalyseur est au coeur du processus. Plusieurs semi-conducteurs ont une largeur de la bande interdite suffisante pour permettre la photocatalyse comme par exemple TiO_2 , ZnO , ZnS et SnO_2 .

Références

- [1] Masse molaire calculée d'après «Atomic weights of the elements 2007» (archive), sur www.chem.qmul.ac.uk.
- [2] Oxyde de zinc (archive), fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques (archive), consultée le 9 mai 2009.
- [3] H. Yin, P. S. Casey, *Mater. Lett.* 121(2014)8-11.
- [4] P. Liu, Y. Guo, Q. Xu, F. Wang, Y. Li, K. Shao, *Ceram. Int.*40 (2014) 5629-5633.
- [5] W.J. Li, C.Y. Kong, H.B. Ruan, G.P. Qina, G.J. Huang, T.Y. Yang, W.W. Liang, Y.H. Zhao, X.D. Meng, P. Yu, Y.T. Cui, L. Fang. *Solid State Communications* 152 (2012) 147-150.
- [6] H. Zhou, G. Fang, L. Yuan, C. Wang, X. Yang, H. Huang, *Conghua Zhou, Xingzhong Zhao, Appl. Phys. Lett.*94 (2009)013503-013506.
- [7] J. M. Szarko, J. K. Song, C.W. Blackledge, I. Swart, S. R. Leone, S. Li, et al, *Chem. Phys. Lett.* 6(2005) 404-1- 404-71.
- [8] C. Klingshirn, *Phys. Stat. Sol. B* 71 (1975) 547.
- [9] Y. Chen, X.L.Xu, *Physica B* 406 (2011) 3121–3124.
- [10] H-Biao Zhou, H-Yu Zhang, L-Wei Han, J-Cai Han, *Superlattices and Microstructures* 64 (2013) 563-568.
- [11] I. S. Kim, E.K. Jeong, D.Y. Kim, M. Kumar, S.Y. Choi. *Applied Surface Science* 255 (2009) 4011-4014.
- [12] J. Ma, F. Ji, D. Zhang, H. Ma, S. Li, *Thin Solid Films* 357 (1999) 98-101.
- [13] G. Kaur, A. Mitra, K.L.Yadav, *Progress in Natural Science: Materials International* 25(2015)12-21.
- [14] T. Fukudome, A. Kaminaka, H. Isshiki, R. Saito, S. Yugo, T. Kimura, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 206 (2003) 287-290.
- [15] L. Miao, S. Tanemura, L. Zhao, X. Xiao, X.T. Zhang, *Thin Solid Films* 543 (2013) 125-129.
- [16] D.A. Lamb, S.J.C. Irvine, *J. Cryst. Growth* 273 (2004) 111-117.
- [17] A. Crossay, S. Buecheler, L.Kranz, J. Perrenoud, C.M. Fella, Y.E. Romanyuk , A.N. Tiwari, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 101 (2012) 283–288.
- [18] S. Huang, Q. Xiao, H. Zhou, D. Wang, W. Jiang, *Journal of Alloys and Compounds* 486 (2009) L24-L26.
- [19] H.J. Lee, J.H. Kim, S.S. Park, S.S. H, G.D. Lee, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 25 (2015) 199-206.
- [20] V. Devi, M. Kumar, D.K. Shukla, R.J. Choudhary, D.M. Phase, R. Kumar, B.C. Joshi, *Superlattices and Microstructures* 83 (2015) 431-438.
- [21] M. Ahmad, E. Ahmed, Y. Zhang , N.R. Khalid, J. Xu , M. Ullah, Z. Hong, *Current Applied Physics* 13 (2013) 697-704.

- [22] K. Baba, C. Lazzaroni, M. Nikravec, *Thin Solid Films* 595 (2015) 129-135.
- [23] X. Yu, X. Yu, J. Zhang, H. Pan, *Materials Letters* 161 (2015) 624-627.
- [24] K. H. Hellwege and O. Madelung, *Landolt-Börnstein New Serie, Group III*, 17a Springer, Berlin (1982).
- [25] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst.* B25 (1969) 925.
- [26] L. Gerward, and J. S. Olsen, *Journal of Synchrotron Radiation* 2 (1995) 233.
- [27] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson and Cie, Paris 5 (1962).
- [28] S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wang, and J. B. Ketterson, *App. Phys. Lett.*, 75 (1999).
- [29] C. Eymann. Thèse de 3^e cycle-Lyon-France 1964.
- [30] M. Grunze, W. Hirshwald and D. Hofmann. *Journal of Grystal Growth*, 25 (1980), 173.
- [31] Z. Y. Xiao, Y. C. Liu, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan, *Journal of luminescence*, (2007) 122-123.
- [32] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.* 79(7) (2001) 943.
- [33] P. S. Xu, Y. M. Sun, C. S. Shi, F. Q. Xu, H. B. Pan, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 199 (2003) 286.
- [34] A. B. Djuricic, A. M. C. Ng, X. Y. Chen, *Progress in Quantum Electronics*, 34 (2010) 191.
- [35] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.* 79 (7) (2001) 943-945.
- [36] P.S. Xu, Y.M. Sun, C.S. Shi, F.Q. Xu, H.B. Pan, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 199 (2003) 286-290
- [37] N.H. Nickel, E. Terukov, *Zinc Oxide—A Material for Micro- and Optoelectronic Applications*, Springer, Dodrecht, The Netherlands, 2005 69pp.
- [38] J. Hu, B.C. Pan, *J. Chem. Phys.* 129 (15) (2008) 154706 (1-8).
- [39] S.A.M. Lima, F.A. Sigoli, M. Jafellicci Jr., M.R. Davolos, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (7) (2001) 749-754.
- [40] F. Oba, A. Togo, I. Tanaka, J. Paier, G. Kresse, *Phys. Rev. B* 77 (24) (2008) 245-202 (1-6).
- [41] Y. Sun, H. Wang, *Physica B* 325 (2003) 157-163.
- [42] P. Erhart, K. Albe, A. Klein, *Phys. Rev. B* 73 (20) (2006) 205203 (1-9).
- [43] J. Song, I-J. Park and K-H. Yoon, *Journal of the Korean Physical Society*, (1996) pp, 219-224.
- [44] S. Chelouche, «Propriétés des fenêtres optiques ZnO: Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS», Mémoire de MAGISTER. Université de ferhat abbas (2012).
- [45] A. Moustaghfir, «Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate», Thèse de DOCTORAT, Université Blaise Pascal (2006).
- [46] X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z. Sun, B.K. Tay, J.W. Chai, *Mater. Sci. Semicon. Proc.* 4 (2001) 617.
- [47] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Opt. Mat.* 13 (1999) 239.

- [48] R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Maily, P. Gall-Borrut, A. Foucaran, *Thin Solid Films* 473 (2005) 49.
- [49] M.M. Rahman, A.J. Saleh Ahammad, J. Jin, S.J. Ahn, J. Lee, *Sensors*(Basel, Switzerland) 10 (2010) 4855–4886.
- [50] X.L. Zhu, I. Yuri, X. Gan, I. Suzuki, G.X. Li. *Biosensors and Bioelectronics* 22, (2007) 1600–1604.
- [51] Singh, S.P, Arya, S.K, Pandey, P., Malhotra, B.D., Saha, S., Sreenivas, K., Gupta, V.,. *Applied Physics Letters*, 91 (2007) 63901-63903.
- [52] S. J. Chen, Y. C. Liu, H. Jiang, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, X. W. Fan. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 285, 30 (2005).
- [53] F. Kermiche, A. Taabouche, F. Hanini, S. Menakh, A. Bouabellou, Y. Bouachiba, T. Kerdja, Ch. Benazzouz, M. Bouafia and S. Amara, *International Journal of Nanoparticles*, 6, 93-102 (2013).
- [54] S. Karamat, R.S. Rawat, P. Lee, T.L. Tan, R.V. Ramanujan, *Progress in Natural Science: Materials International*, 24 (2014) 142-149.
- [55] C. Davesne, *Elaboration et caractérisation de films de ZnO dopé pour des applications optoélectroniques*, thèse de doctorat Université de Caen Basse-Normandie (2014).
- [56] E. Biémont, *Spectroscopie atomique: Instrumentation et structures atomiques*. Edition de Boek Université, Bruxelles (2006).
- [57] L. A. Riseberg et H.W. Moos, *Phys. Rev*, 174 (1968) 429.
- [58] B. Wybourne, *Spectroscopic properties of rare earths*. Wiley Interscience, Next York, (1965).
- [59] Y. Liu, D. Tu, H. Zhu, X. Chen. *Chemical Society Reviews*, 42 (2013) 6924-6958.
- [60] J-C. Bunzli, *Chimie minérale 1*, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- [61] A-M. Jurdyc, *Luminescence des ions de «terres rares» (TR)*, Institut Lumière Matière, Université Lyon 1-CNRS.
- [62] E. Tanguy, *Thèse de Doctorat* (1996). Université de Paris XI Orsay.
- [63] D. Vivien, *Revue Phys. Appl.* 21 (1986) 709.
- [64] Z. AMARA, «Utilisation de la photoluminescence des ions Er^{3+} comme capteur de température: Etude spectroscopique et mesure de la température», *Mémoire de magister*, Université de Annaba (2010).
- [65] M. Debliquy, *Capteurs de gaz à semi-conducteurs*. Techniques de l'Ingénieur (2006).
- [66] B. D. Yao, Y. F. Chan, and N. Wang *Appl. Phys. Lett.* 81, 757(2002).
- [67] J. Zhang, S. Wang, Y. Wang, M. Xu, G. Xia, S. Zhang, W. Huang, X. Guo, S. Wu, *Sens. Actuator B* 139 (2009) pp. 411-417.
- [68] L.A. Patil, A.R. Bari, M.D. Shinde, V. Deo, *Sens. Actuator B* 149 (2010) pp. 79-86.
- [69] D. Calestani, M. Zha, R. Mosca, A. Zappettini, M.C. Carotta, V. Di Natale, L. Zanotti, *Sens. Actuator B* 144 (2010) pp. 472-478.

- [70] K.H. Zheng, Y.C. Zhao, K. Deng, Z. Liu, L.F. Sun, Z.X. Zhang, L.Song, H.F. Yang, C.Z. Gu, S.S. Xie, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) pp. 213116-213118.
- [71] N. Katsarakis, M. Bender, V. Cimalla, E. Gagaoudakis, G. Kiriakidis, *Sens. Actuator B* 96 (2003) pp. 76-81.
- [72] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *C.R. Chimie* 9 (2006) pp. 717-729.
- [73] D. Kim, H. Kim, *Proc. of SPIE* 7603 (2010) pp. 76030G-1-76030G-8.
- [74] J.Y. Lee, J.H. Lee, H.S. Kim, C.-H. Lee, H.-S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, H.S. Lee, *Thin Solid Films*, 517 (2009) pp. 5157-5160.
- [75] S. Krishnamoorthy, A.A. Iliadis, *Solid-State Electronics* 52 (2008) pp. 1710-1716.
- [76] Y.C. Lin, C.R. Hong, H.A. Chuang, *Appl. Surf. Sci.* (2007) doi:10.1016/j.apsusc.2007.11.059.
- [77] K.M. Zhang, Y.P. Zhao, F.Q. He, D.Q. Liu, *Chin. J. Chem. Phys.* 20 (2007) pp. 721-726.
- [78] D. Royer, V. Kmetik, *J. Phys. IV France* 02 (1992) pp. C1-785-C1-788.
- [79] B. Hannane, «Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi conducteurs», Thèse de l'Université Mentouri-Constantine (2007) pp.3-14.
- [80] F. Pan, C. Song, X.J. Liu, Y.C. Yang, F. Zeng, *Mater. Sci. Eng. R* 62 (2008) pp. 1-35.
- [81] A. Fert, Présent et futur de la spintronique, Conférences du LAAS-CNRS (2008), Toulouse Cedex 4 - France
- [82] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) pp. 445-449.
- [83] N.V. Kaneva, D.T. Dimitrov, C.D. Dushkin, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) pp. 8113-8120.
- [84] A. Laplanche, *La revue trimestrielle du réseau Ecrin*, N°60 (2005) pp. 20-26.

CHAPITRE II:
*Techniques d'élaboration et de
caractérisation de ZnO*

Introduction

Dans ce chapitre on s'intéresse aux méthodes de préparation de ZnO par diverses techniques sous forme des nanoparticules (NPs). Après nous présentons les équipements utilisés pour la caractérisation les échantillons élaborés par les techniques:

- Analyse par diffraction de rayons X;
- Observations et analyses par microscopie électronique à balayage;
- Analyse par microscopie électronique à transmission MET
- Raman;
- FTIR (Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier);
- Des mesures de transmission optique;
- Des mesures magnétiques.
- DFT
- Application photocatalytique.

II.1. Elaboration des échantillons de l'oxyde de zinc ZnO

On distingue deux grandes catégories des méthodes d'élaboration des échantillons sous forme des couches minces ou sous formes de nanocristaux (NCs) des poudres:

- Méthodes physiques PVD (Physical Vapor Deposition)
- Méthodes chimiques CVD (Chemical Vapor Deposition).

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

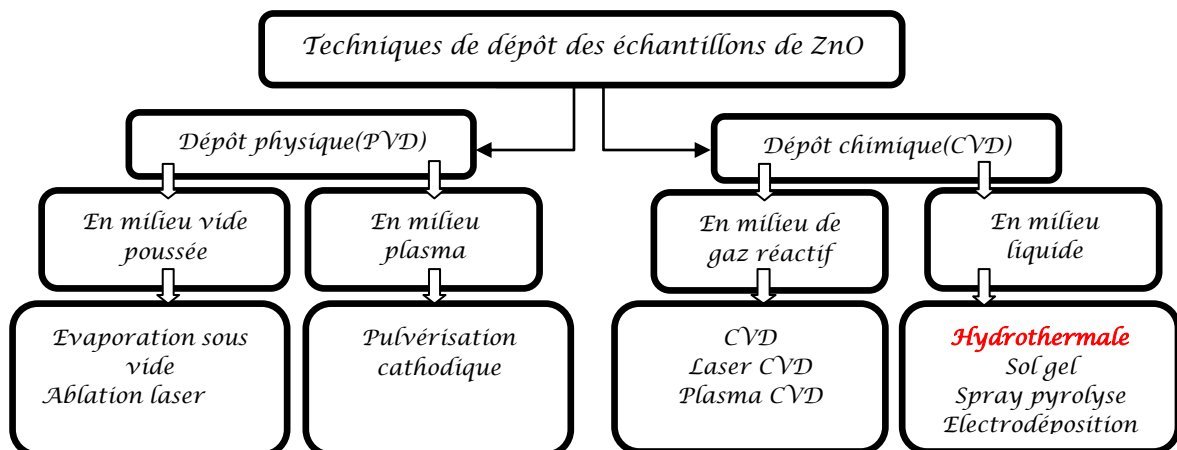


Figure II.1. Techniques de dépôts des échantillons de ZnO.

II.1.1. Méthodes physiques

II.1.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) présentent beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD) par exemple les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler. Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme les techniques CVD. La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament par effet joule ou à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien à l'aide d'un laser. Une fois évaporé le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée [1].

II.1.1.2. Dépôts par pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique (figure II.2). Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) [2,3].

Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur un substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive [4].

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites.

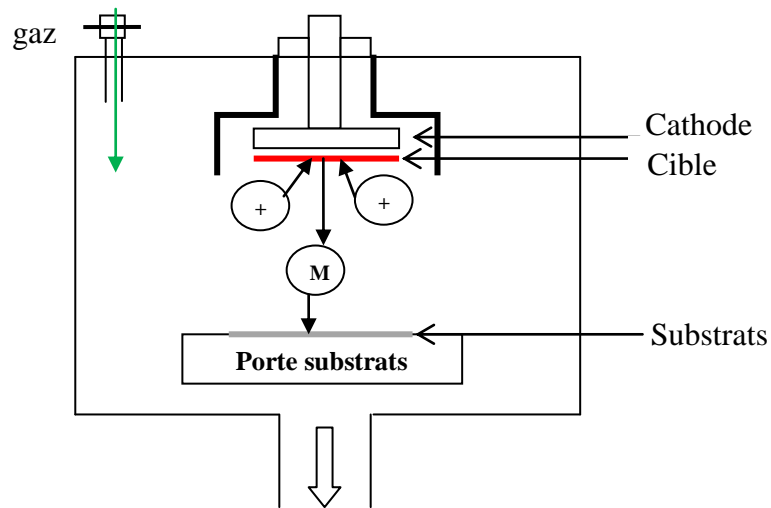


Figure II.2. Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [5].

II.1.1.3. Ablation laser

L'ablation laser PLD (*Pulsed Laser Deposition*) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau (Figure II.3) dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts). Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [6]. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [7]. L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique.

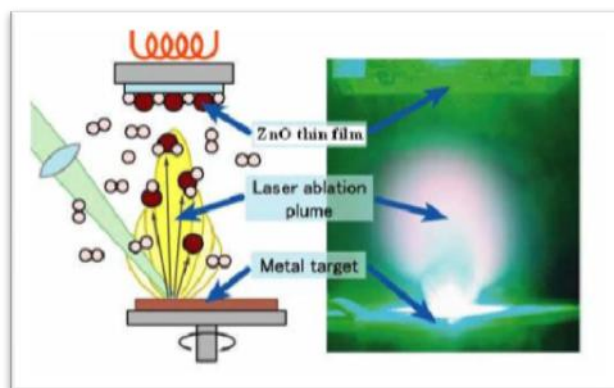


Figure II.3. Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [7]

II.1.2. Méthodes chimiques

II.1.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur(CVD)

Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur impliquent comme leur nom l'indique la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre précurseurs mis sous leurs formes gazeuses au moyen d'une énergie d'activation. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats chauffés. Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat, réalisé soit par effet joule, induction, radiation thermique ou laser.

Dans cette technique, plusieurs paramètres entre en jeux, tel que la température, la pression, la présence d'un plasma, la nature des produits volatils...etc. Ceci a donné naissance à des variantes du CVD classique [8].

La technique CVD comprend donc une grande variété de procédé de dépôt, elle constitue un excellent moyen d'obtenir des films de bonne qualité en termes de morphologie et de propriétés électriques. Or elle présente beaucoup d'inconvénients, par exemple des difficultés matérielles et des dispositifs expérimentaux assez complexe et coûteux.

II.1.2.2. Méthode colloïdale

Dans cette technique, le dépôt est réalisé à partir d'une solution colloïdale préalablement élaborée. L'état colloïdal, ou solution colloïdale, est un état de la matière demi liquide. Il s'agit d'une dispersion de matière dans un liquide (solvant), structuré en granules nommées micelles (agrégat de molécules en solution colloïdale) de diamètre variant généralement entre 2 et 200 nm.

L'obtention d'une telle solution est régie par un phénomène de solvation, ce dernier consiste à détruire les liens électrostatiques entre les atomes et les molécules du matériau à dissoudre et les remplacent par de nouveaux liens avec ses propres molécules et conduit à une nouvelle structure. En d'autres termes la solvation est une proche association entre les molécules du solvant et la molécule ou les ions du soluté. La stabilité d'une solution colloïdale résulte de l'équilibre entre les interactions attractives et les interactions répulsives qui s'exercent sur les particules. Ces interactions dépendent notamment de la température et du pH de cette dernière [9].

II.1.2.3. Méthode sol gel

Le principe de base du procédé sol- gel (correspondant à l'abréviation de «solution gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à la température ambiante.

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution [10].

II.1.2.4. Méthode Spray pyrolyse

Cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution contenant les atomes à déposer, généralement des chlorures ou des nitrates qui sont facilement soluble dans l'eau ou l'alcool. La solution est pulvérisée sur une surface chaude où il se produit une réaction chimique qui permet d'obtenir un film mince après évaporation des produits volatils de la réaction. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique en surface [11].

II.1.2.5. Méthode hydrothermale

Nous avons préparé des poudres de nanoparticules (NPs) de ZnO pur et co-dopé (Er,Al) par la méthode hydrothermale. La solution est un mélange de 4 mmoles de nitrate de zinc $Zn(NO_3)_2$ dissous dans 20 ml d'éthylène glycol(EG) ($C_2H_6O_2$) résultant du mélange de la dispersion brune. 8 mmoles de NaOH dans 8 ml d'eau ont été ajoutés goutte à goutte à la solution ci-dessus (500 μ l par minute). Des quantités prédéterminées d'Er (NO_3)₃ et $Al(NO_3$)₃ ont été ajoutées dans ce mélange pour des taux de dopage de at. 3% Al avec at.1%, 2% et 3%Er. Le mélange a été maintenu sous agitation pendant 2 heures et ensuite transféré dans un récipient contenant 45 ml d'acide solvant. Le traitement hydrothermal a été effectué à l'étuve à 165°C pendant 24 heures. Le produit résultant a été lavé avec de l'éthanol et de l'eau puis séché à 100°C. Le tableau II.1 présente les Conditions de préparation des poudres de ZnO pur et co-dopé (Er, Al).

Tableau II.1. présentent les Conditions de préparation des poudres de ZnO pur et co-dopé (Er,Al).

	Composition	Quantité de $Zn(NO_3)_2$ (297.49g/mol)	Quantité de NaOH (40 g/mol)	Quantité de $Er(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ (416.45g/mol)	Quantité de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (375.13g/mol)
1	ZnO pur (Référence)	4 mmol(1.18g) dans 20mL EG	8mmol(320mg) dans 8 mL de H_2O	---	---
2	ZnO: (1%Er, 3%Al)	4 mmol (1.18g)	8 mmol (320mg)	0.04 mmol (0.016g)	0.12 mmol (0.045g)
3	ZnO: (2%Er, 3%Al)			0.08 mmol (0.033g)	
4	ZnO: (3%Er, 3%Al)			0.12 mmol (0.050g)	
5	ZnO: (1%Al, 1%Er)			0.08 mmol (0.033g)	0.04 mmol (0.015g)
6	ZnO: (2%Al, 2%Er)				0.08 mmol (0.030g)
7	ZnO: (3%Al, 2%Er)				0.12 mmol (0.045g)

Le diagramme suivant présente les différents étapes de préparation des nanocristaux de ZnO pur et co-dopé (Er,Al)

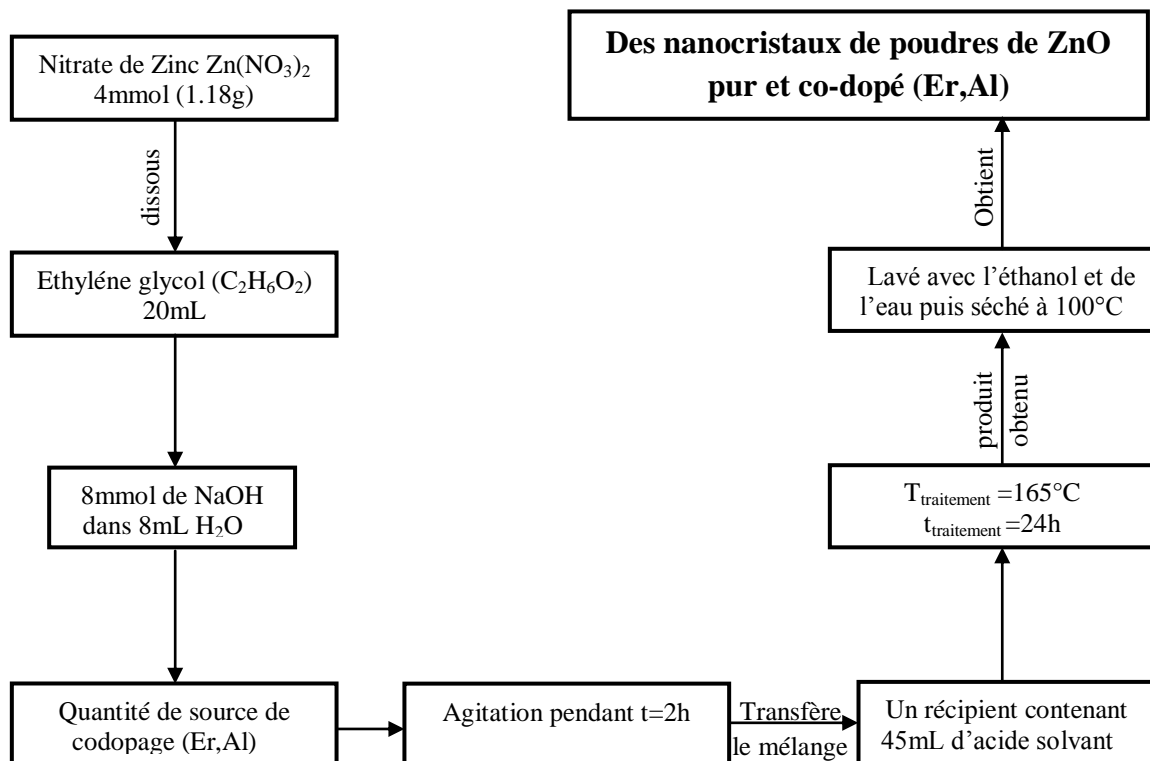


Figure II. 4. diagramme des différents étapes de préparation des nanocristaux de ZnO pur et co-dopé (Er,Al).

Les deux figures suivant II.5 (a) et (b) présentant les différentes étapes de préparation des nanocristaux de ZnO pur et co-dopé.

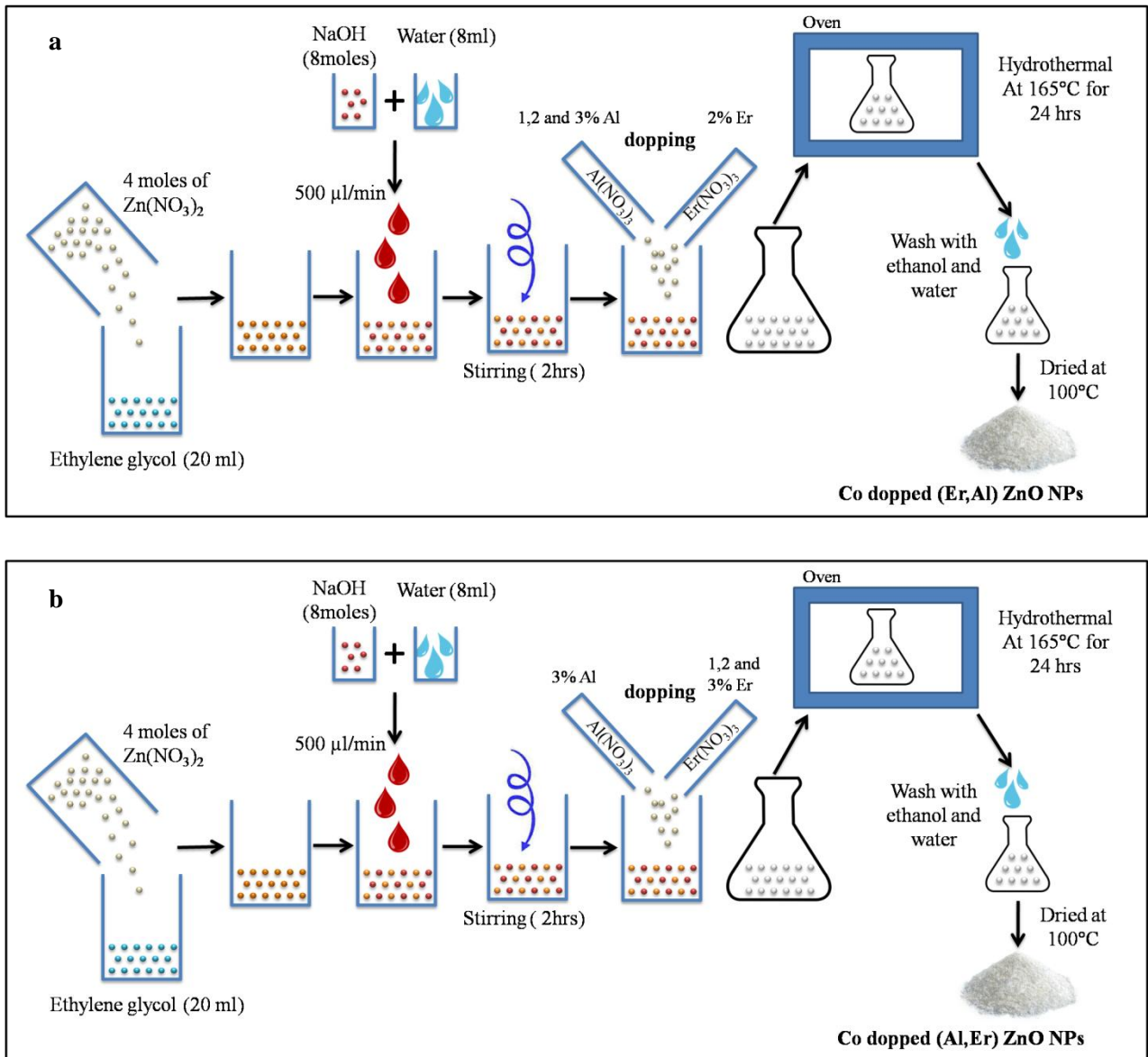


Figure II.5. Schéma des différents étapes de préparation des nanocristaux de ZnO pur et co-dopé (Er,Al) et (Al,Er).

II.1.2.5.1. Propriété physique de la source de ZnO

Apparence: cristaux incolores ou poudre blanche

Formule brute: $Zn(NO_3)_2$

Masse molaire: 189.39g/mol

Température de fusion: 110°C

Masse volumique: 2.07g/cm³

II.1.2.5.2. Propriété physique de la source de co-dopage (Er, Al)

Dopage Er

Formule brute: Er(NO₃)₃

Masse molaire: 353.259g/mol

Dopage Al

Formule brute: Al(NO₃)₃

Masse molaire: 212.99g/mol

Température de fusion: 73°C

Température d'ébullition: 135°C

Masse volumique: 1.72g/cm³

II.2 Les technique de caractérisation de ZnO

II.2.1 Diffractomètre des rayons X (DRX)

Les poudres de ZnO pur et co-dopé (Er,Al) obtenues par la méthode hydrothermale ont été analysé par un diffractomètre de haute résolution Rigaku Mini Flex II (Figure II.6) au centre de recherche d'excellence en nanotechnologie (CENT), Université du Roi Fahd du pétrole et des minéraux, Dhahran, Arabie Saoudite.

Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation Cu-K_α ($\lambda_{Cu} = 0.154056\text{nm}$). Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés à température ambiante dans la gamme de 2θ comprise entre 20° et 90° avec des pas d'angle de 0.04°. Les diagrammes de DRX ont été affinés par la méthode de Rietveld en utilisant le programme PDXL. Cette dernière nous a permis de déterminer les paramètres de réseau, la taille des grains et les micro-contraintes.

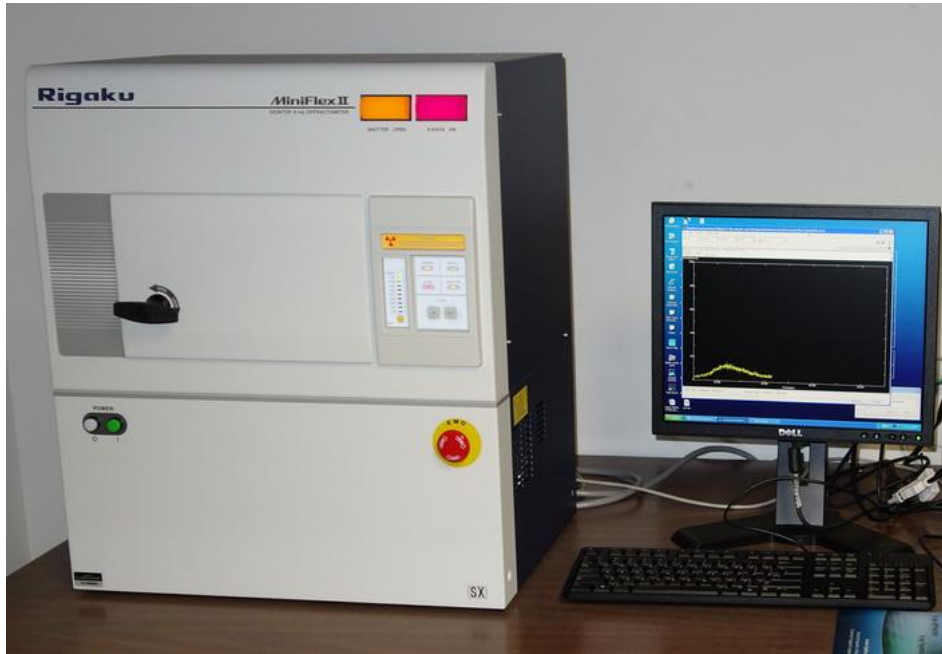


Figure II.6. Image du diffractomètre de type Rigaku Mini Flex II.

La technique de diffraction des rayons X est un processus principal pour caractériser les matériaux. Elle donne des renseignements sur l'état de cristallisation, l'orientation préférentielle, les paramètres de maille et sur l'existence des contraintes (tension ou compression).

Cette technique repose sur l'interaction d'un faisceau de rayons X monochromatique, émis par une source, avec l'échantillon à analyser. Un détecteur reçoit le faisceau diffracté par cet échantillon et on enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ .

L'identification des phases cristallines par diffraction rayons X est rendue possible grâce à la périodicité de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondantes aux distances entre les plans d'empilement. Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est-à-dire que la différence de marche des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier (Figure II.7).

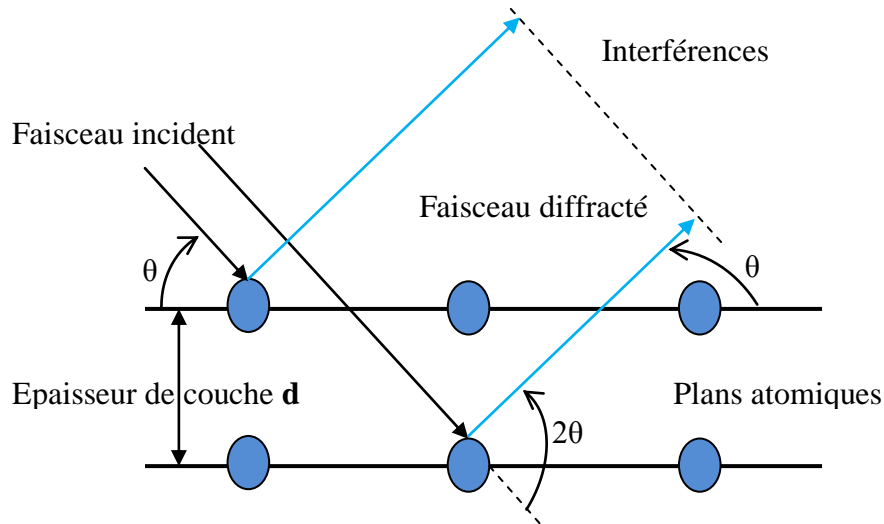


Figure II.7. Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg.

Un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée, de distance interréticulaire d_{hkl} , responsable de la diffraction sous l'angle θ et vérifiant la loi de Bragg [12,13]:

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

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement X utilisé, n est l'ordre de diffraction pris pour les calculs égal à 1, θ est l'angle de diffraction.

L'identification des pics de diffraction de nos échantillons a été faite à partir du spectre de ZnO stœchiométrique standard selon les fiches ASTM 36-145.

II.2.1.1 Détermination des paramètres de la maille

Dans la structure hexagonale, la distance inter-réticulaire d_{hkl} est reliée aux paramètres a et c de la maille et aux indices de Miller h , k et l par la relation suivante [14,15]:

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

Le calcul des paramètres de la maille donne une indication sur l'état des contraintes à l'intérieur des couches déposées, sachant que le paramètre c de ZnO en l'absence de contraintes a une valeur $c = 5.2066 \text{ \AA}$.

Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des relations suivantes [16]:

$$\sigma = \left[2c_{13} - \frac{(c_{11} + c_{12}) c_{33}^{film}}{c_{13}} \right] e_{zz} \quad (\text{II.3})$$

avec

$$c_{33}^{film} = \frac{0.99 c_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4} \quad \text{et} \quad e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

C_{ij} sont les constantes élastiques de ZnO qui admettent les valeurs suivantes [16]:

$$c_{11} = 209.7 \text{ GPa}, \quad c_{12} = 121.1 \text{ GPa}, \quad c_{13} = 105.1 \text{ GPa}, \quad c_{33} = 210.9 \text{ GPa}, \quad c_0 = 5,20661 \text{ \AA}$$

II.2.1.2 Détermination de la taille des grains

✓ *Méthode de Scherrer*

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres de diffraction de rayons X en utilisant la relation de Scherrer [17-19] suivante :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{II.4})$$

D est la taille des grains (nm), λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X, θ est l'angle de diffraction et β est la largeur à mi-hauteur (FWHM) exprimée en radian.

✓ *Méthode de Rietveld*

La méthode de Rietveld est une technique d'analyse très fine des diagrammes de diffraction de poudre. Elle consiste à décrire complètement le diagramme y compris le bruit de fond, la forme, la position et les intensités des raies de diffraction observées pour les différentes phases à l'aide de modèles structuraux. On procède par affinement progressif des paramètres des modèles par technique de moindres carrés jusqu'à obtenir un accord aussi bon que possible entre les diagrammes observé et calculé avec les modèles. Elle nécessite la connaissance des phases en présence et de leur structure (y compris le type structural ou les positions atomiques).

La méthode de Rietveld est certainement la méthode la plus efficace pour analyser un diagramme de diffraction de poudre. C'est la meilleure méthode pour mettre en évidence une phase additionnelle et la méthode la plus précise pour déterminer des paramètres de maille ou effectuer une détermination quantitative de la proportion des phases en présence.

Ces points sont d'une importance capitale pour la détermination de diagrammes de phases puisque la détection d'une phase minoritaire ou l'observation de la constance des paramètres de maille au-delà d'un domaine d'homogénéité sont des preuves certaines que l'échantillon observé est dans un domaine à plusieurs phases.

De plus, la méthode permet d'effectuer un véritable affinement structural de la phase en présence. En particulier, dans certaines conditions, pour les phases non-stœchiométriques, les taux d'occupation peuvent être déterminés sur les différents sites de la structure. Ceci permet de mettre en évidence le mécanisme expliquant la non-stœchiométrie

Diagramme de Hall plot

A partir des spectres de diffraction de rayons X nous avons déterminé la taille des particules et les contraintes de nos poudres sont obtenus avec l'aide de l'équation de la ligne de tendance [20]

$$\beta \cos \theta = \frac{c\lambda}{t_{WH}} 2\varepsilon \sin \theta \quad (\text{II.5})$$

Où: D est la taille des particules, ε est la déformation, et C est le facteur de correction qui est prise égale à 1.

II.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de surface et la microstructure des poudres ont été analysées par microscopie électronique à balayage à émission de champ (FESEM) en utilisant un microscope (LYRA 3 à double faisceau, Tescan) (Figure II.8.a) fonctionnant à 30 kV au centre de recherche d'excellence en nanotechnologie (CENT), Université du Roi Fahd du pétrole et des minéraux, Dhahran, Arabie Saoudite.

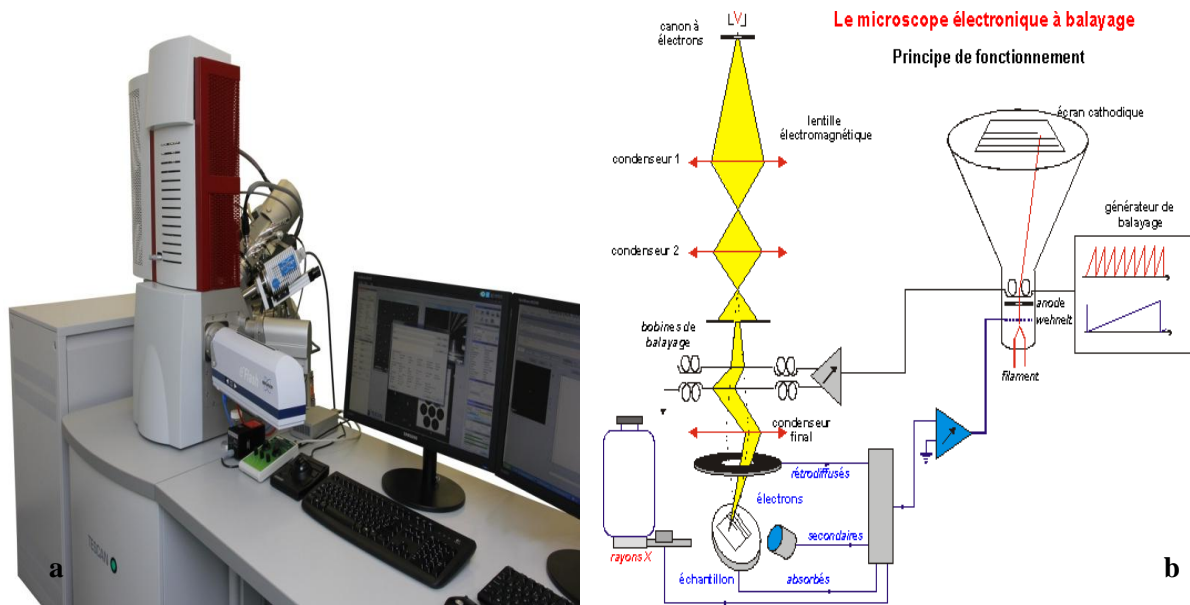


Figure III.8(a).Microscope électronique à balayage de type LYRA 3 à double faisceau, Tescan, (b) le schéma de principe du MEB.

La microscopie électronique à balayage est basée sur le principe de l'interaction électron-matière capable de produire des images de haute résolution de la surface de l'échantillon. Le principe consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface à analyser qui en réponse réémet certaines particules telles que les électrons secondaires, électrons Auger, photon X et photons lumineux. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image de la surface. La figure II.8(b). illustre le schéma de principe du MEB.

II.2.3 Microscopie électronique à transmission (MET)

Le MET a été utilisé lorsque la résolution du MEB s'avérait insuffisante, afin de déterminer la taille et la morphologie des grains. Effectivement, dans le cas des nanomatériaux, l'utilisation du MEB n'est pas opportune. Ceci est dû au fait que la taille très faible des particules est très inférieure à la limite de résolution du MEB; par conséquent, l'étude des images réalisées sur une telle classe de matériaux n'apporte qu'une indication d'ensemble sur une possible auto organisation des nanoparticules. De ce fait vient l'importance du microscope électronique à transmission pouvant donner des informations avec une bonne résolution sur les nanomatériaux [21].

La microscopie électronique à transmission (MET) a été effectuée au laboratoire de Physique des Matériaux, Anhui Key, Laboratoire de Nanomatériaux et de la technologie, le Centre pour l'environnement Nanomatériaux et énergie, Institut de Physique des Solides, Académie chinoise des sciences, Hefei 230031, P.R. Chine (figure 9.a).

La microscopie électronique en transmission (TEM) permet une analyse **morphologique, structurale et chimique** d'échantillons solides à l'échelle atomique.

Cette technique repose sur l'interaction des électrons avec la matière et la détection des électrons ayant traversé l'échantillon. Les échantillons étudiés doivent donc être préalablement amincis afin d'être transparents aux électrons.

Plusieurs informations peuvent être obtenues par TEM comme l'épaisseur des couches dans des empilements complexes, la morphologie des matériaux, leur structure, la nature des défauts cristallins, l'orientation cristalline, la taille des grains pour les échantillons polycristallins.

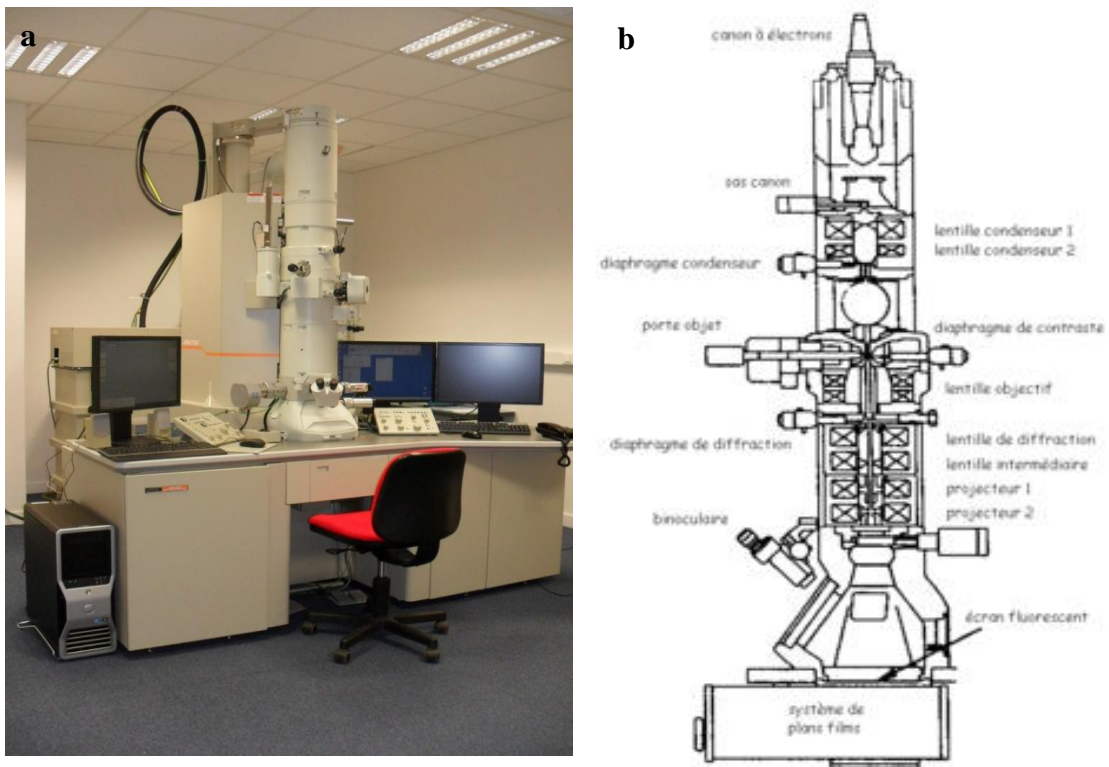


Figure III.9.(a) Microscope électronique à transmission MET de type JEM-2010 équipé par EDX, (b) le schéma de principe du MET.

Le principe du MET est la formation d'une image d'un échantillon mince par des électrons transmis. Un schéma de principe de fonctionnement est présenté figure II.9(b) Un faisceau d'électrons est généré et accéléré par un canon à électrons. Il est ensuite focalisé en direction de l'échantillon par des lentilles magnétiques. Un second système de lentilles magnétiques permet d'agrandir l'image obtenue. Les images de morphologie et les diagrammes de diffraction électronique viennent respectivement de la détection des électrons transmis et des électrons diffractés (Le mode imagerie conventionnelle et le mode diffraction). Il y a aussi le mode imagerie en haute résolution (HR-MET). Des images d'interférence entre toutes les ondes diffusées par les atomes de l'échantillon sont obtenues par ce mode, ces images permettent de visualiser les plans cristallins.

II.2.4. Technique vibrationnelle: spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman utilise le principe de la diffusion inélastique de la lumière par la matière. Ce phénomène de diffusion correspond à la création, par l'onde électromagnétique excitatrice, d'un dipôle induit qui rayonne. Ce dipôle induit est lié à la polarisabilité de la molécule et correspond à une déformation de son nuage électronique. Pour qu'il y ait diffusion Raman, il faut qu'il y ait une variation de la polarisabilité de la molécule (en quelque sorte, que le nuage électronique de l'édifice moléculaire se déforme) lors de la vibration [22].

En Raman, l'excitation est monochromatique, et possède donc une énergie fixe, supérieure en ordre de grandeur à celle des vibrations moléculaires. Lors de l'interaction, la molécule est portée dans un état énergétique élevé et de courte durée de vie: il est appelé «état virtuel» (figure II.10). Lors de la désexcitation de la molécule, trois cas peuvent être envisagés [23]:

- ✓ La désexcitation se fait à la même fréquence que l'excitation: c'est la diffusion Rayleigh élastique.
- ✓ La désexcitation se fait à une fréquence inférieure à celle de l'excitation: c'est la diffusion Raman inélastique Stokes.
- ✓ La désexcitation se fait à une fréquence supérieure à celle de l'excitation: c'est la diffusion Raman inélastique anti-Stokes.

Pour les deux derniers cas, la différence énergétique correspond à un écart d'énergie vibrationnelle.

Les raies Raman (Stokes et anti-Stokes) sont caractéristiques de la composition chimique du matériau, de sa structure cristalline ainsi que de ses propriétés électroniques.

Comme la spectroscopie IR, la spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergies vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés: nature et environnement des atomes, distances interatomiques, symétrie, constantes de force, structures cristallines....etc. Un spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire [24].

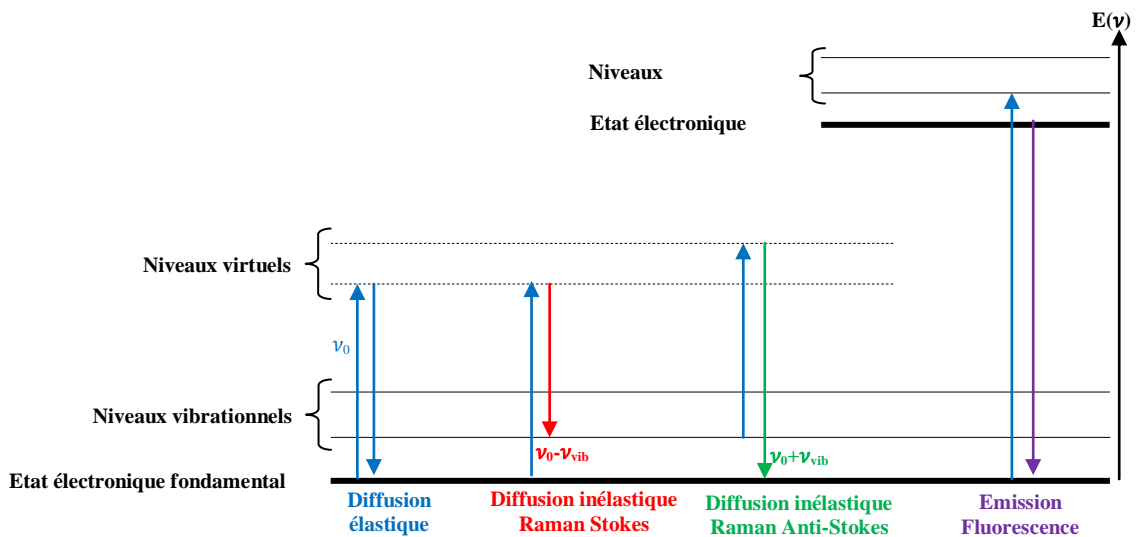


Figure II.10. Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman. ν_0 correspond à la fréquence d'excitation du laser, ν_{vib} correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée [22].

II.2.4.1. Principe d'un spectromètre Raman

Les études spectrales par Raman ont été effectuées par le spectromètre iHR320 Horiba équipé d'une caméra CCD sous une excitation de $\lambda_{exc}=632.8\text{nm}$ d'une source laser He-Ne (figure II.11) pour les échantillons de ZnO pur et co-dopé (Er, Al) au centre de recherche d'excellence en nanotechnologie (CENT), Université du Roi Fahd du pétrole et des minéraux, Dhahran, Arabie Saoudite.

Un spectromètre Raman est constitué:

- d'une source de lumière monochromatique intense.

- d'un compartiment échantillon pour études en mode macroscopique ou en mode microscopique.
- d'un monochromateur, élément dispersif à haute résolution pour la séparation des fréquences Raman.
- d'un détecteur: monocanal (photomultiplicateur) ou multicanal.
- d'un ordinateur de pilotage.

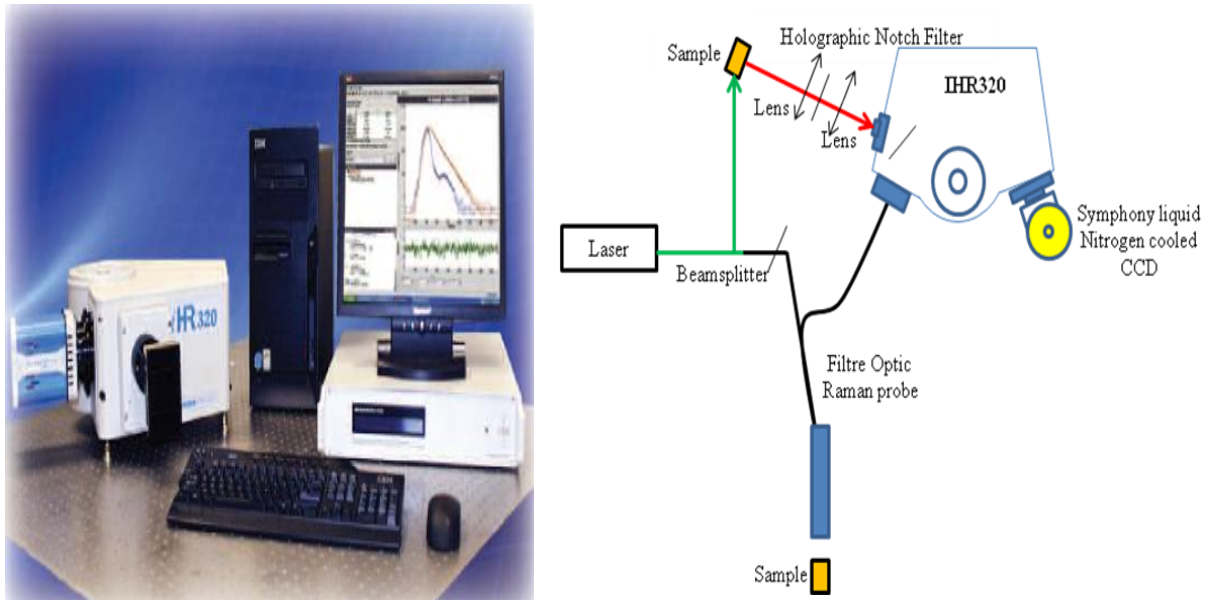


Figure II.11. Spectromètre iHR320 Horiba équipé d'une caméra CCD.

Le principe de fonctionnement consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique (donc une seule couleur, typiquement un faisceau laser) sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée en retour. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille et envoyée dans un monochromateur, son intensité est alors mesurée avec un détecteur.

II.2.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet de détecter des vibrations caractéristiques des liaisons et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000cm^{-1} et

400cm^{-1} ($2.5\text{-}25\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse [25].

Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et on mesure les longueurs d'ondes aux quelles le matériau absorbe ainsi que les intensités de l'absorption.

Les spectres FTIR ont été recueillis dans la gamme de nombre d'onde de 600 à 4000cm^{-1} , sur le spectromètre Nicolet (Thermo Scientific) utilisant iTR comme un porte échantillon (figure II.12) au centre de recherche d'excellence en nanotechnologie (CENT), Université du Roi Fahd du pétrole et des minéraux, Dhahran, Arabie Saoudite.

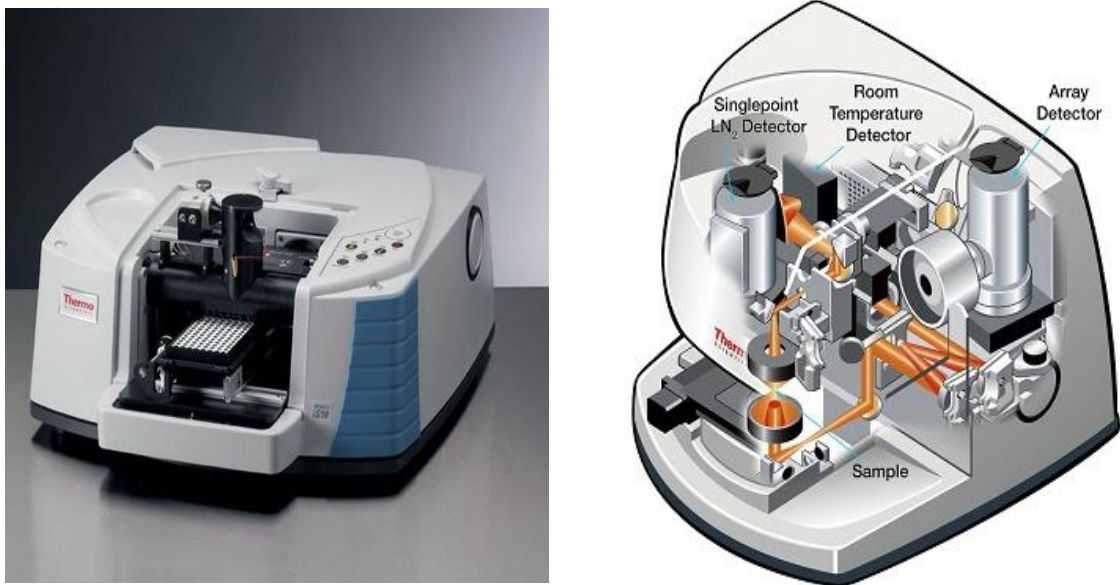


Figure II.12. Spectromètre FTIR Thermo Scientific Nicolet iS10.

III.2.6. Spectrophotométrie UV-Visible

La Spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et

l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie.

Les mesures de transmission optique effectuées à température ambiante sur nos échantillons ont été réalisées par un spectrophotomètre UV- Visible- IR, de marque Agilent type Carry 5000 au centre de recherche d'excellence en nanotechnologie (CENT), Université du Roi Fahd du pétrole et des minéraux, Dhahran, Arabie Saoudite.

Ce spectrophotomètre est installé dont la gamme spectrale s'étend de l'ultraviolet $\lambda=175$ nm au proche de l'infrarouge $\lambda=3300$ nm. C'est un spectrophotomètre à double faisceaux, l'un pour la référence et l'autre pour l'échantillon (figure II.13 (a,b)).



Figure II.13(a). Spectrophotomètre UV-Visible-IR, de marque Agilent type Carry 5000.

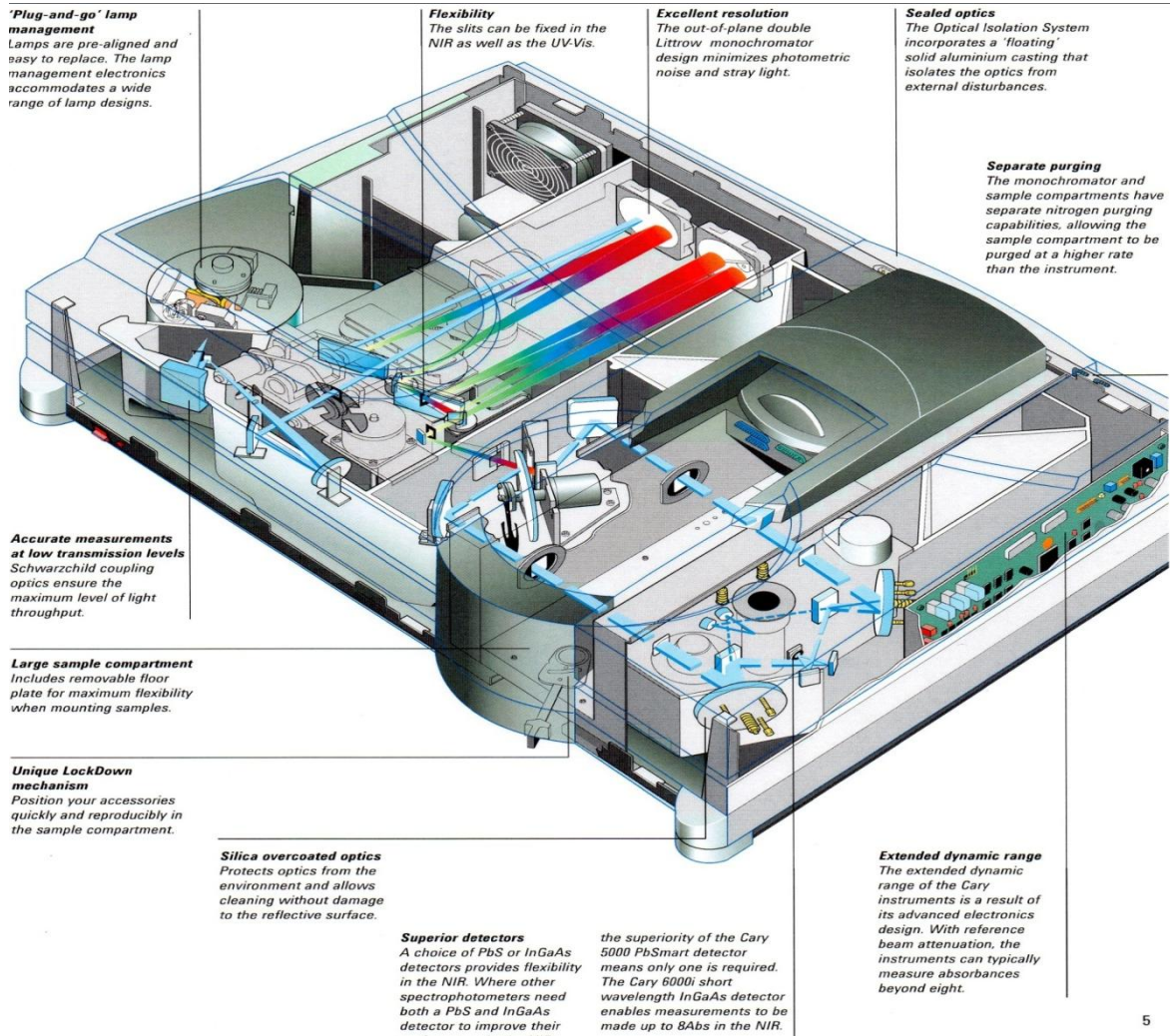


Figure II.13(b) schéma de principe de spectrophotomètre UV-Visible-IR, de marque Agilent type Cary 5000

Le choix d'un domaine de longueurs d'ondes permet l'enregistrement d'un spectre des intensités (%) des rayonnements transmis ou absorbés. A partir de ces spectres d'absorption et de transmission, il nous sera possible de déterminer certains paramètres caractéristiques des propriétés optiques du matériau analysé.

II.2.6.1. Mesures des propriétés optiques

Les mesures de transmission optique ont été effectuées dans la gamme de longueurs d'ondes de 300nm à 800nm pour déterminer certaines grandeurs optiques de nos échantillons de ZnO pur et co-dopé (Er,Al) à différentes concentrations.

La relation de Bouguer-Lambert-Beer [26] a été utilisée pour déterminer le coefficient d'absorption (α) où T (%) est la transmission optique et d désigne l'épaisseur du film.

$$T = e^{-d \cdot \alpha} \quad (\text{II.6})$$

Dans le cas où la transmission T est exprimée en (%), le coefficient d'absorption est donné par la formule:

$$\alpha(\text{cm})^{-1} = \frac{1}{d(\text{cm})} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad (\text{II.7})$$

Où: d est l'épaisseur de l'échantillon.

Pour un gap direct d'un semi-conducteur telle que le ZnO, le coefficient d'absorption α s'exprime en fonction du gap E_g selon l'équation suivante [27,28]:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.8})$$

Où

A est une constante, E_g est le gap optique (eV), et $h\nu$ est l'énergie d'un photon.

La valeur du gap optique E_g est déduite de la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon $E = h\nu$ ($h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$) et en prolongent de la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses.

II.2.7. Magnétique

Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique

Les différentes familles de semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique (Figure II.14) sont, par exemple, les chalcogénures à base de chrome ou d'euprium et les manganites. Les chalcogénures à base de chrome (ACr_2X_4 , $A=\text{Zn}$, Cd et $X=\text{S}$ ou Se par exemple) de structure spinelle ont été étudiés au début des années 50 et plus récemment en couches minces (par exemple le composé ferromagnétique CdCr_2Se_4 [29] ou le FeCr_2S_4 Ferromagnétique [30]). Dans ces composés, il existe une compétition entre l'interaction ferromagnétique entre les ions Cr^{3+} et le super-échange antiferromagnétique Cr-X-X-Cr à plus grande distance. Les chalcogénures à base d'euprium (EuO , EuS) ont été étudiés dès les années 60. Il existe, pour ces composés, une compétition entre les interactions antiferromagnétiques (cation-anion-cation) et ferromagnétiques (cation-cation). Les

manganites peuvent être aussi présentés comme des semi-conducteurs magnétiques. L'ordre ferromagnétique de ces composés réside dans la compétition entre l'interaction ferromagnétique de double échange et l'interaction antiferromagnétique de super échange.

Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations

En fonction de la matrice semi-conductrice hôte on distingue plusieurs types de DMS (Diluted Magnetic Semiconductor) (Figure.II.14.c). De nombreux autres oxydes semi-conducteurs sont également étudiés tels que le TiO₂, SnO₂ et HfO₂.

Tableau II.2. Les éléments magnétiques DMS

Les éléments magnétiques DMS	
Le type	Exemple
III-V	GaMnAs
IV	Si, Ge dopés Cr, Mn, Ni, Fe
IV-VI	Pb _{1-x-y} Sn _x Mn _y Te
II-VI	ZnTMO, CdTMTe (TM: ion de la série des métaux de transition)

DMS à base des semi-conducteurs IV

Les DMS IV (semi-conducteurs de base de l'électronique) faisaient jusqu'à présent l'objet de peu d'études. Depuis quelques années, plusieurs groupes ont reporté la présence de phases ferromagnétiques. On peut noter les résultats obtenus sur le Ge dopé Mn [31] ou Cr [32], ou sur le SiC dopé Fe, Ni ou Mn [33].

DMS à base des semi-conducteurs IV-VI

A cause de l'écart stoechiométrique qu'ils présentent, ces matériaux ont une très grande densité de porteurs, suffisante pour que les interactions ferromagnétiques qu'ils véhiculent soient plus fortes que l'antiferromagnétisme.

La possibilité de contrôler l'apparition d'une phase ferromagnétique par la densité de porteurs est connue dans Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe depuis 1986 [34]. Toutefois, ces matériaux ne sont pas compatibles avec ceux constituant l'électronique moderne, car leur structure cristallographique est trop différente.

DMS à base des semi-conducteurs III-V

Les DMS III-V (essentiellement dopés au manganèse) font aujourd'hui l'objet de nombreuses publications. Le premier composé étudié en couche mince fut l'arséniure d'indium dopé au Mn. En 1989, Ohno et al. ont rapporté l'existence d'une phase homogène d' $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ferromagnétique [35], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [36]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semi-conducteurs III-V dopés au Mn et notamment le composé $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ qui est l'objet, depuis 1996 [37], de nombreuses publications expérimentales et théoriques. Dans les DMS III-V composés de manganèse, les ions magnétiques divalents Mn^{2+} sont accepteurs. Le couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs, domine. Le caractère magnétique et le dopage sont totalement liés, ce qui est un inconvénient de taille pour l'étude et la compréhension de ces systèmes.

DMS à base des semi-conducteurs II-VI

Les DMS II-VI, essentiellement tellurure et séléniure, dopés au manganèse, au fer ou au cobalt ont été intensivement étudiés au cours des années 70-80. Les propriétés magnétiques de ces DMS II-VI sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semi-conducteurs ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants [38]. Actuellement les études se concentrent préférentiellement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétéro structures (par exemple puits quantiques, diodes p-i-n) et sur les semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$). Dans les DMS II-VI (CdTe , ZnSe , etc), les ions magnétiques sont isoélectriques. Donc, ils ne changent pas les propriétés électriques du semi-conducteur. Par conséquent, Les propriétés magnétiques et le dopage sont alors découplés. Une autre famille de semi-conducteurs magnétiques, plus "exotiques", est celle des chalcopyrites.

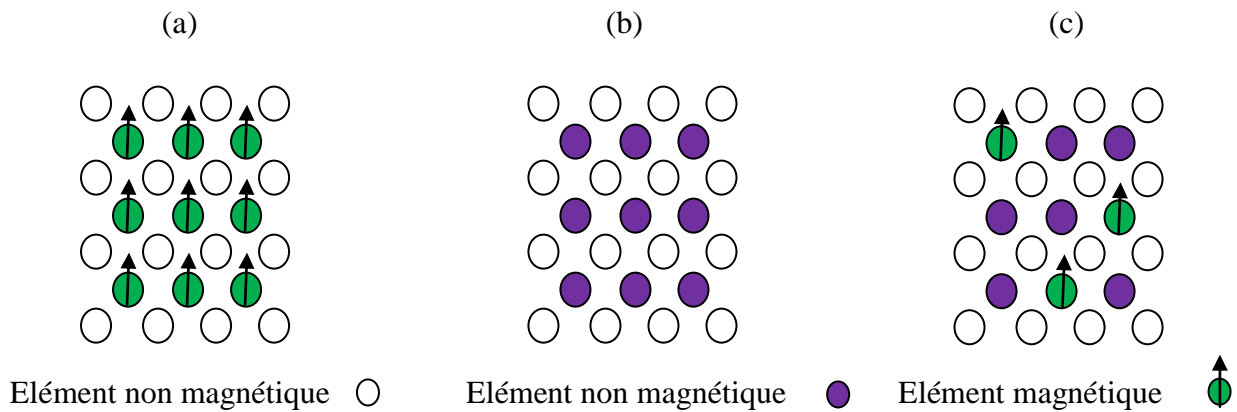


Figure II.14. (a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques. (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire

II.2.8. La méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées (FPLAPW)

II.2.8.1. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-Initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont pu parfois remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. La compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constitue.

La compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constitue. La résolution de l'équation de Schrödinger suivante pour un tel système est extrêmement difficile.

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.9})$$

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, chargés négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de (N+Z) particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'Hamiltonien exact pour ce système est :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.10})$$

Où T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{n-n} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{n-e} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, V_{e-e} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons. La solution de l'équation (II.9) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, c'est nécessaire de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [39].

II.2.8.2. L'approximation de Born-Oppenheimer

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle il est supposé que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Par conséquent, il est possible de fixer les noyaux à des positions fixes, les réduisant à une source donnée de charges positives : ils deviennent externes au nuage électronique. Un problème de NZ particules négatives en interaction, mouvant dans le potentiel, supposé maintenant externe, des noyaux est ainsi obtenu. L'énergie cinétique de ces derniers devient nulle et leur énergie potentielle une constante. L'équation (II.10) devient :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.11})$$

Le problème devient purement électronique et néglige les vibrations du réseau, ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre. Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II.11) dont les méthodes de Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont très utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

II.2.8.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn. Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$:

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.12})$$

Deuxièmement, ils ont montré que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.13})$$

Où ρ_0 est la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{EXT} \rho(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{II.14})$$

Où

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (\text{II.15})$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$.

II.2.9. Application: l'activité photocatalytique

La photocatalyse est un phénomène naturel dans lequel une substance, le photocatalyseur, initie une réaction chimique grâce à l'action de la lumière, sans se dégrader lui-même. Son principe est simple: il réside dans la décomposition et la dégradation de la matière sous l'action des rayons lumineux principalement ultraviolets. Des réactions

d'oxydation et de réduction peuvent ainsi se produire entre les électrons capturés et les substances chimiques absorbées [40].

La photocatalyse trouve particulièrement ses lettres de noblesse dans la dépollution de notre environnement. En effet, la technologie photocatalytique s'insère au cœur de multiples applications (Figure II.15):

- ✓ Dépollution de l'eau: purification et potabilisation de l'eau, traitement des effluents industriels afin de limiter les rejets riches en composés toxiques;
- ✓ Dépollution de l'air: destruction des bactéries à l'origine de nuisances olfactives ou présentes en milieu hospitalier, réduction de la pollution de l'air d'un environnement urbain;
- ✓ Surfaces autonettoyantes: augmentation de la durée entre deux nettoyages d'une surface.

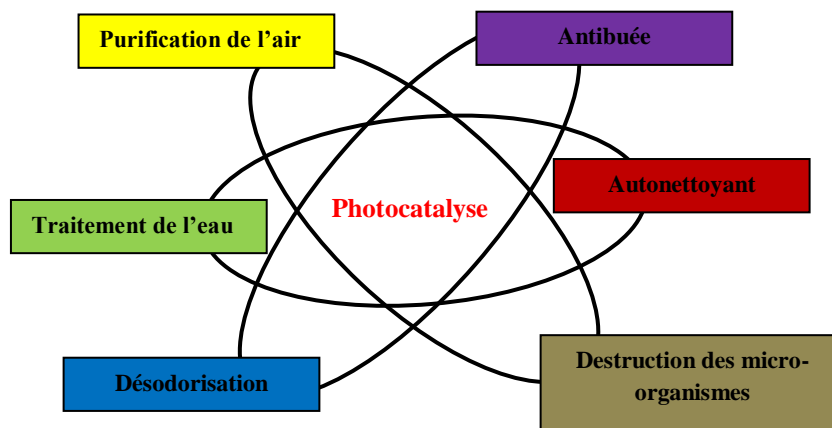


Figure II.15. Applications de la photocatalyse [40].

Les applications photocatalytiques utilisent deux groupes de catalyseurs:

- Les catalyseurs homogènes: Ceux qui constituent avec l'eau une seule phase (ex: Fe^{3+} , $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}, \dots$);
- Les catalyseurs hétérogènes: Ceux qui forment avec l'eau deux phases (ex: TiO_2 , ZnO, \dots etc).

Afin d'évaluer l'activité photocatalytique de NCs de ZnO non dopés et co-dopés (Er,Al), nous avons utilisé la Rhodamine B (RhB) sa formule brute $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$ comme cible sous une irradiation d'une lampe à arc de 450W de Xe (Oriel, USA) dans un réacteur cylindrique en verre pyrex.

Références

- [1] Y. M. Jiang, thèse de doctorat, université ParisXI Orsay (1992).
- [2] S. J. Chen and all : Journal of Crystal Growth 240, 467-472 (2002).
- [3] J. Jacque Bessot, S. Audisio, Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5, 4 pp. 1655-1660 (1989).
- [4] D. Dijkkamp, Y. H. Min-Lee et W.L.Mc, Appl. Phys.Lett.51, 619 (1987).
- [5] D. Vaufrey , Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 ; (2003).
- [6] S. J. Chen and all : Journal of Crystal Growth 240, 467-472 (2002)
- [7] D. Dijkkamp, Y. H. Min-Lee et W.L.Mc, Appl. Phys.Lett.51, 619 (1987).
- [8] H. Katto and Y. Koga, J. Electrochem. Soc. 118/B76, 1619-1623 (1971).
- [9] Introduction aux couche mince et réseaux (Stéphane Andrieu).Ecole Franco-Roumaine: Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides - Brasov, 2003.
- [10] La pulvérisation cathodique cours post-graduation département de physique.
- [11] J.H. Jou, M.Y. Han, J. Appl. Phys. 71 (1992) 4333-4336.
- [12] J. P. Eberhart, Analyse Structurale et Chimique des Matériaux, édition DUNOD paris (1997).
- [13] O. Lupan, T. Pauporté, L. Chow, B. Viana, F. Pellé, L. K. Ono, B. R. Cuenya, H. Heinrich, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 1895-1907.
- [14] B.D. Cullity, S. Rstock, Prentice Hall, 3rd Edition, New Jersey, 2001.
- [15] L. P. Peng, L. Fang, X. F. Yang, Y. J. Li, Q. L. Huang, F. Wu, C. Y. Kong, J. Alloys Compd.484 (2009)575-579.
- [16] K.T.R Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, Surf. and Coat. Techn. 151-152 (2002) 110-113.
- [17] S.B. Krupanidhi, M. Sayer, J. Appl. Phys. 56 (1984) 3308-3318.
- [18] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Second ed. Addison Wesley, Reading, MA, 1978.
- [19] S. Junaid, S. Qazi, Adrian R. Rennie, Jeremy K. Cockcroft, Martin Vickers, J. Colloid Interface Sci. 338 (2009) 105-110.
- [20] A. Srivastava, R.K. Shukla, K.P. Misra, Cryst. Res. Technol. 146 (2011) 949.
- [21] S. S. HUSSAIN «Elaboration, caractérisation structurale et luminescence de dépôts AlN dopés Er obtenus par PVD magnétron RF» Thèse de doctorat 2010. Ecole Doctorale EMMA. Université Henri Poincaré, Nancy I
- [22] C. Daher «Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine: méthodologies et applications» Thèse de doctorat 2012.
- [23] J. Barbillat., D. Bougeard., G. Buntinx., M. Delhaye., P. Dhamelin court. et F. Fillaux. (1999) Spectrométrie Raman, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation.

- [24] H. Benelmadjat « Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi conducteurs» Thèse de doctorat 2007.
- [25] K. Bouzid « Elaboration et caractérisations des couches minces ZnO par pyrolyse-pulvérisation par ultrasons et applications» Thèse de doctorat 2012.
- [26] Charles, S. Williams and Orvillia. Bechlund, A Short Course for Engineers and Scientists, John Wiley et Sons (1972).
- [27] J. Tauc, Amorphous and Liquid Semiconductors, Plenum Press, London and New York, 1974, pp. 159-220.
- [28] N. Zebbar, M.S. Aida, A. Hafdallah, W. Daranfad, H. Lekiket, M. Kechouane, Mater. Sci. Forum 609 (2009) 133–137.
- [29] Y.D. Park, A.T. Hanbicki, J.E. Mattson, and B.T. Jonker, Appl. Phys. Lett., 81, 1471, (2002).
- [30] A. Nath, Z. Klencsar, E. Kuzmann, Z. Homonnay, A. Vertes, A. Simopoulos, E. Devlin, G. Kallias, A.P. Ramirez, and R.J. Cava, Phys. Rev. B., 66, , (2002) 212401.
- [31] Y.J. Zhao, T. Shishidou, and A.J. Freeman, Phys. Rev. Lett., 90, p. 047204, (2003).
- [32] G. Kioseoglou, A. Hanbicki, C. Li, S. Erwin, R. Goswami, and B. Jonker, Cond. Mat 0302231 (submitted to Appl. Phys. Lett., (2003).
- [33] N. Theodoropoulou, A.F. Hebard, S.N.G. Chu, M.E. Overberg, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, R.G. Wilson, J.M. Zavada, and Y.D. Park, J. Vac. Sci. Technol. A, 20 (2002) 579.
- [34] T. Story, R.R. Galazk, and R.B. Frankel, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 777.
- [35] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, and L. Esaki, Phys. Rev. Lett., 63 (1989) 1849.
- [36] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, and L. L. Chang, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 2664.
- [37] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 363.
- [38] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y. M. D'aubigne, and S. Tatarenko, Phys. Rev. Lett., 79, p. 511, (1997).
- [39] S. Sammar «Elaboration et caractérisation des matériaux magnétique nanocristallins» Thèse de doctorat 2011. Université de Annaba.
- [40] C-B. S, «photocatalyse solaire: application du rayonnement solaire au traitement de l'eau». Recherche et Développement. N° 20. 2011.

CHAPITRE III:

Résultats et Discussions

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des différentes analyses, des caractérisations et des mesures, obtenus sur les poudres d'oxyde de zinc non dopées et co-dopées que nous avons élaborées.

Les analyses des matériaux ont été réalisées par diffraction de rayons X et par microscopie électronique à balayage, dans le but d'identifier les phases formées, leur structure cristalline et la granulométrie.

Des mesures de transmission optique, Raman et FTIR ont été effectuées pour déterminer certaines propriétés optiques des échantillons.

Une application pour l'activité photocatalytique.

Système N°1: Les poudres de ZnO non dopées et co-dopées (Al,Er)

III.1. Analyses par diffraction de RX

Les diagrammes de diffraction des rayons x obtenus sur les poudres non dopées et co-dopées (Al,Er) sont présentés dans la figure III.1 par respectivement les spectres **a** et **b**.

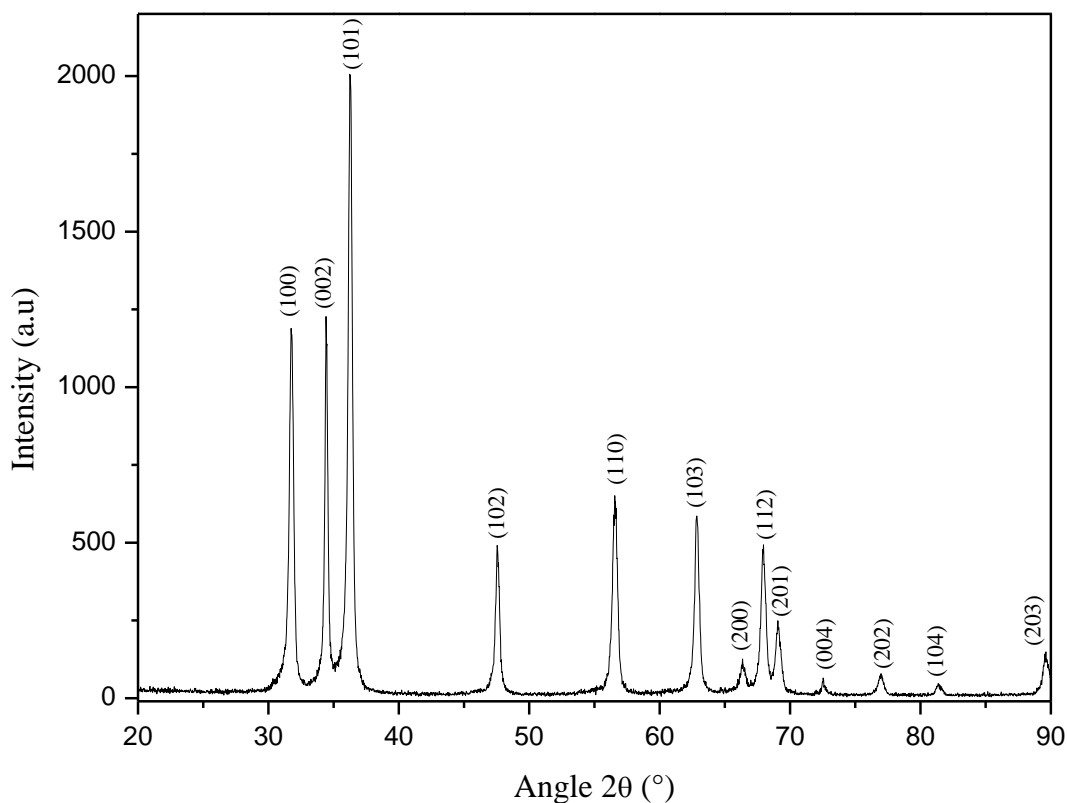


Figure III.1 (a). spectre de diffraction de rayons X de poudre de ZnO non dopé

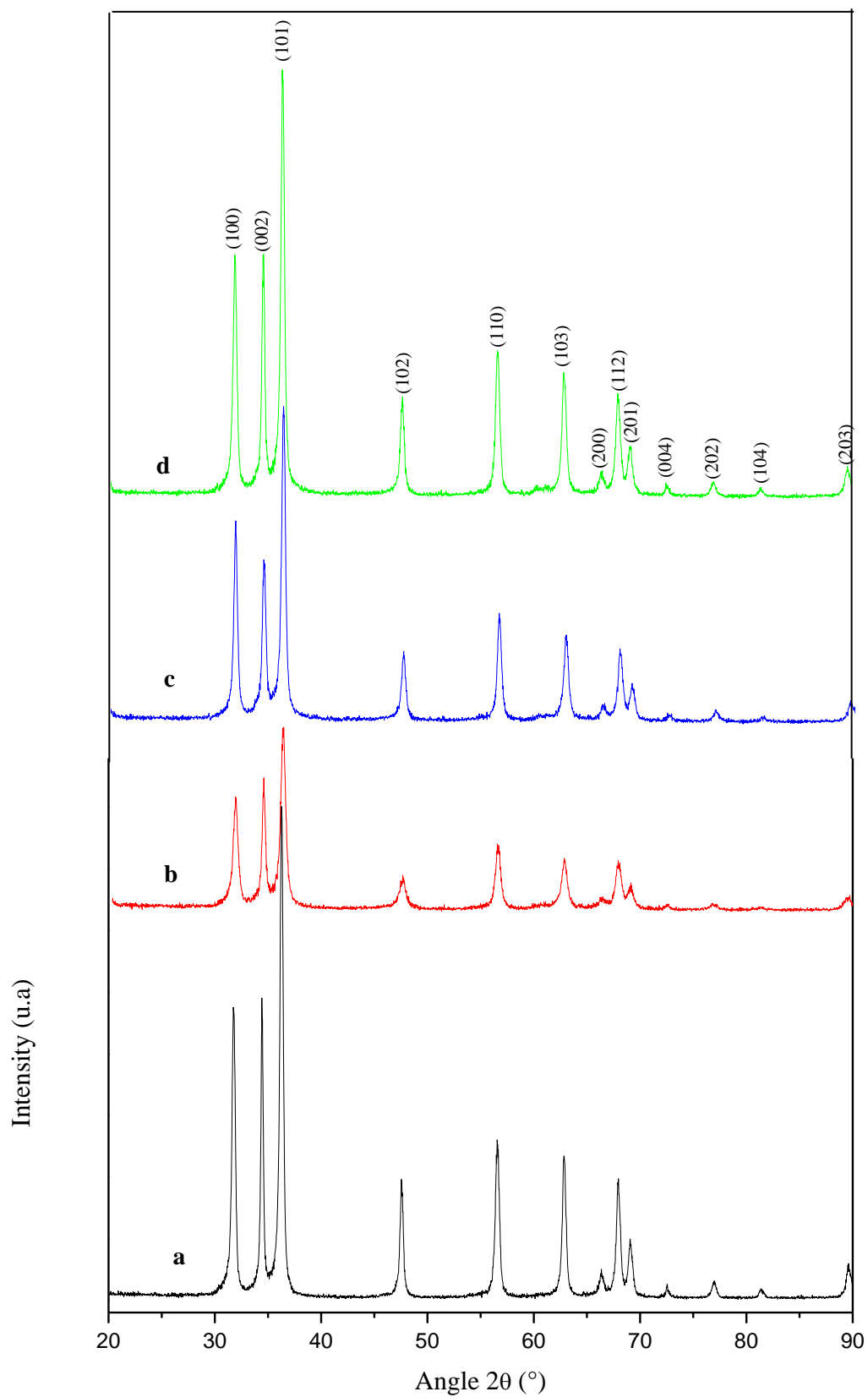


Figure III.1 (b). spectres de diffraction de rayons X des poudres de ZnO non dopé (a), ZnO: (1%Er, 3%Al) (b), ZnO: (2%Er, 3%Al) (c) et ZnO: (3%Er, 3%Al) (d).

Après l'affinement de Rietveld les spectres de rayons X sont présentés dans les figures III.2 (a, b, c, d). Selon la fiche de données JCPDS N°36-1451, les raies constituant ces spectres sont bien caractéristiques du ZnO cristallisant dans la structure wurtzite. Dans ces spectres, nous n'observons la présence d'aucune raie correspondante aux phases des éléments dopants, ce qui indique une dissolution complète de Al^{3+} et Er^{3+} au sein du réseau cristallin de ZnO en occupant les sites ioniques de Zn. Les pics de diffraction de ZnO co-dopé sont moins intenses et répartis sur un écart d'angle (FWHM) plus large lorsque la concentration de Er augmente de 1% à 3%. Notons également que les spectres montrent que, pour tous les échantillons purs et co-dopés, la raie diffractée par les plans (101) est la plus intense et que le co-dopage fait diminuer l'ensemble des intensités de toutes les raies.

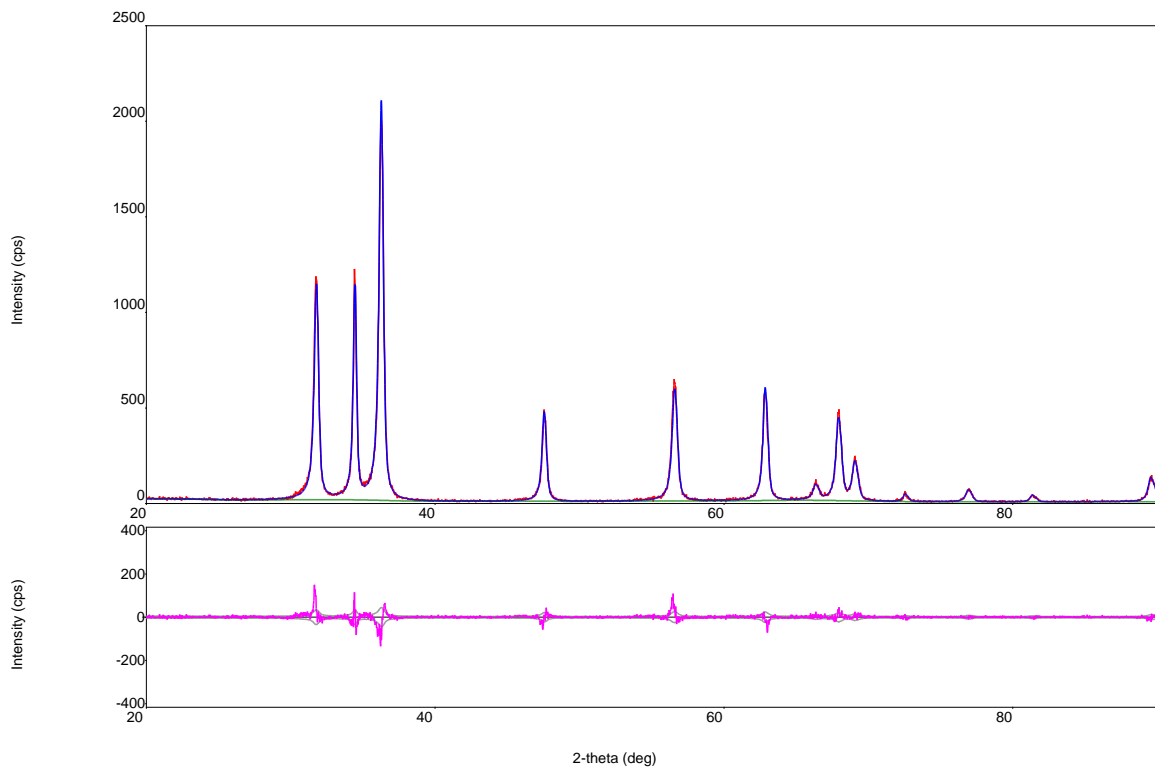
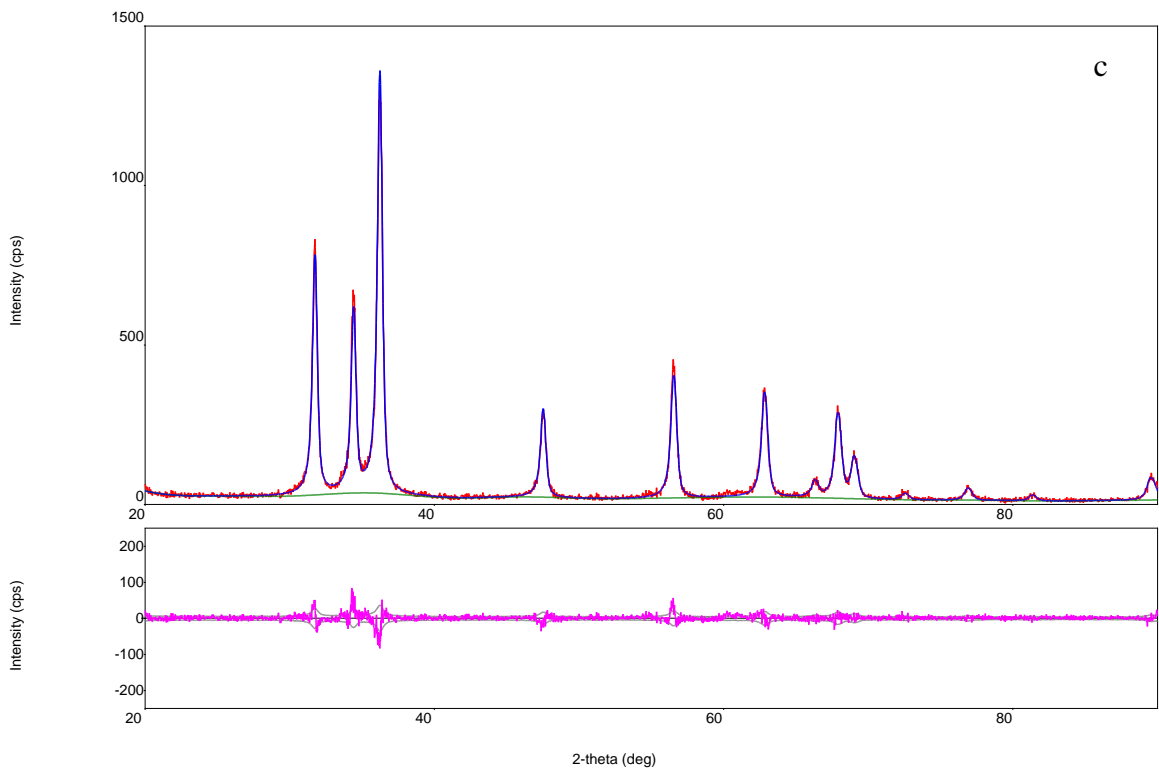
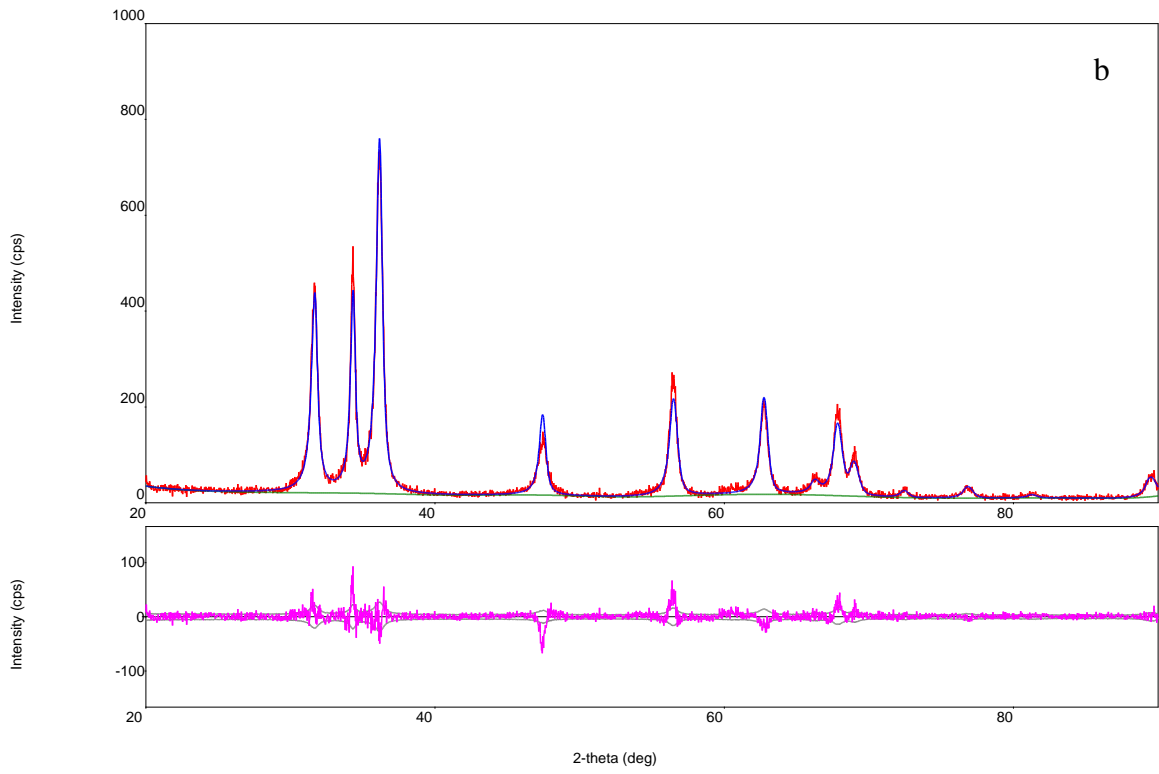


Figure III.2 (a): Analyse de Rietveld modèle raffiné de ZnO non dopé (ligne rouge: données mesurées; ligne bleue: données calculées; ligne rose: Les données résiduelles).



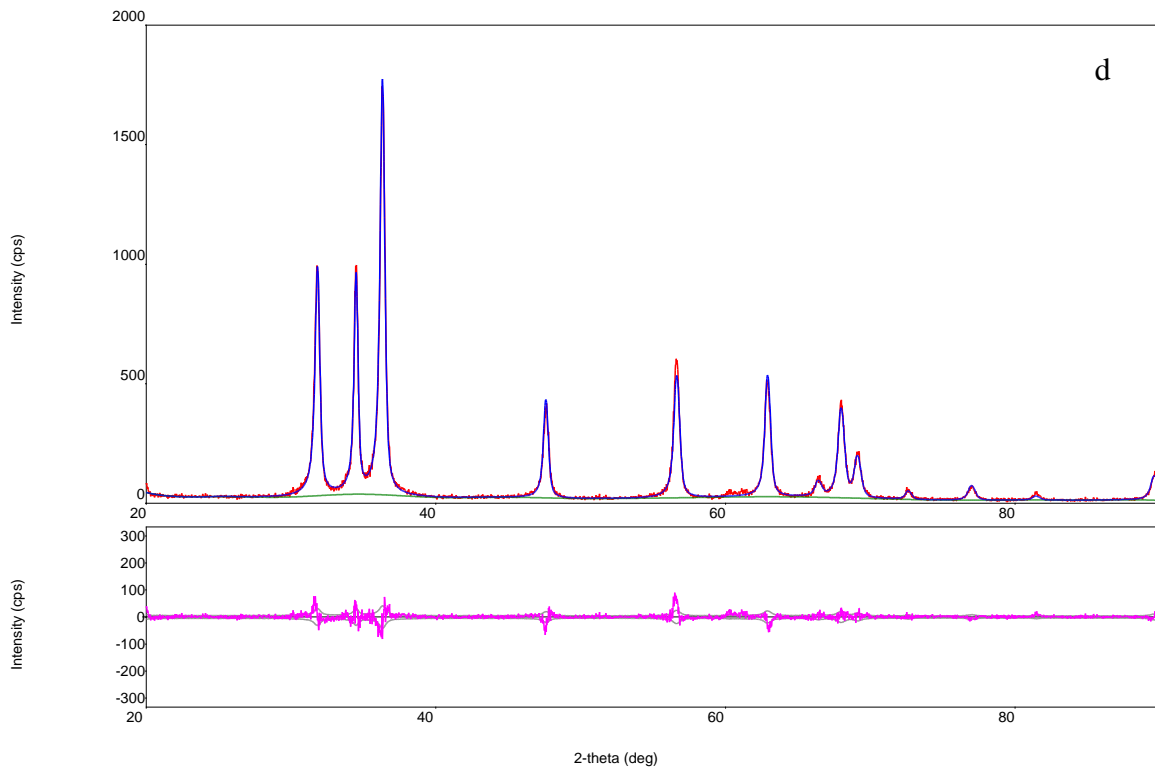


Figure III.2 (b), (c), (d): Analyse de Rietveld modèle raffiné de ZnO: (2%Er, 1% Al)(b), ZnO: (2%Er, 2% Al)(c), ZnO: (2%Er, 3% Al)(d), ligne rouge: données mesurées; ligne bleue: données calculées; ligne rose: Les données résiduelles).

Ce résultat a été trouvé par d'autres auteurs [1] sur ZnO co-dopé (Al, Er), sur ZnO dopé Al [2] et sur ZnO dopé Er [3]. Cette diminution de l'intensité des raies diffractées et l'augmentation de leur largeur indique que le co-dopage de (Al, Er) défavorise l'état de cristallisation du matériau.

On observe également un léger décalage en position (2θ) des pics de diffraction de ZnO:(Er,Al) co-dopé par rapport à ZnO pur (figure III.3). Sachant que les rayons ioniques de Er^{3+} (0.89\AA) et Al^{3+} (0.54\AA) sont respectivement plus grand et plus petit que celui de Zn^{2+} (0.74\AA) [4], le déplacement observé des raies diffractées est attribué à l'incorporation des ions Er^{3+} et des ions Al^{3+} dans les sites du réseau de ZnO [4]. Ce déplacement des raies diffractées est observé sur des poudres et des couches minces de ZnO co-dopées (Al, Er) [1,4], dopées Al [2,6] et dopées Er [7,8].

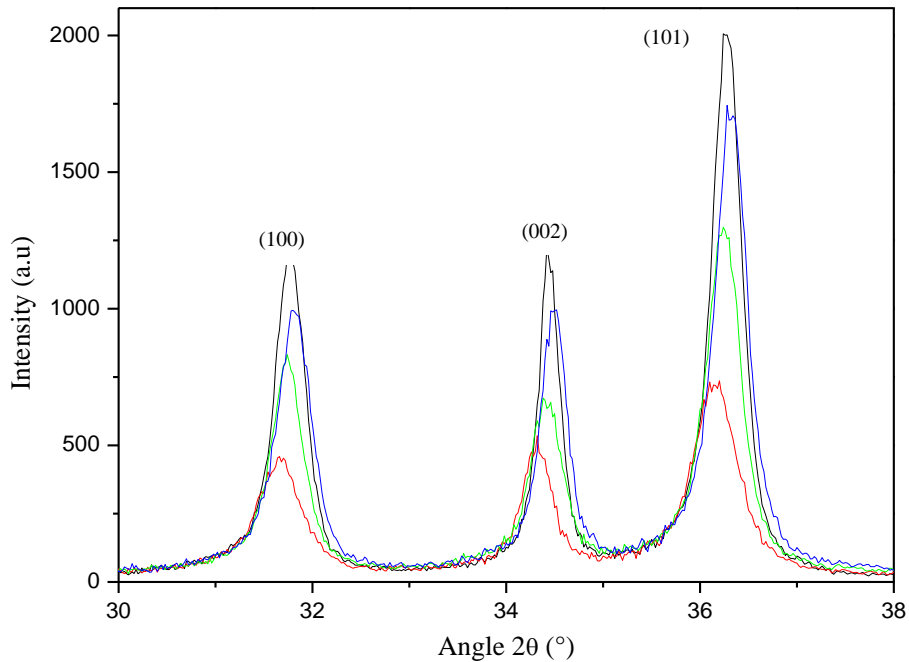


Figure III.3. zoom des spectres de diffraction de rayons X des poudres de ZnO non dopé et co-dopé (Al,Er)

III.1.1. Affinement de Rietveld

III.1.1.1. La taille des grains

Nous avons déterminé la taille des grains de nos poudres en utilisant l'Affinement Rietveld à partir des spectres de diffraction de rayons X. Cette estimation nous permet d'avoir de plus informations sur les propriétés structurales et microstructurales des poudres de ZnO purs et co dopé (Al,Er). La taille des cristallites a été déterminée en considérant la forme du pic en fonction du pseudo-Voight, la composante de la somme de Lorentz est attribuable à la taille des cristallites et la composante gaussienne est attribuée à la déformation du réseau. Les résultats sont présentés dans le tableau III.1.

Tableau III.1. affinement Rietveld des poudres de ZnO non dopé et co-dopé (1-3%Er,3%Al)

Sample	Crystallite Size CS (nm)	Microstrain MS (%)	Lattice Parameters (Å)	Fit Parameters				
				Rwp(%)	Rp(%)	Re(%)	S	χ^2
ZnO	29	0,090	a=3.2532 (1) c=5.2101 (2)	12.11	8.58	12.20	0.99	0.99
ZnO: (1%Er,3%Al)	20	0,320	a=3.2558 (5) c=5.2167 (7)	15.17	11.25	14.81	1.02	1.05
ZnO: (2%Er,3%Al)	18	0,112	a=3.2549 (9) c=5.2120(14)	12.61	8.85	12.81	0.98	0.97
ZnO: (3%Er,3%Al)	22	0,093	a=3.2543 (7) c=5.2114(11)	12.01	8.58	11.63	1.03	1.06

Les résultats présentés dans le tableau III.1, montrent que la poudre de ZnO non dopé et co-dopé (Al,Er), est constituée de grains fins de taille inférieure à 30 nm. On trouve qu'après co dopage (Al,Er), la taille des grains passe de 29 nm pour la poudre de ZnO non dopé à 18-22 nm pour ZnO co-dopé (Al,Er) (figure III.4). Cette diminution de la taille des grains prouve également que le co-dopage (Al,Er) défavorise la croissance des cristallites de ZnO comme il a été montré par d'autres auteurs pour ZnO co-dopé (Al,Er) [1,5], ZnO dopé Al [2]. D'autres auteurs ont trouvé que la taille des cristallites augmente légèrement en fonction du taux de dopage de Al [9,10] et du taux de dopage de Er [7,8].

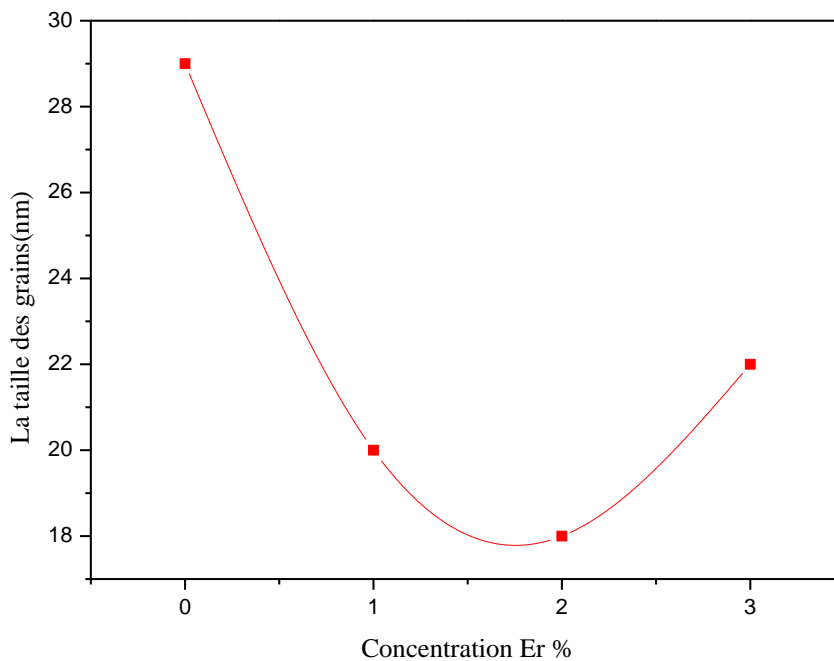


Figure III.4. variation de la taille des grains des poudres de ZnO non dopé et ZnO: (Al,Er)

III.1.1.2. Les paramètres du réseau

Les valeurs des paramètres du réseau a et c , déduites des spectres de rayons X, d'après l'affinement de Rietveld sont indiquées dans le tableau III.1 et représentées dans la figure III.5 pour des concentrations de 3% d'Al et de 1%, 2% et 3% d'Er. Les ordres de grandeurs de a et c sont caractéristiques de la structure wurtzite de ZnO. Ces valeurs, ainsi que le volume de la maille (figure III.6) augmentent très légèrement en fonction du pourcentage de Er. Ces variations des paramètres et du volume de la maille sont dues à la substitution des ions Zn^{2+} par des ions Al^{3+} et Er^{3+} de rayon ionique plus grand. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par d'autres auteurs pour ZnO dopé Er [7,8].

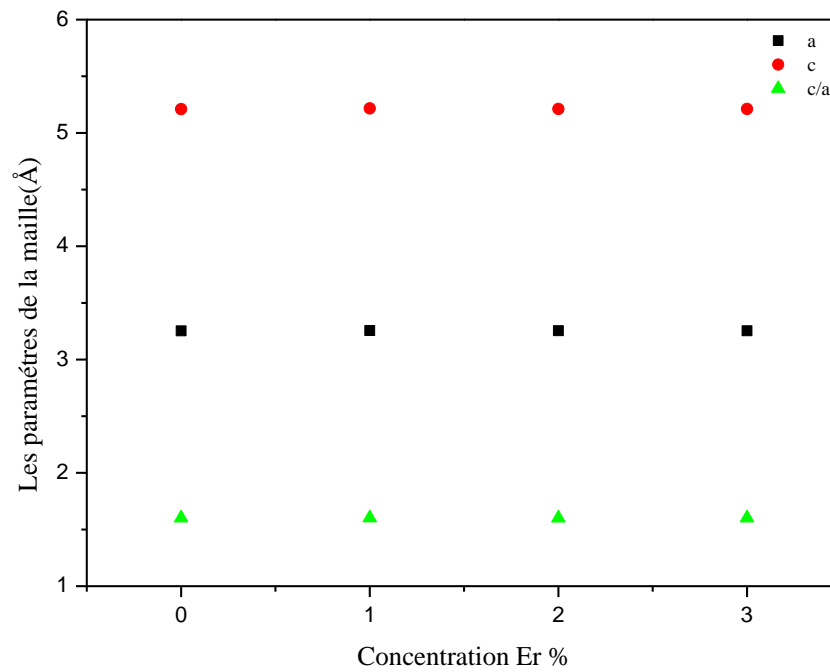


Figure III.5. variation des paramètres de la maille des poudres de ZnO non dopé et ZnO co-dopé (1-3%Er,3% Al).

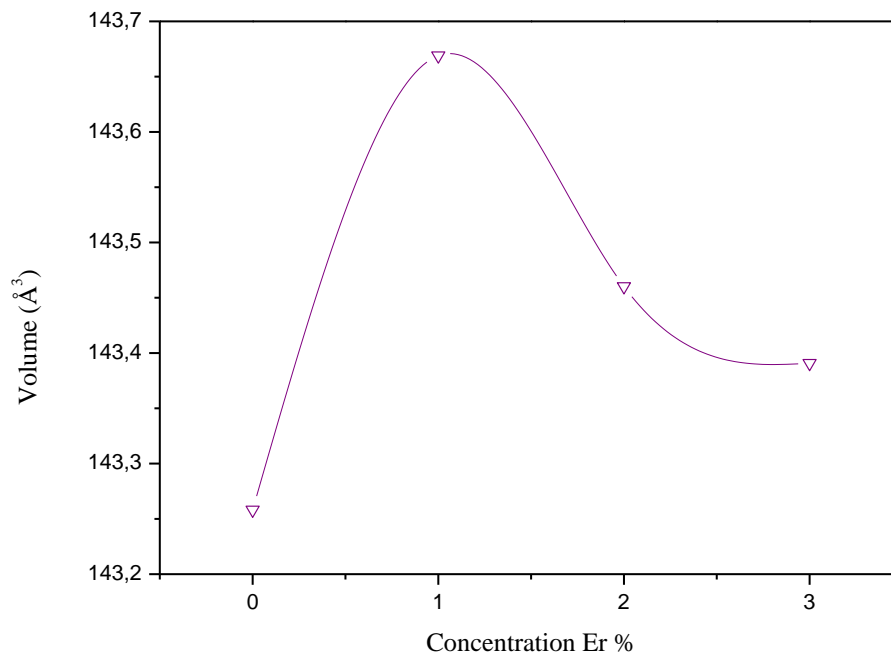


Figure III.6. variation du volume de la maille du réseau des poudres de ZnO non dopé et ZnO co-dopé (Al,Er).

III.1.2. La méthode de Scherrer

III.1.2.1. Taille de grains

A partir des spectres de diffraction de rayons X nous avons déterminé la taille des grains de nos poudres en utilisant la relation de Scherrer (chapitre II.4).

Les résultats présentés dans le tableau III.2, montrent que la poudre de ZnO non dopé et co-dopé, est constituée de grains fins de taille inférieure à 27nm. On trouve qu'après co dopage (Al, Er), la taille des grains passe de 26nm pour la poudre de ZnO non dopé à 14-21nm pour ZnO co-dopé (Al-Er).

Tableau III.2. la taille des grains calculés selon la méthode de Scherrer pour ZnO pur et co-dopé (Er, Al).

Les échantillons	La taille des grains D (nm)						
	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)	D _{moy}
ZnO	26.11	39.50	31.44	26.10	22.32	39.50	26.47
ZnO: (1%Er,3%Al)	13.75	17.11	15.56	07.74	15.72	15.40	14.21
ZnO: (2%Er,3%Al)	22.32	19.50	22.32	17.30	19.50	15.56	19.42
ZnO: (3%Er,3%Al)	22.32	26.84	21.69	18.12	19.50	19.50	20.99

III.1.2.2. Les paramètres de maille

Les valeurs des paramètres du réseau a et c, déduites des spectres de rayons X, sont indiquées dans le tableau III.3 et la figure III.7, pour des concentrations de 3% d'Al et de 1%, 2% et 3% d'Er. Les ordres de grandeurs de a et c sont caractéristiques de la structure würtzite de ZnO.

Tableau III.3. variation des paramètres de maille et de volume des poudres de ZnO non dopé et co-dopé (1-3%Er,3%Al).

Sample	Lattice parameters (Å)		c/a	Volume V(Å ³)
	a(Å)	c(Å)		
ZnO	3,2542	5,2100	1,6010	143,3435
ZnO: (1%Er,3%Al)	3,2559	5,2111	1,6005	143,5236
ZnO: (2%Er,3%Al)	3,2550	5,2110	1,6009	143,4415
ZnO: (3%Er,3%Al)	3,2545	5,2104	1,6009	143,3809

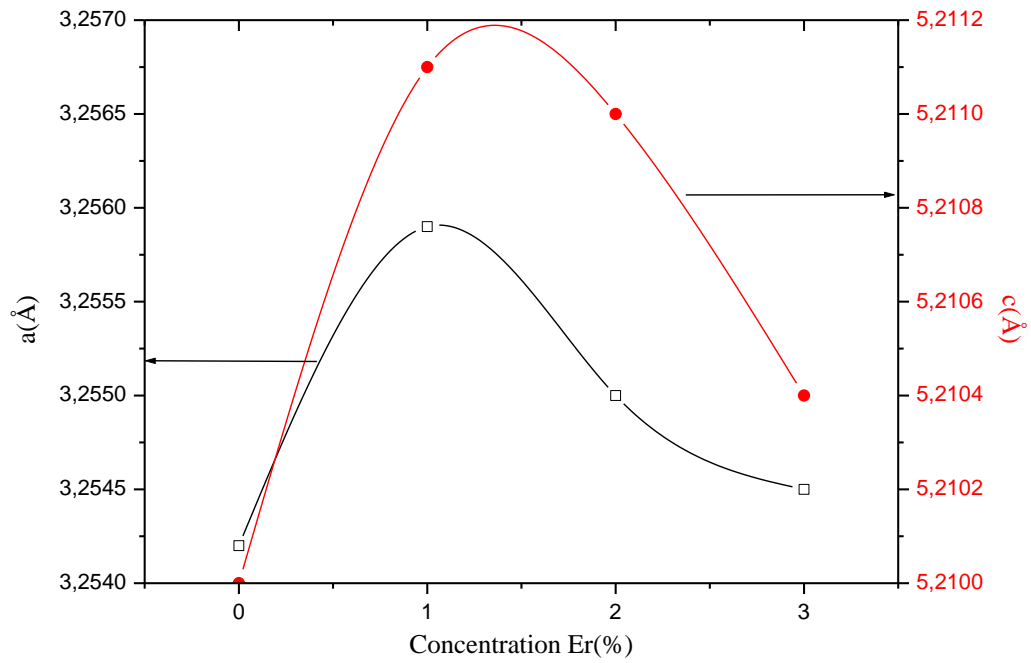


Figure III.7. variation des paramètres de maille des poudres de ZnO non dopé et co-dopé (Al,Er)

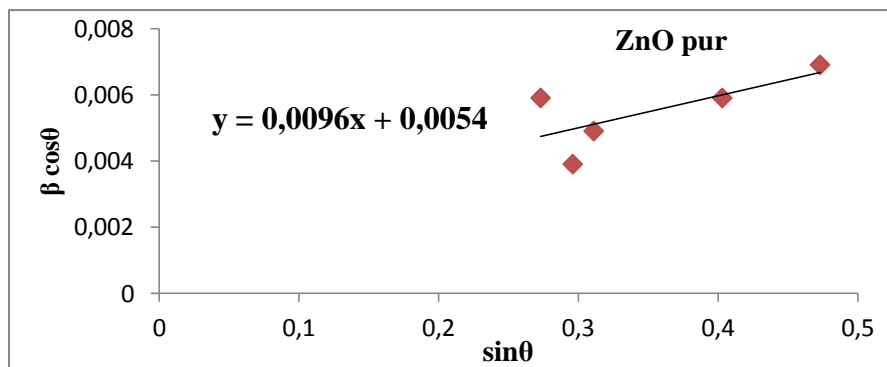
III.1.3. la méthode de Williamson et Hall

A partir des spectres de diffraction de rayons X nous avons déterminé la taille des particules de nos poudres de contrainte sont obtenus avec l'aide de l'équation de la ligne de tendance [11]

$$\beta \cos \theta = \frac{c\lambda}{t_{WH}} 2\varepsilon \sin \theta \tag{III.1}$$

Où: t_{WH} est la taille des particules, ε est la déformation, et C est le facteur de correction qui est prise égale à 1.

L'analyse de Williamson et Hall, a été effectuée est représentée sur la Figure III.8



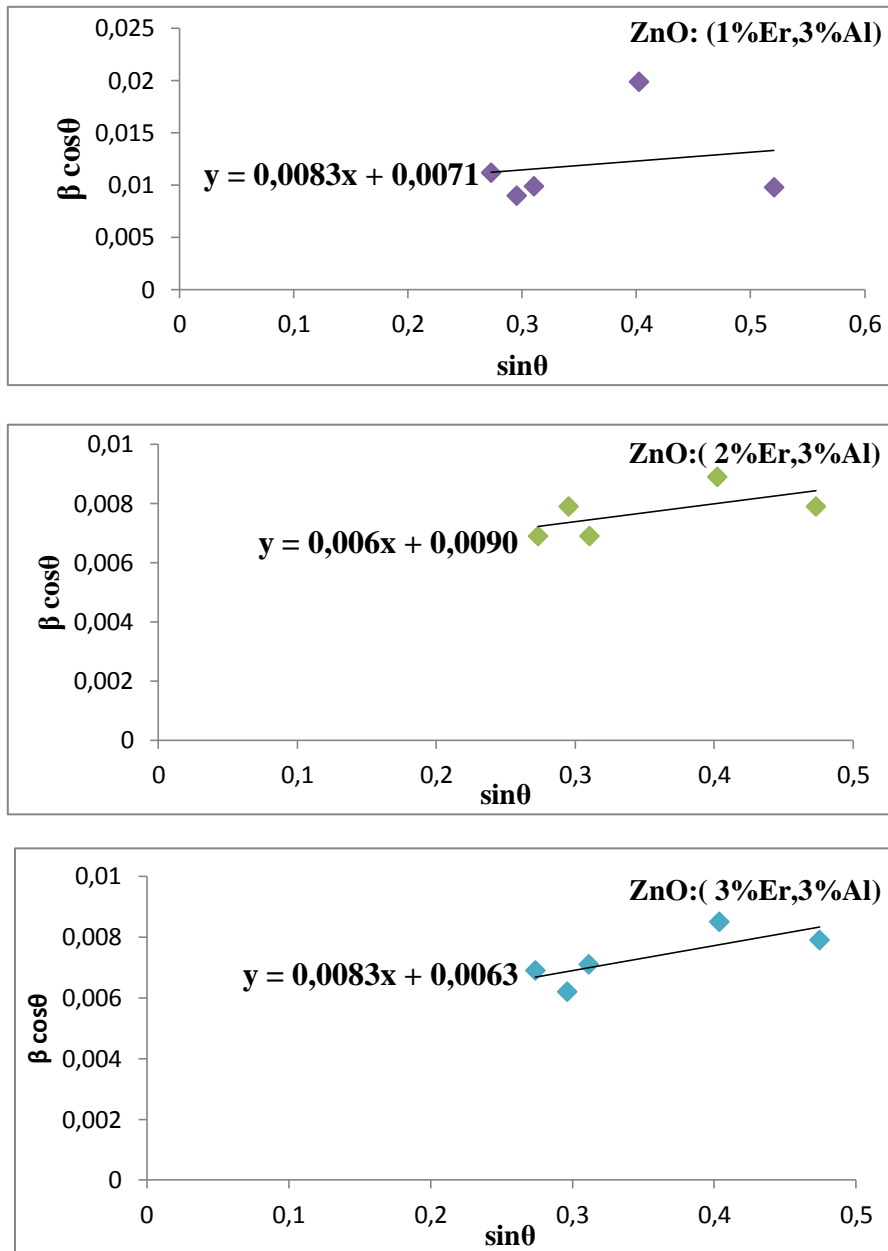


Figure III.8. WH plots pour les NPs de ZnO pur et co-dopé (Al,Er)

La taille des particules (t_{WH}) et les contraintes (ϵ) ainsi déterminée sont également résumées dans le tableau III.4.

Tableau III.4. la taille des grains calculés selon la méthode de Williamson et Hall pour ZnO pur et co-dopé (Al,Er).

Sample	Hall plot t_{WH} (nm)	Strain ϵ (nm)
ZnO	28.52	0.0048
ZnO: (1%Er,3%Al)	21.69	0.0041
ZnO: (2%Er,3%Al)	17.11	0.0030
ZnO: (3%Er,3%Al)	24.45	0.0041

Les résultats présentés dans le tableau III.5, montrent que les résultats des trois méthodes de calcul de la taille des grains de la poudre de ZnO non dopé et co-dopé (Al,Er) sont de même ordre.

Tableau III.5. la taille des grains calculés par les trois méthodes Scherrer, Reitveld et la méthode de Williamson et Hall

Sample	Crystallite Size CS (nm)		
	Scherer $t_{DS\ moy} (nm)$	Rietveld (nm)	Hall plot $t_{WH} (nm)$
ZnO	26,47	29,00	28,52
ZnO: (1%Er,3% Al)	14,21	20,00	21,69
ZnO: (2%Er,3% Al)	19,42	18,00	17,11
ZnO: (3%Er,3% Al)	20,99	22,00	24,45

III.2. Microscopie électronique à balayage M.E.B.

La figure III.9 présente les analyses par microscopie électronique à balayage MEB des poudres de ZnO non dopés et co-dopés (Al,Er). Les micrographies MEB montrent bien que les poudres de ZnO pur ou co-dopés sont constituées de grains de formes régulières rondes (sphériques) formant un matériau homogène. Les grains sont estimés de tailles nanométriques.

La taille des grains de ZnO non dopé est de l'ordre de 50nm, alors que celle de ZnO co-dopé (1%Er, 3%Al) est plus fine et varie de 20nm à 40nm. Les grains sont regroupés par amas sous forme de grappes. Nous observons une légère diminution de la taille des grains pour des concentrations des dopants de (2%Er, 3%Al), mais lorsqu'on atteint (3%Er, 3%Al) la taille des grains redevient similaire à celle de ZnO pur.

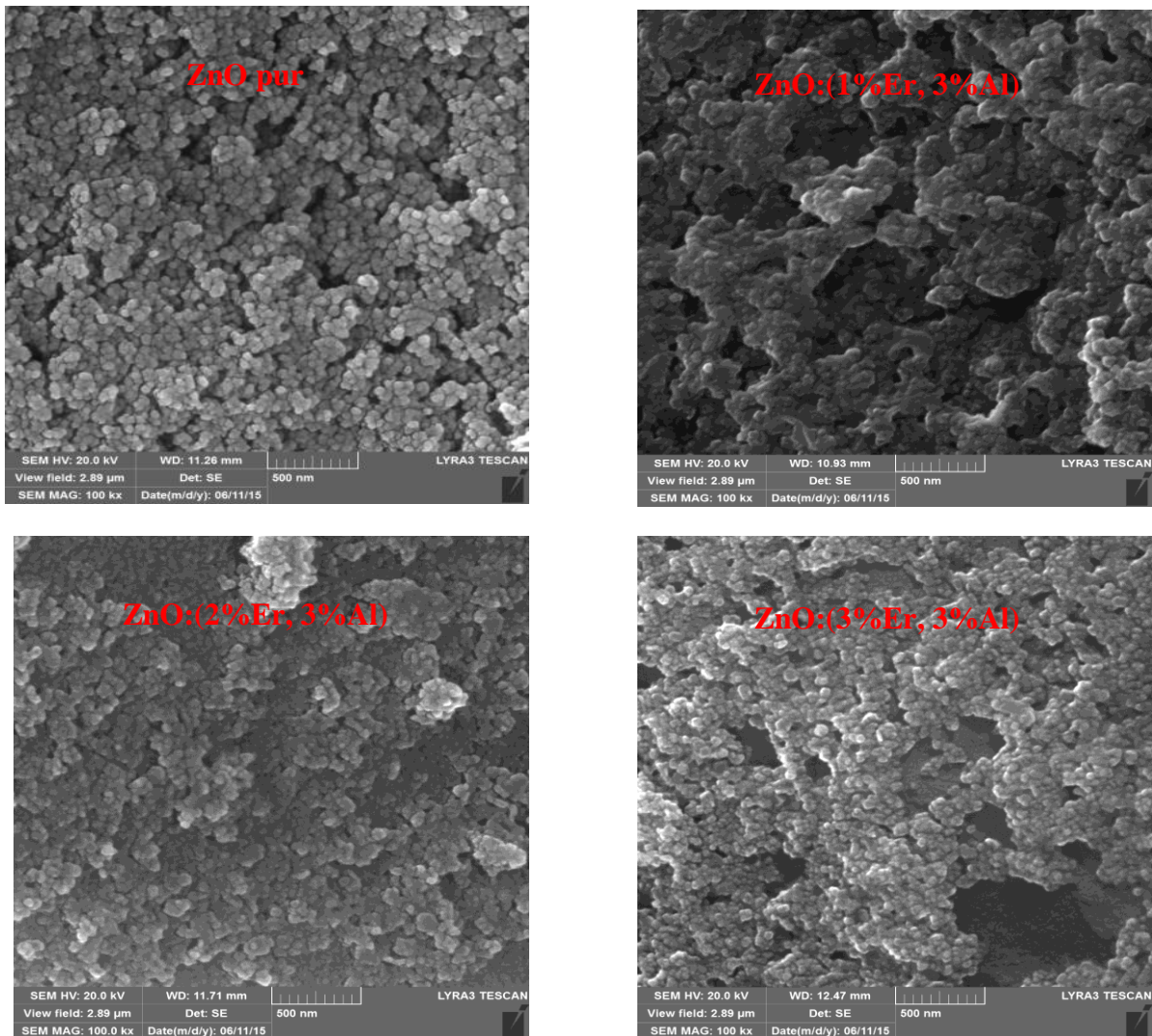
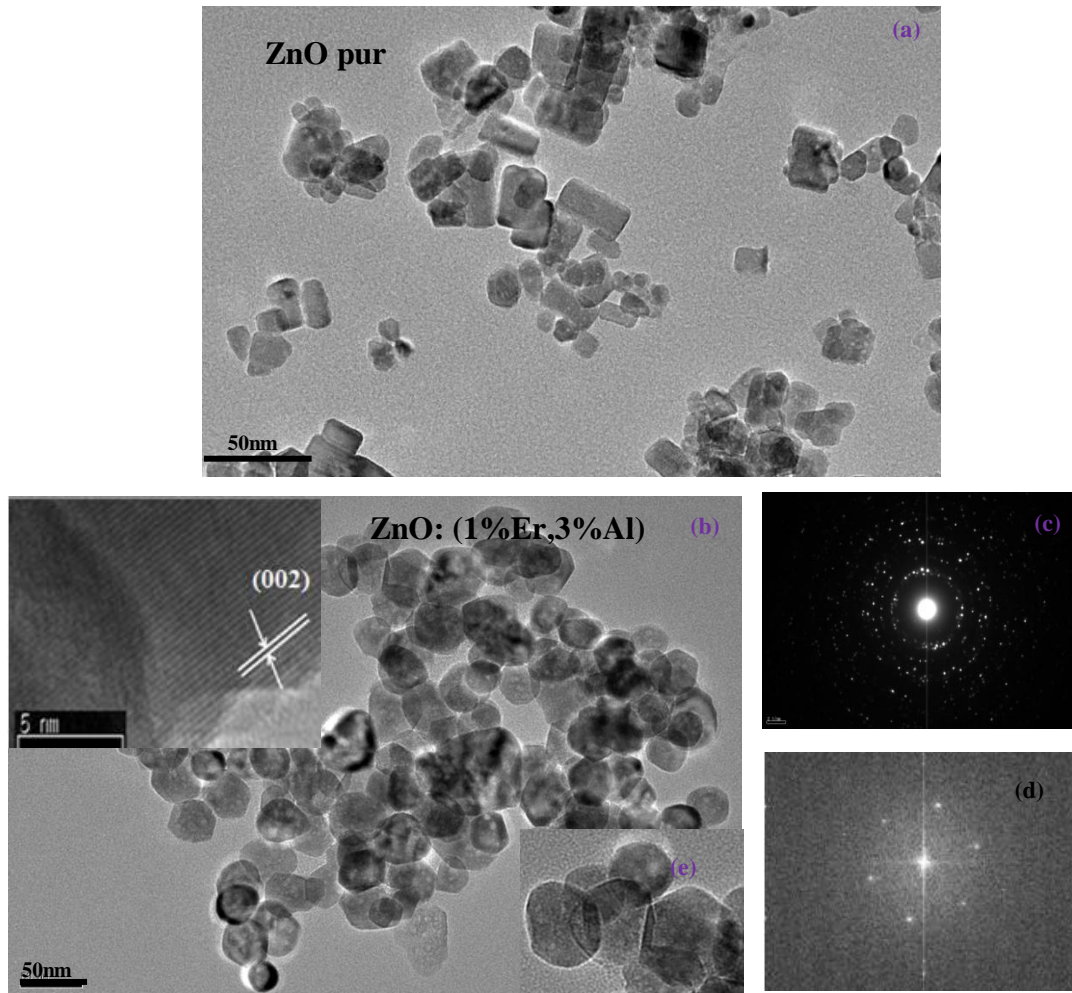


Figure III.9. Image de microscopie électronique à balayage MEB des poudres de ZnO non dopé et co-dopé (Al,Er).

La forme sphérique des grains et la distribution de leurs tailles pour ZnO co-dopé (Er,Al) a été trouvée par les auteurs [1,5]. La forme des grains obtenue pour ZnO dopé, élaboré sous différentes conditions est controversée. Certains auteurs [2,10] ont obtenu des grains de formes de fleurs, de tige, de flocons de particules pour le dopage de ZnO à l'Al. Pour ZnO dopé Er, des auteurs [7,8,12,13,14] ont obtenu sous grains ayant la forme de nanotubes, de nanoplaques, et aussi sous forme des clusters [3].

III.3. Microscopie électronique à transmission M.E.T.

La cristallinité, la morphologie et la taille des nanoparticules de ZnO non dopées et co-dopées (Al,Er) ont été étudiées par microscopie électronique à transmission (MET), comme représenté sur la Figure III.10 (a,b,e,h).



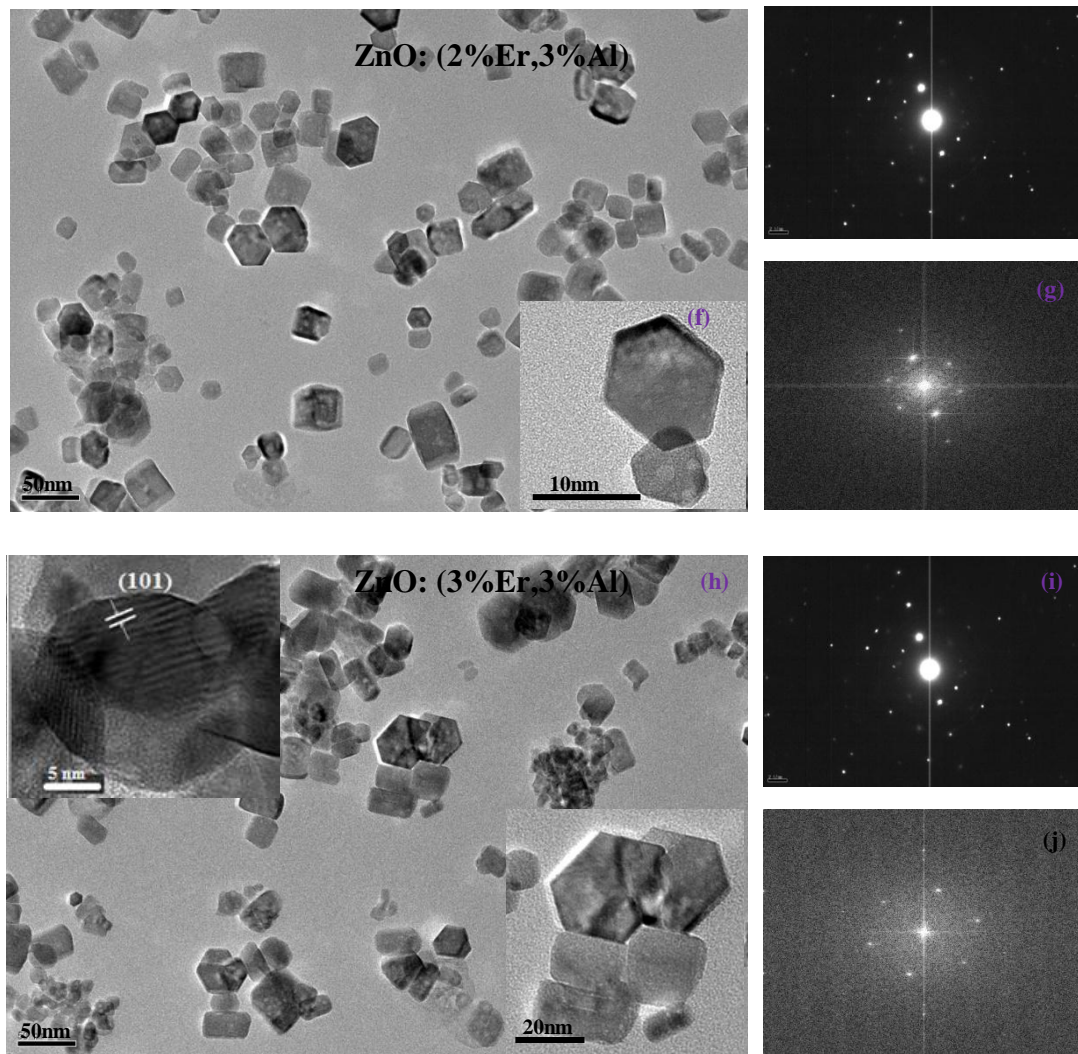


Figure III.10. Image de microscopie électronique à transmission MET des poudres de ZnO pur et co-dopé (Al,Er).

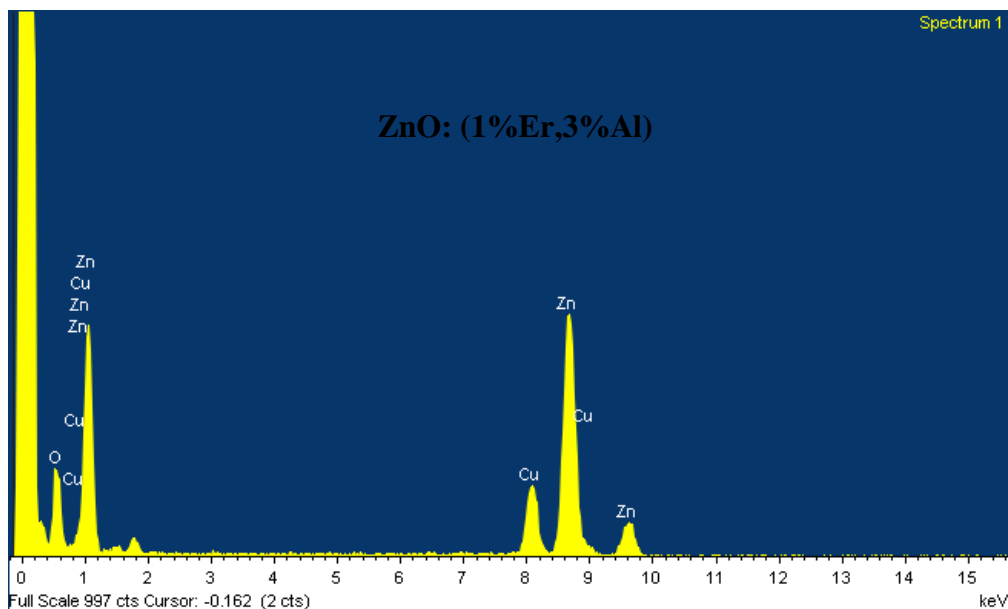
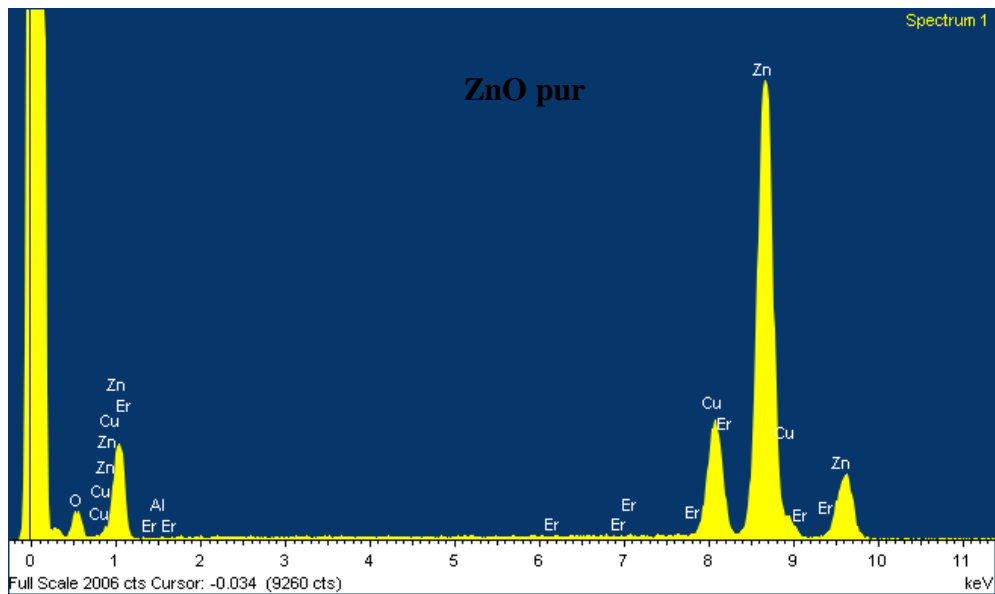
Nous observons sur ces derniers que les grains constituant la poudre de ZnO pur sont en majorité de forme de bandelettes de taille moyenne 33 nm et que les grains constituant la poudre de ZnO co-dopé (Er,Al) sont majoritairement de formes sphériques avec des facies hexagonales. La poudre co-dopée (1%, 2% et 3% Er, 3%Al) est plus fine en comparaison avec celle non dopée. Les clichés montrent que la taille des cristallites diminuées légèrement lorsque la concentration de Al augmente de 1% à 3%.

Le diamètre moyen des particules qui présentent une forme hexagonale, estimée à partir de la micrographie TEM en utilisant un logiciel standard (IMAGE J), se trouvent être 24 et 40 nm, respectivement en cohérence avec l'analyse XRD. L'images HRTEM (encadré dans la figure III.10 b, h), présente la valeur calculée des distances interartculaire d

correspond étroitement au plans (002) ($0,260^\circ$) et (101) ($0,281^\circ$) de ZnO de structure hexagonal [15].

La figure III.8 (c,f,i), de diffraction d'électrons de la zone sélectionnée (SAED) présentes pour les NPs de ZnO co-dopés (Al,Er), la nature cristalline et l'orientation préférentielle des motifs se retrouvent bien correspondre à la structure würtzite des résultats de la XRD. La transformation rapide de Fourier FFT, obtenue sur l'image de la figure III.10 (d,g,j) montre une structure hexagonale typique du type würtzite de ZnO [16,17].

Les spectres EDAX de la figure III.11, obtenus sous un faisceau d'électrons d'énergie 200 keV révèlent la présence des éléments Zn, O, Al, Er constituants le composé ZnO:(Er,Al) et de Cu provenant de la grille du support de l'échantillon.



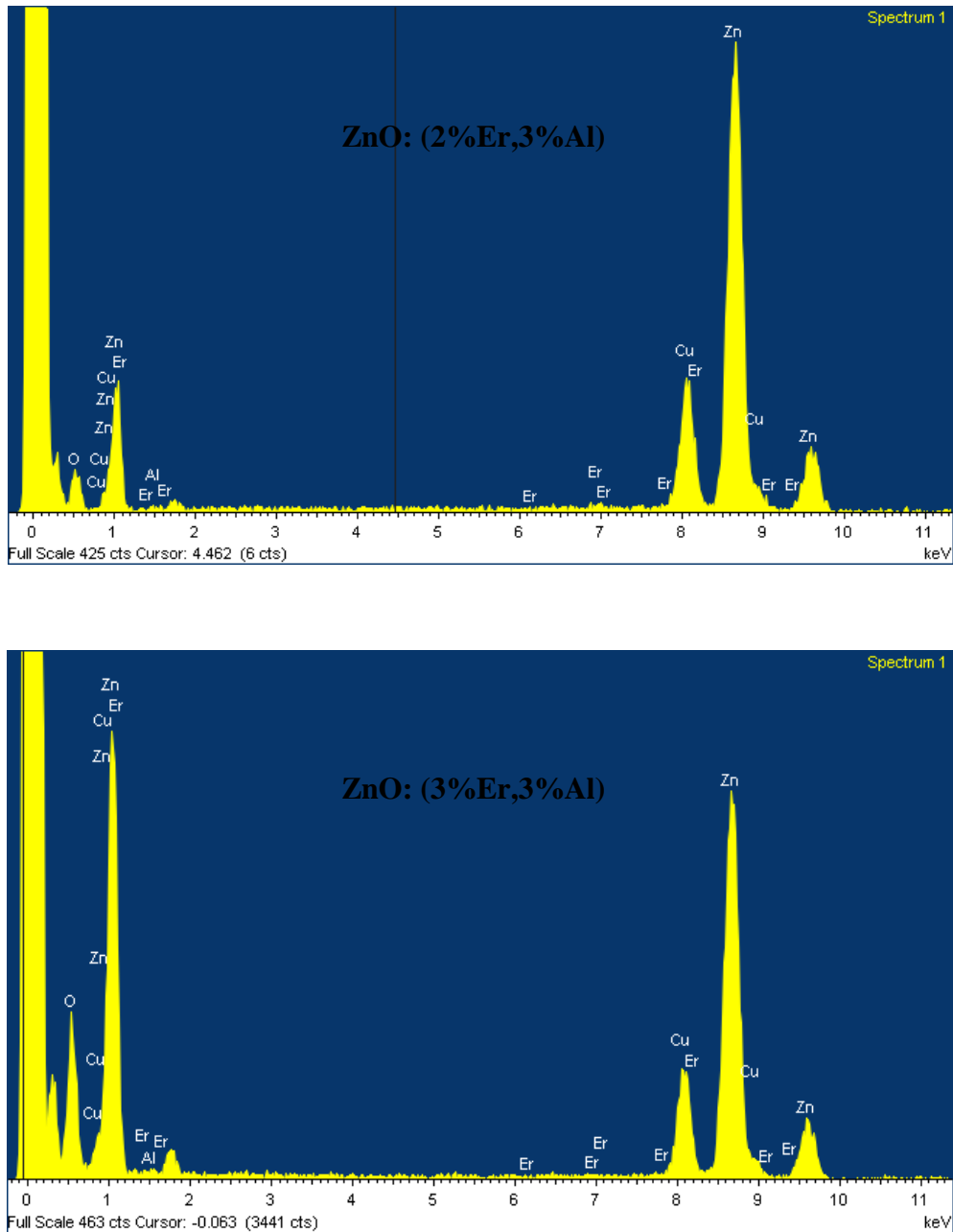


Figure III.11. Les spectres EDAX de nanoparticules de ZnO pur et co-dopé (Al,Er)

III.4. Spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre FTIR de la figure III.12, obtenu dans la gamme de 500 à 4000 cm^{-1} , montre des raies d'absorption situées à des nombres d'ondes correspondants à des modes de vibrations entre atomes constituant le composé. La courbe relative à la poudre de ZnO non dopé fait apparaître les pics aux nombres d'ondes: 622cm^{-1} attribuable au mode de vibration

de Zn-O [18,19], 860cm^{-1} qui pourrait être une raie d'absorption due à la formation de la coordination tétraédrique de Zn [20], 1076cm^{-1} qui serait attribuée à une vibration d'élongation C-O [20] ou à la liaison C=C en mode d'étirement [21], 1373cm^{-1} correspondante à la vibration d'élongation asymétrique C=O [20], 1608cm^{-1} correspondante à la liaison C=O en mode d'étirement [19,20], 2854cm^{-1} et 2916cm^{-1} correspondantes au mode de vibration de C-H [19,21] 3422cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation de la liaison -OH [18,22] ou qui peut aussi être considérée comme voisine de la bande d'absorption 3411cm^{-1} représentant le mode O-H [19].

Les spectres relevés sur les échantillons de ZnO co-dopé (Al,Er) à différentes concentrations d'Er, montrent la présence des mêmes pics à des valeurs voisines des mêmes nombres d'ondes que celles relevés sur ZnO non dopé et ne présente aucun pic apparent relatif à d'autres modes de vibration des éléments dopants ou à d'autres éléments.

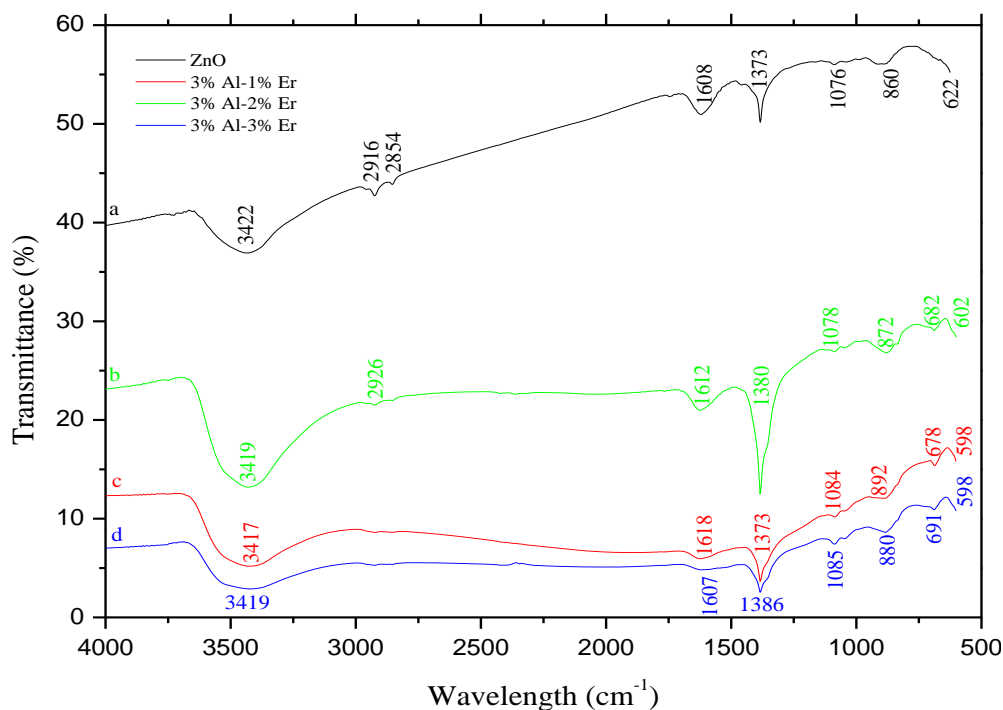


Figure III.12. Spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) des poudres de ZnO non dopé et co-dopé (Al,Er).

III.5. Spectres de Raman

La figure III.13 présente les spectres Raman de ZnO non dopé et co-dopé (Al,Er) sous une excitation de $\lambda_{\text{exc}}=632,8\text{nm}$ d'une source laser He-Ne.

Les spectres Raman pour les différents dopages (1-3%Er, 3%Al) des poudres de ZnO présentent les mêmes raies avec des intensités dépendantes du taux de dopage.

Les pics observés peuvent être liés aux modes de phonons optiques transversal et longitudinal de la structure cristalline de type würtzite de ZnO [23]. Cette structure appartient au groupe d'espace C_{6v}^4 . Les phonons optiques au point Γ de la zone de Brillouin appartiennent à cette représentation irréductible:

$$\Gamma_{\text{opt}} = 1A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2 \quad [24] \quad (\text{III.2})$$

où $A_1 + E_1 + 2E_2$ représente les modes Raman actifs, $2B_1$ les modes Raman non actifs et $A_1 + E_1$ les modes Raman actifs dans l'infrarouge. En outre, les modes A_1 et E_1 ont lieu dans les deux composantes longitudinales LO et transversales TO, E_2 peut être en mode bas et en mode haut.

Les spectres de nos poudres de ZnO:(Al,Er) font apparaître deux pics principaux aux nombres d'ondes 438cm^{-1} et 332cm^{-1} et des pics de faibles intensités aux nombres d'ondes 376cm^{-1} , 540cm^{-1} et 584cm^{-1} . La raie à 438cm^{-1} est attribuée au mode de vibration E_2 (haut) [8,25,26]; elle représente la bande caractéristique de la phase hexagonale de type würtzite [27]. La raie 332cm^{-1} est attribuable au mode de vibration $2E_2(\text{MO})$ [7,8], associée au processus Raman de second ordre incluant les phonons acoustiques. Sa présence prouve une bonne qualité cristalline des échantillons [28]. La raie à 376cm^{-1} est attribuée au mode de vibration $A_1(\text{TO})$ [7,8,26]. La raie à 540cm^{-1} correspond au mode vibrationnel Zn-O [29]. La raie située à 584cm^{-1} est attribuée au mode de vibration $A_1(\text{LO})$ [7,8,29]. Nous observons que l'introduction des dopants fait apparaître des pics d'autant plus larges que la concentration de Er augmente jusqu'à 3%. Ceci pourrait être dû à la substitution de Zn par Er et Al provoquant un désordre de composition dans la structure.

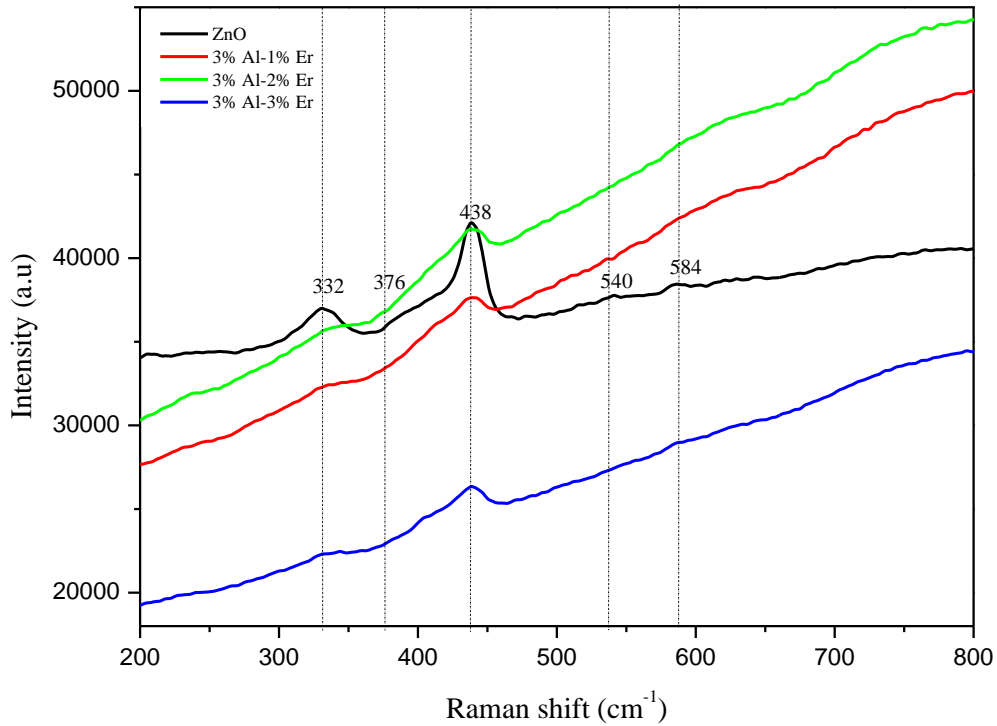


Figure III.13. Spectres de Raman des poudres de ZnO non dopé et co-dopé (Al,Er).

III.6. Transmission optique

Dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct comme le ZnO, le coefficient d'absorption α s'exprime en fonction du gap E_g selon l'équation de chapitre II.8

La valeur du gap optique E_g est déduite de la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ par le prolongement de la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses (figure III.14).

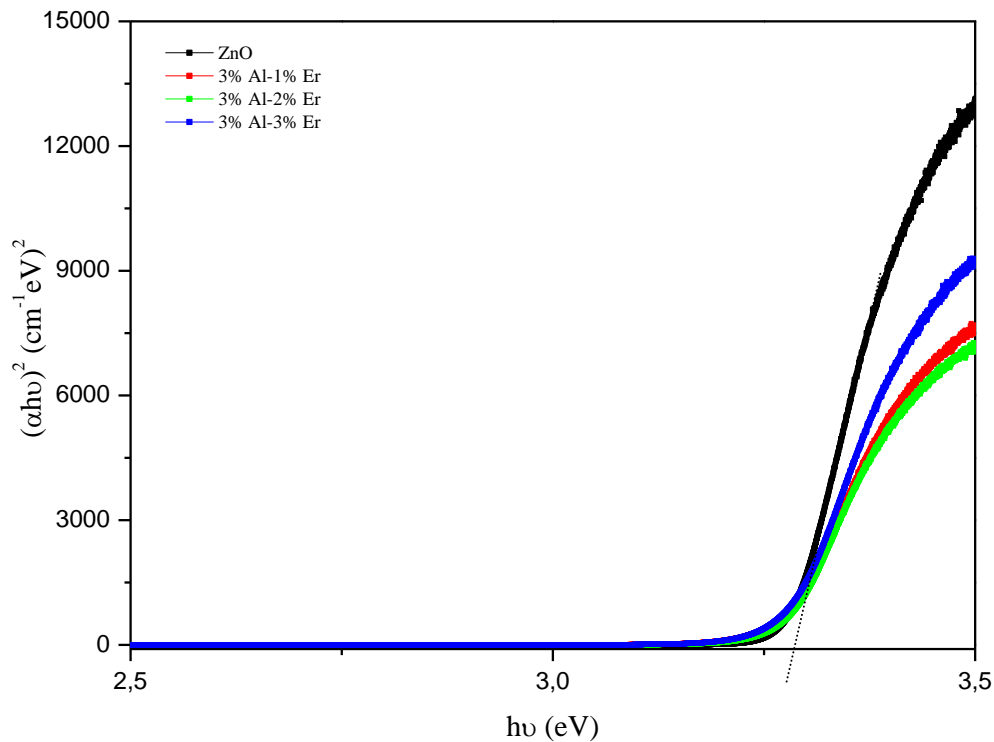


Figure III.14. Courbes de $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ des poudres de ZnO non dopé et co-dopé (Al,Er).

Les valeurs calculées de la largeur de la bande interdite E_g des poudres de ZnO non dopées et co-dopées (1-3%Er, 3%Al) diminuent de 3.26eV à 3.25eV (tableau III.6, figure III.15). Cette diminution de la largeur de la bande interdite E_g en fonction de la concentration des dopants Er et Al a été trouvée par d'autres auteurs pour ZnO dopé Al [9,2] et pour ZnO dopé Er [8]. Les spectres Raman ont montré une bonne qualité cristalline des poudres, mais la substitution de Zn par Al et Er provoque un certain désordre de composition dans la structure de ZnO qui serait la cause de cette légère diminution de E_g .

Tableau III.6. Les valeurs calculées de la largeur de la bande interdite E_g des poudres de ZnO non dopées et co-dopées (Al,Er).

Sample	ZnO	ZnO: (3% Al,1%Er)	ZnO: (3% Al,2%Er)	ZnO: (3% Al,3%Er)
E_g (eV)	3.2641	3.2573	3.2531	3.2512

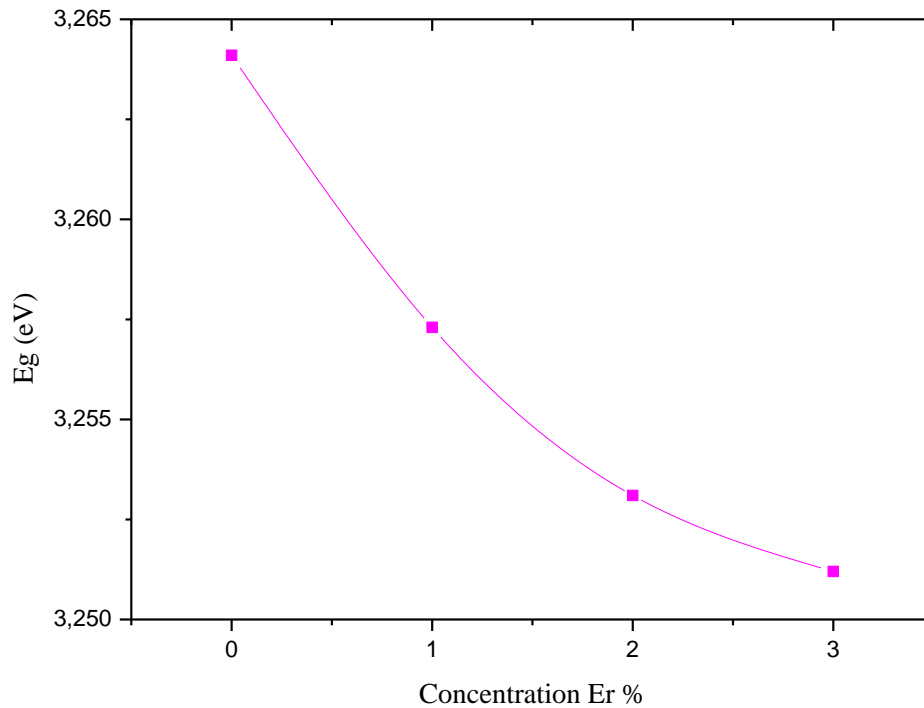


Figure III.15. La variation de la largeur de la bande interdite E_g des poudres de ZnO non dopées et co-dopées (1-3%Er,3%Al).

III.7. Les mesures magnétiques

La figure III.16 montre la courbe de magnétisation de ZnO non dopé et co-dopé (Al,Er) mesurée à la température ambiante. Ces résultats montrent que pour les NPs de ZnO non-dopé, l'allure de la courbe est donnée la signification d'un comportement ferromagnétique très faible.

Y.Wang et al. expliquent que le ZnO est diamagnétique, l'origine de ce comportement à l'échelle nanométrique peut être généralement liée à des défauts [30]. De vastes recherches [31-33] ont indiqué que l'origine du magnétisme dans ZnO provient des défauts comme les lacunes de Zn et O (V_{Zn} , V_O), oxygène interstitiel (O_i) et zinc interstitiel (Zn_i). La courbe relative à la poudre de ZnO non-dopé est donc révélatrice de l'existence de la présence de ce type de défaut dans le réseau du matériau.

Nous notons que le manque d'oxygène présente un moment magnétique local [32,33]. Par conséquent, il a été signalé que le ferromagnétisme peut apparaître dans des films minces de ZnO non dopé lorsque des postes vacants Zn sont introduits [34].

L'aimantation de films très minces de ZnO a été jugée beaucoup plus importante que celle des films plus épais, ce qui suggère que les sites doivent être situés principalement à la surface [34]. En outre, les postes vacants Zn préfèrent occuper les sites de surface, et l'énergie de formation de Zn inoccupation est plus élevée que celui des lacunes d'oxygène.

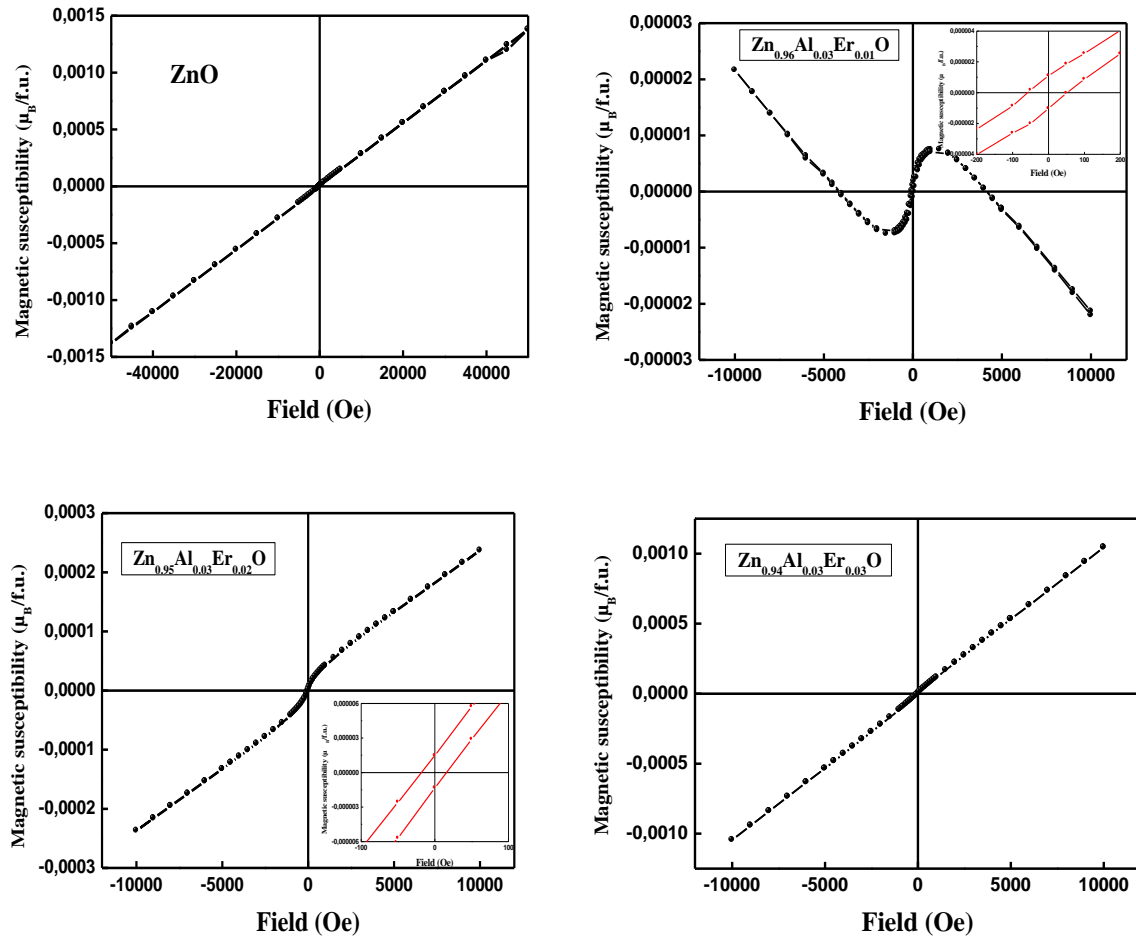


Figure III.16. M-H de la susceptibilité magnétique de ZnO pur et co-dopé (Al,Er) NPs.

Pour l'échantillon ZnO co-dopé (3%Al,1%Er), les données montrent l'existence de deux composants, l'un est diamagnétique et l'autre ferromagnétique. Après avoir enlevé la contribution diamagnétique, la courbe d'aimantation présente un comportement ferromagnétique avec une sensibilité à saturation de $3.32 \times 10^{-4} \mu\text{B} / \text{f.u.}$ et le champ coercitif de 53,51 Oe. Pour l'échantillon ZnO co-dopé (3%Al,2%Er), les données montrent l'existence de deux composants, l'une est paramagnétique et un autre est ferromagnétique avec le champ coercitif de 17,32 Oe et une susceptibilité de saturation de $6.67 \times 10^{-4} \mu\text{B} / \text{f.u.}$ (Tableau III.7).

Tableau III.7. les paramètres magnétiques de ZnO pur et co-dopé (Al,Er).

Sample Molecular Formula	Molecular weight	Mass (mg)	Mass susceptibility (cgs)	Mole Susceptibility	Effective moment μ_{eff} ($\mu_B/\text{f.u.}$)	Moment of Er ($\mu_B/\text{f.u.}$) Attributing paramagnetism only to Er	Saturation Magnetic Susceptibility ($\mu_B/\text{f.u.}$)
ZnO	81.3894	34.29	$+1.89 \times 10^{-6}$	1.53826×10^{-4}	0.60579	N/A	
Zn _{0.96} Al _{0.03} Er _{0.01} O	81.2558	24.83	$+7.07 \times 10^{-6}$	5.88883×10^{-4}	1.18529	6.843	3.32×10^{-4}
Zn _{0.95} Al _{0.03} Er _{0.02} O	82.2745	22.35	$+1.33 \times 10^{-6}$	1.09425×10^{-4}	0.51094	3.612	6.67×10^{-4}
Zn _{0.94} Al _{0.03} Er _{0.03} O	83.2932	38.18	-0.264×10^{-6}	-2.14515×10^{-5}	--	N/A	1.72×10^{-5}

Semblable à celle des métaux de transition des oxydes semi-conducteurs dopés, les éléments dopants, les défauts et la phase secondaire, on pense contribuer au ferromagnétisme dépendant des matériaux et des paramètres de fabrication [30]. Par conséquent, en couches minces de ZnO dopé Er, le ferromagnétisme a cru provenir à la fois l'origine et les défauts de substitution par le modèle BMP (bounded polaron magnétique) [36].

Le chevauchement de la BMP peut entraîner le ferromagnétisme, qui est formé par le couplage entre les porteurs localisés des défauts et des dopants magnétiques dans la même région. La théorie BMP est proposée pour expliquer le ferromagnétisme dans les couches minces de ZnO dopés Er [37,38]. Le BMP dans ZnO dopé Er est formé par l'interaction d'échange magnétique entre Zn ou les sites vacants d'O et des ions Er³⁺, ce qui conduit à l'alignement des spins Er³⁺.

D'autre part, l'augmentation de la saturation de susceptibilité magnétique ne peut être expliquée que par Er, puisque le moment magnétique de Er a diminué de 6,843 μ_B / f.u. À 3,612 μ_B / f.u. Pour 1% Er et 2% Er, respectivement (Tableau III.7). Ceci suggère que seulement la petite quantité de Er contribue au ferromagnétisme. En effet, l'origine du magnétisme à température ambiante peut être dérivée de la phase secondaire. En fait, Li et al. ont confirmé récemment par le premier principe de calculs, que le poste vacant de Al peut introduire le moment magnétique pour 3 μ_B en cristal Al₂O₃ et former un couplage ferromagnétique stable $V_{\text{Al}}-V_{\text{Al}}$ à la température ambiante [39].

L'augmentation de la teneur de Er à 3% conduire à l'apparition d'un comportement paramagnétique de nanoparticules. Par conséquent, la diminution de la constante de susceptibilité magnétique estimée à environ 1.72×10^{-5} μ_B / f.u. (Voir le tableau III.7) par

rapport aux autres échantillons dopés, pourrait être due à une plus grande fréquence de couplage antiferromagnétique ou d'une interaction de super échange entre les ions voisins aux courtes distances de séparation, ce qui est similaire aux couches semi-conductrices d'oxydes dopés tels que le ZnO dopé Cu et le ZnO dopées Er [40-43]. Il a été constaté expérimentalement que les précipités et les paramètres d'ordre altèrent l'aimantation de saturation [42].

Pour une bonne étude des propriétés magnétiques des nanoparticules de ZnO dopé (3%Al,2%Er), la dépendance de la température du moment magnétique a été estimée à un champ magnétique constant de 100 Oe.

Le comportement de la courbe représentée sur la figure III.17 est un type paramagnétique de Curie, qui est un type de magnétisme résultant de la présence d'atomes avec des électrons non appariés. Le type Curie paramagnétisme a une dépendance à la température particulière:

$$\chi_m(T) = C_m/T \quad (\text{III.3})$$

Où, χ_m est la susceptibilité molaire (emu / masse / masse moléculaire / champ); C_m est la constante molaire de Curie (emu K / mole).

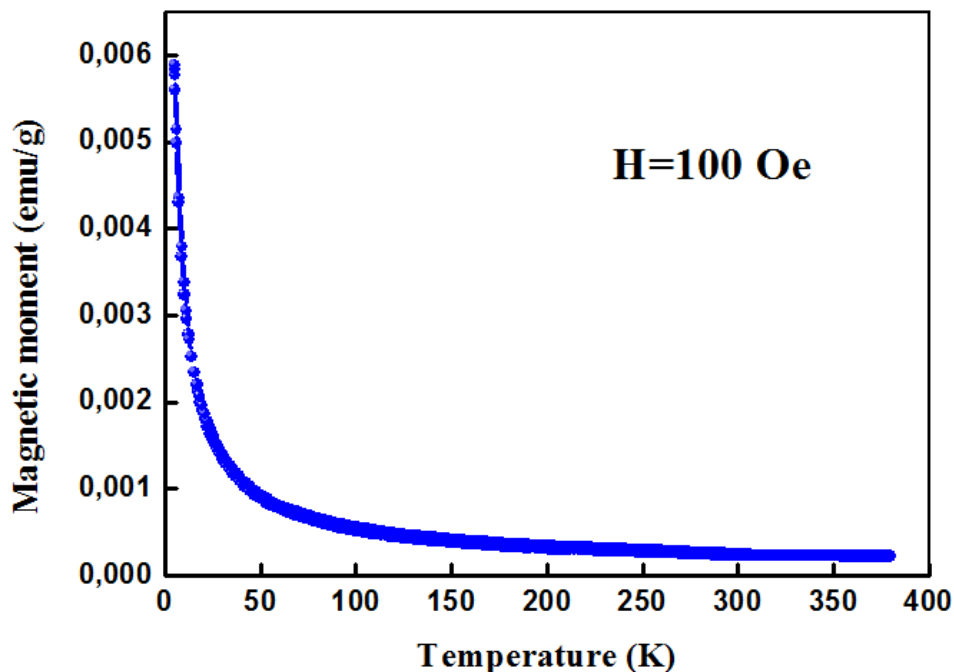


Figure III.17. Magnétisation (moment magnétique par unité de masse) pour ZnO co-dopé (3%Al,2%Er) NPs.

Le tracé de l'inverse de la susceptibilité magnétique par rapport à la température est très utile pour caractériser de Curie paramagnétisme (Figure III.18).

La courbe est munie d'une relation linéaire de Curie-Weiss pour la région à haute température. La pente de la courbe est de $1/C_m$ et la constante de Curie est donnée comme suit:

$$C_m = b P_{\text{eff}}^2 N \quad (\text{III.4})$$

Où P_{eff} est connu comme étant le moment magnétique effectif, b est la constante universelle et N est la concentration d'atomes magnétiques à ce moment-là.

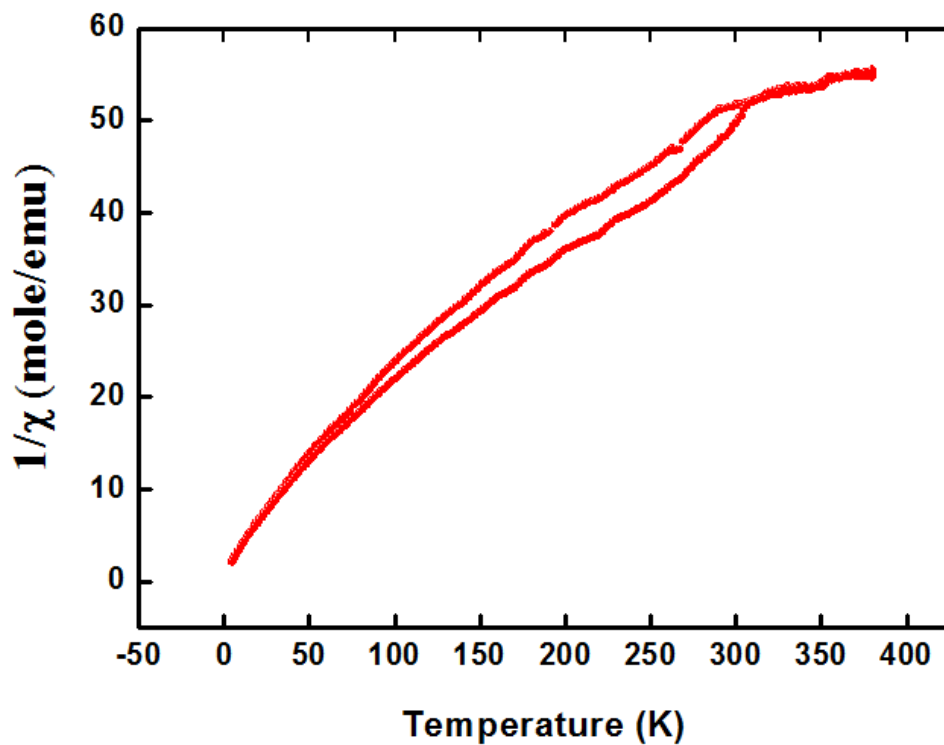


Figure III.18. Inverse de susceptibilité en fonction de la température pour l'échantillon ZnO co-dopé (3% Al, 2% Er).

Les valeurs calculées sont énumérées dans le tableau III.7. L'extrapolation des données de l'inverse de susceptibilité dans la région à haute température a donné des températures négatives Curie-Weiss de -73,46 K.

La valeur négative de la température indique les interactions antiferromagnétiques entre ions dopants. Ces interactions antiferromagnétiques ont également été signalés auparavant par plusieurs chercheurs dans les systèmes de ZnO Co et Mn dopées [44].

Le moment magnétique effectif calculé de co-dopé ZnO NPs sont indiqué dans le tableau III.7. Les résultats montrent que le moment magnétique d'Er est inférieur indiquant que tous les atomes Er contribuent au comportement ferromagnétique.

III.8. DFT

III.8.1. Les premiers de calculs

III.8.1.1 Méthodologie

Les énergies totales et les structures électroniques de systèmes de ZnO dopés Er et Al ont été calculées par le code Vienne Ab-initio Simulation Package (VASP) en utilisant l'approximation du gradient généralisé de Perdew et Wang [45-47] et la méthode projet augmentée del'onde (PAW) [48]. Une énergie de coupure de 500eV et k-maille de $3 \times 3 \times 2$ ont été utilisés pour les relaxations des super cellules avec 108 atomes. Les critères pour le calcul auto-cohérent des énergies et des forces sont inférieurs à 0.01meV et 0,01eV/Å, respectivement.

Les paramètres de réseau optimisés de ZnO würtzite sont $a = 0,3241$ nm et $c = 0,5199$ nm, qui sont bien compatibles avec les valeurs expérimentales ($a = 0,325$ nm et $c = 0.521$ nm) [49], et d'autres calculs théoriques [50]. Le co-dopages Er et Al ont été simulés en remplaçant quatre atomes de Zn dans la supercellule avec cinq configurations différentes. La concentration de dopants est 3.704%. La concentration de dopants est difficile à réduire à près de la valeur expérimentale en raison d'énormes calculs consommer. Le ferromagnétique (FM) et antiferromagnétiques (AFM) des systèmes dopés sont simulés en modifiant le moment magnétique de l'Er. La méthode GGA + U [49] a été utilisée pour décrire d'échange et le potentiel de corrélation. L'interaction de Coulomb sur le site $U_{\text{eff}} = 5.5$ eV et 5.0 eV est utilisé pour décrire les effets de corrélation localisée f orbitale de Er et orbitale d de Zn.

III.8.1.2 Formation de l'énergie et de la phase de stabilité

L'énergie de formation de ZnO co-dopé Er et Al est évaluée via la définition ci-dessous,

$$E^f = \frac{1}{N} \left\{ E_{\text{ZnO}}^{\text{doped}} - E_{\text{ZnO}}^{\text{undoped}} \right\} + \left[N E_{\text{Zn}} - N_{\text{Er}} E_{\text{Er}} - N_{\text{Al}} E_{\text{Al}} \right] \quad (\text{III.5})$$

Où E_X est l'énergie totale du système de X sous les états fondamentaux. Le N, N_{Er} et N_{Al} sont les nombres de Zn et dopants Er et atomes d'Al, respectivement. La commande magnétique de systèmes dopés peut être évaluée en comparant les énergies de formation de configurations FM et AFM.

Cinq configurations différentes de systèmes ZnO co-dopés Er et Al avec des distances différentes entre Er et Al sont considérées comme montré dans notre étude précédente [50]. La distance entre Er et Al varie de 3,2 à 9,2 Å dans ces cellules simulées.

Le tableau III.8 présente les énergies de formation de système de ZnO co-dopé d'Er et Al avec des différentes configurations pour «a» à «e».

Tableau III.8. Les énergies de formation (eV) de systèmes ZnO co-dopés (Al,Er) et Er dopé avec différentes configurations «a» à «e».

Doped systems	AFM		FM	
	ErAl	Er	ErAl	Er
<i>A</i>	-2.5306	-3.170	-2.5305	-3.170
<i>b</i>	-2.5738	--	-2.5740	--
<i>c</i>	-2.6526	-3.266	-2.6527	-3.266
<i>d</i>	-2.6644	-3.388	-2.6643	-3.388
<i>e</i>	-2.7004	-3.379	-2.7004	-3.378

Toutes les configurations de ZnO co-dopées montrent des énergies de formations négatives indiquant que ZnO dopé en l'Er et Al peuvent être thermodynamiquement. Les ordres magnétiques AFM et FM possèdent presque les mêmes énergies de formation indiquant des stabilités similaires.

Par conséquent, les moments magnétiques totales de ces systèmes dopés sont presque zéro. Pour les systèmes dopés Er, quatre configurations différentes sont considérées (a est équivalente à la configuration b). Le système Er-d est la configuration la plus stable parmi les systèmes étudiés. Son moment magnétique est de 0,034 μB / cellule et, par conséquent, il présente une faible propriété FM.

Cependant, il y a quelques divergences avec nos résultats expérimentaux, qui peuvent être causés par l'influence des défauts et les ségrégations de l'élément Er et / ou la phase secondaire. Afin d'étudier l'influence des dopants sur les structures électroniques et les propriétés magnétiques, les structures de bande les plus stables pour les systèmes de ZnO co-dopées Er et Al et dopées Er sont évaluées et représentées sur la Figure III.19.

Ces deux systèmes dopés montrent la structure de bande similaire, sauf les différents intervalles de bande. L'Al tire environ 0,6 eV pour rapproche de la bande de conduction de la bande de valence comparant le système uniquement dopée Er. En outre, les systèmes co-dopés Er et Al n'ont presque pas de polarisation de spin, c'est-à-dire Le spin en haut et spin en bas de bande chevauche bien. Il ya une petite différence entre spin en haut et spin en bas de bande, qui causent de petits moments magnétiques.

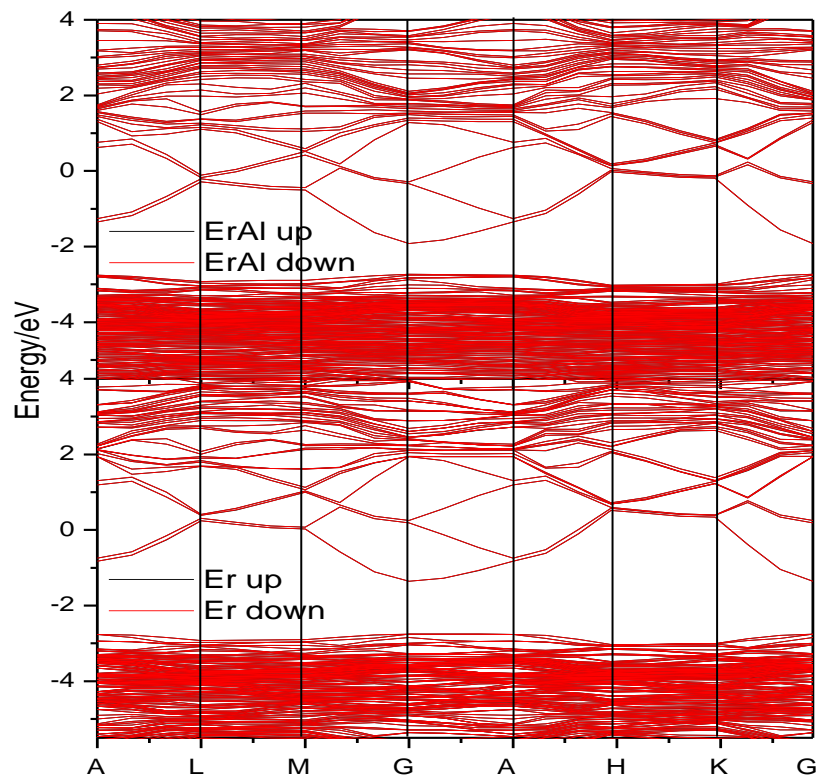


Figure III.19. Les structures de bandes électroniques les plus stable de systèmes de ZnO co-dopé (Al,Er), et ZnO dopé Er.

III.9. L'activité photocatalytique

Afin d'évaluer l'activité photocatalytique de NPs de ZnO non dopés et co-dopés (Al,Er), nous avons utilisé la Rhodamine Bleu (RhB) comme cible sous une irradiation d'une lampe à arc de 450W de Xe (Oriol, USA) dans un réacteur cylindrique en verre pyrex.

Les spectres d'absorption de RhB en présence de ZnO non dopé et co-dopé (Al,Er) (figure III.20), ont été relevés dans le domaine du visible pour différentes durées d'exposition. Ces spectres montrent que l'absorption maximale se situe à 554nm pour tous les cas.

Cette bande d'absorption à 554nm est utilisée pour évaluer la photodégradation de RhB en fonction du temps d'exposition.

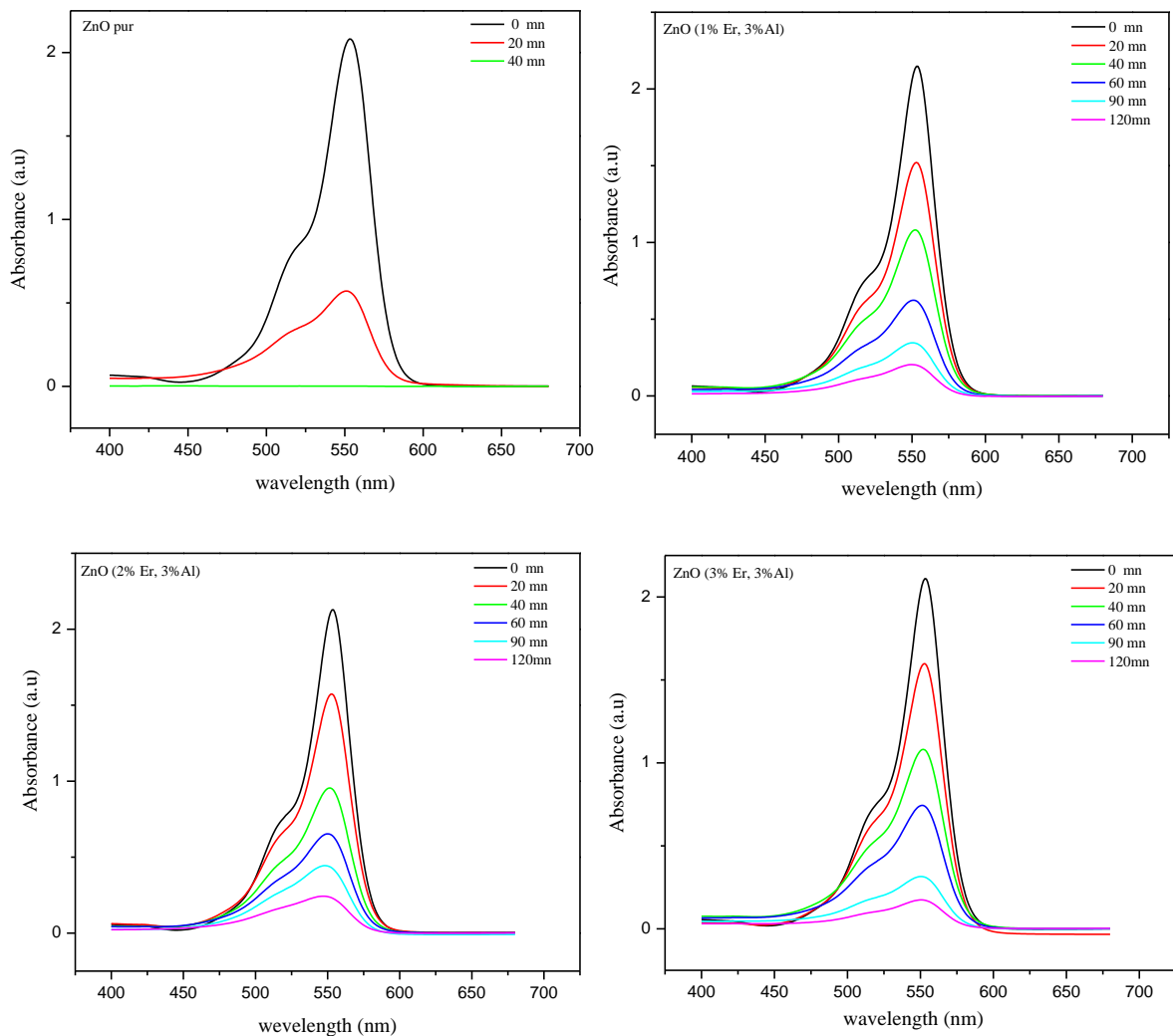


Figure III.20. Les spectres d'absorption de RhB avant et après irradiation en présence de ZnO non dopée et co-dopée (1-3%Er, 3%Al) en fonction de l'irradiation de la lumière d'une lampe pour différentes durées d'exposition.

L'effet de la photodégradation de RhB en présence de NPs de ZnO non dopé et co-dopé (Er,Al) sous une irradiation à la longueur d'onde d'absorption caractéristique de 554 nm, est montré par les courbes de la figure III.21 qui présentent les variations du rapport A_t/A_0 , où A_0 est l'absorbance initiale de RhB et A_t est son absorbance au temps t. Nous enregistrons une dégradation remarquable de RhB en fonction du temps aboutissant à une décoloration acceptable.

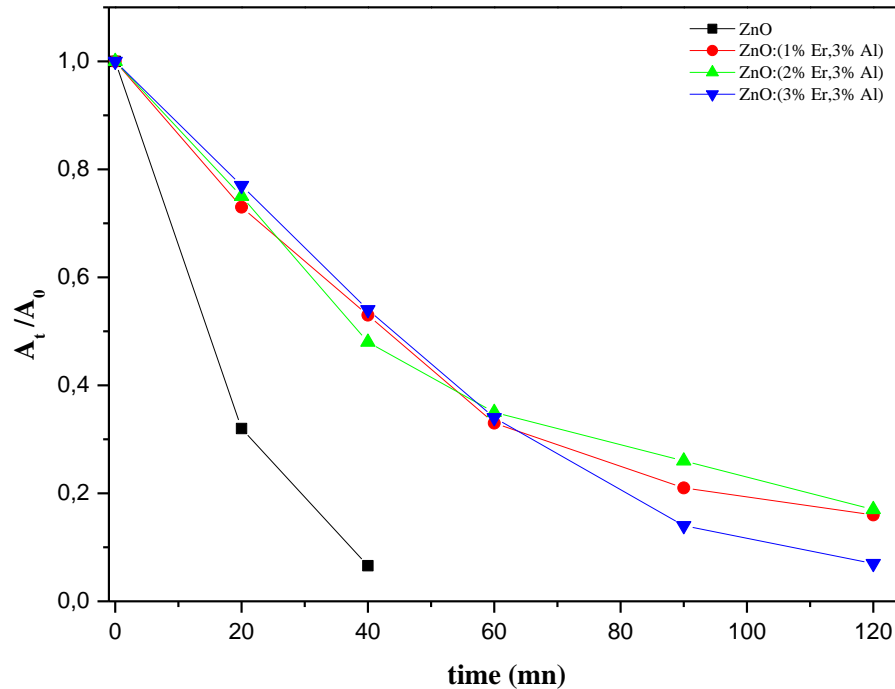


Figure III.21. L'activité photocatalytique relative des NPs de ZnO non dopé et co-dopé (Er,Al).

Le taux de dégradation est calculé en utilisant la formule suivante [51]:

$$\text{Taux de dégradation} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (\text{III.6})$$

La figure III.22 présente l'évolution du taux de dégradation de RhB sous l'irradiation à 554nm en présence de NPs de ZnO pur et co-dopé pour différentes durées d'exposition.

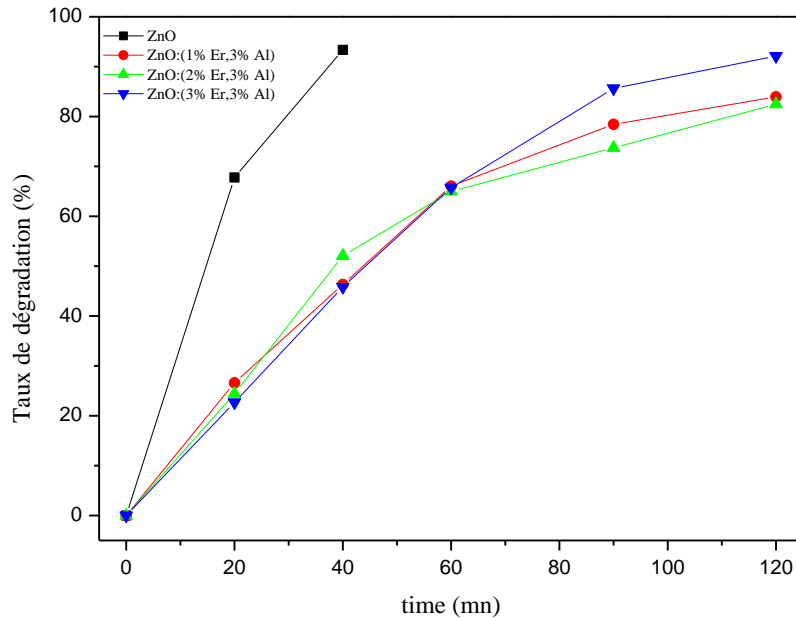


Figure III.22. Le taux de dégradation de RhB sous l’irradiation à 554nm en présence de NPs de ZnO pur et co-dopé pour différentes durées d’exposition.

La constante de vitesse photocatalytique (K) de RhB a été déterminée à partir de la pente de la courbe de $\ln(A_0/A_t)$ en fonction du temps (figure III.23) en utilisant l’équation suivante [51-53]:

$$\ln\left(\frac{A_0}{A_t}\right) = Kt \tag{III.7}$$

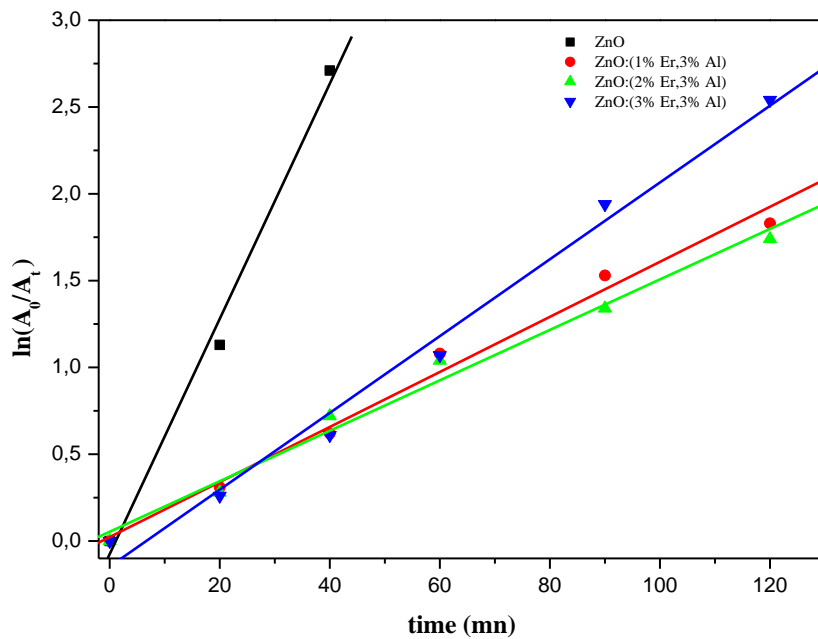


Figure III.23. L’étude cinétique de la dégradation photocatalytique de RhB sous irradiation de lumière d’une lampe dans la présence des NPs de ZnO non dopé et co-dopé (Al,Er).

L'activité photocatalytique de semi-conducteurs est basée sur la production de paires électron-trou (e^- , h^+). Elle dépend de deux processus:

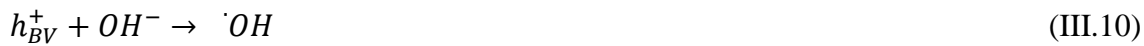
- ✓ La recombinaison et la capture des électrons et des trous photo-générés;
- ✓ La recombinaison des électrons et des trous capturés et transfert de charge à l'interface [54]



Les électrons photo-induits sont facilement piégés par des accepteurs électroniques comme O_2 adsorbé, afin de produire un radical anion super oxyde $\cdot O_2^-$



Les trous photo-induits sont facilement piégés par des espèces négatives OH^- pour favoriser la production d'espèces radicalaires hydroxyles $\cdot OH$



$\cdot OH$ est un oxydant fort pour la minéralisation partielle ou complète des produits chimiques organiques [55]. La figure III.24 résume les mécanismes de photodégradation de RhB par un semi-conducteur de gap E_g irradié par une lumière d'énergie $h\nu$.

Tenant compte des réactions de décomposition de RhB par les radicaux anion super oxyde $\cdot O_2^-$ et hydroxyle $\cdot OH$, il est nécessaire d'éviter les recombinaisons électrons-trous afin de préserver l'activité photocatalytique et l'efficacité de ce processus.

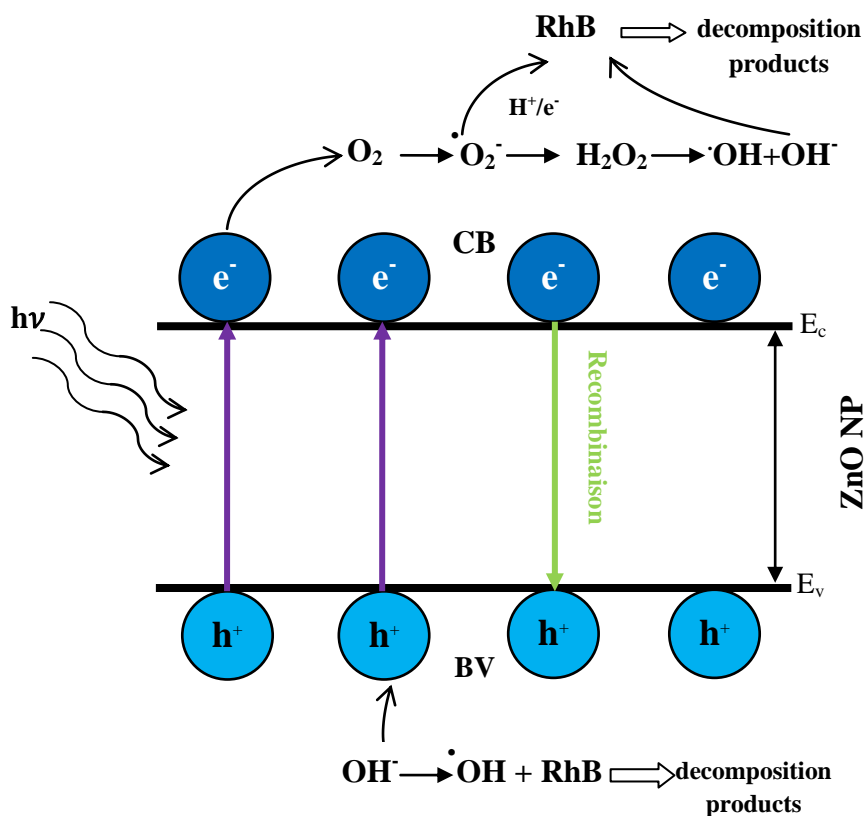


Figure III.24. Le mécanisme de la dégradation de RhB par des NPs de ZnO non dopé et co-dopé (Al,Er).

Nos résultats montrent que le taux de dégradation de RhB dépasse 90% en 40mn pour ZnO non-dopé et pour le co-dopage (Al,Er) le taux de dégradation atteint environ 90% pendant une durée plus longue de 120mn à l'irradiation de 554 nm.

D'autres chercheurs [55] ont effectué des essais de photodégradation de RhB en présence de ZnO. Le taux de dégradation sous une irradiation de 554nm, était de 50% en 60mn avec ZnO pur et de 30% en 20mn avec ZnO dopé 3%Mg. Qazi Inamur Rahman et al.[51] ont trouvé qu'il est possible d'atteindre un taux de photodégradation de RhB de 95% en présence de nanoparticules de ZnO par l'irradiation à la longueur d'onde de 554nm en une durée de 70mn par des tranches successives de 10mn. D'autres chercheurs [56] et [57] ont utilisé ZnO respectivement dopé à différentes concentrations (2-4-6)%Sr sous une irradiation à la longueur d'onde de 663nm pendant différentes durées et des nanocristaux de ZnO sous une irradiation à la longueur d'onde de 664nm, pour la photodégradation du bleu de méthylène MB. Dans les deux cas, un taux de 50% a été atteint.

Système N°2: Les poudres de ZnO non dopées et co-dopées (Er,Al)

III.1. Analyses par diffraction de RX

Les diagrammes de diffraction des rayons x obtenus sur les poudres non dopées et co-dopées (Er,Al) sont présentés dans la figure III.25 par respectivement les spectres a et b.

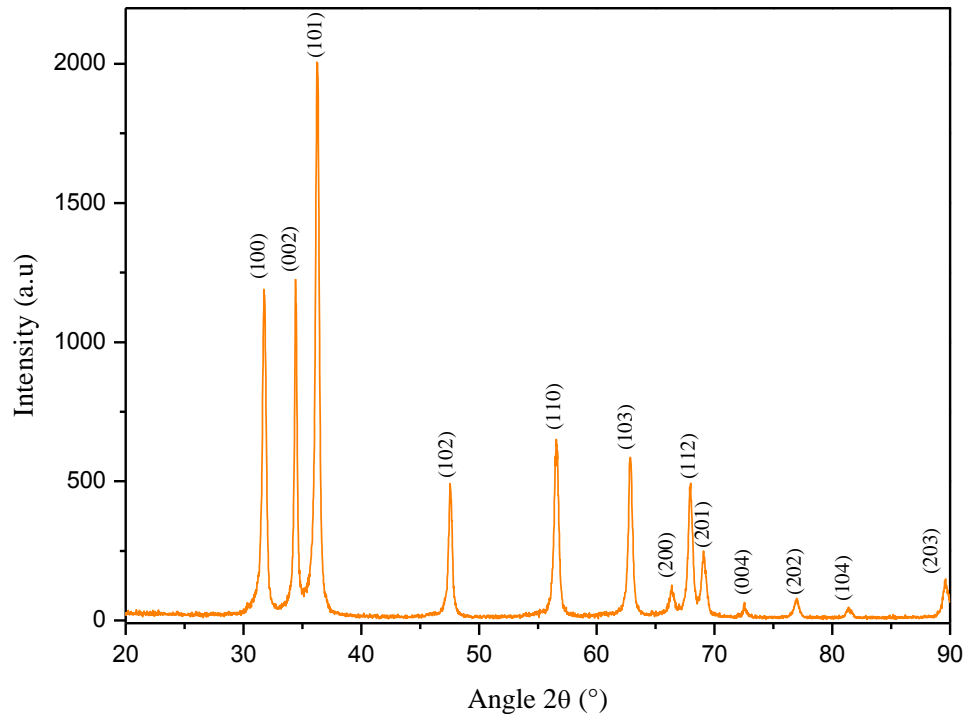


Figure III.25 (a). Spectre de diffraction de rayons X de poudre de ZnO non dopé

Selon la carte de données JCPD N°36-1451, les raies constituant ces spectres sont bien caractéristiques de ZnO cristallisant dans la structure de type wurtzite. Dans ces spectres, nous n'observons la présence d'aucune raie correspondante aux phases des éléments dopants, ce qui indique une dissolution complète de Al^{3+} et Er^{3+} au sein du réseau cristallin de ZnO en occupant les sites ioniques de Zn.

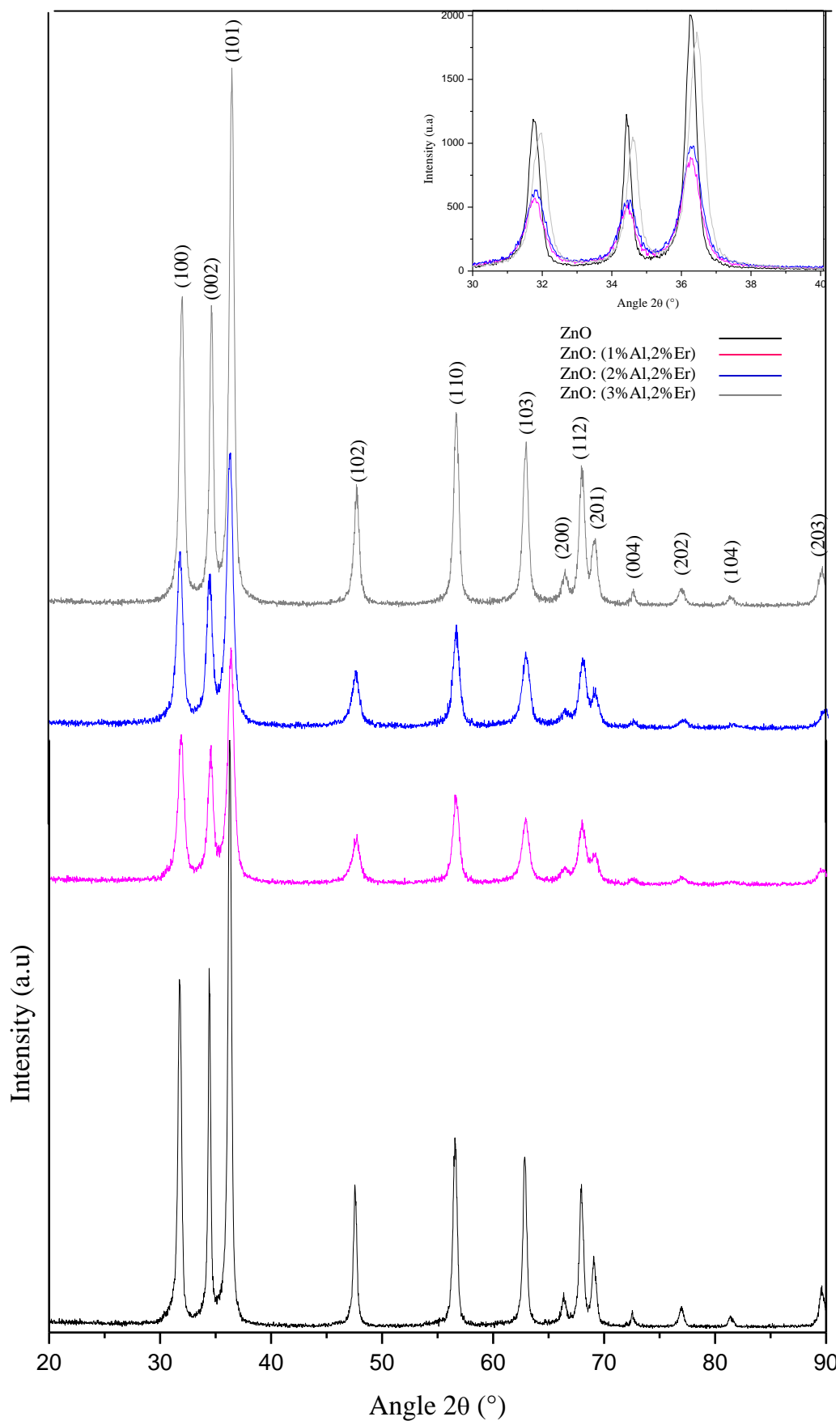


Figure III.25 (b). Spectre de diffraction de rayons X des poudre de ZnO co-dopé (Er,Al)

Les pics de diffraction de ZnO (Al,Er) co-dopé sont moins intenses que ceux pour ZnO pur et répartis sur un écart d'angle (FWHM) qui est de plus en plus large lorsque la concentration de Al augmente de 1% à 3%. Notons également que les spectres montrent que, pour tous les échantillons purs et co-dopés, la raie diffractée par les plans (101) est la plus intense et que le co-dopage fait diminuer l'ensemble des intensités de toutes les raies.

Ce résultat a été trouvé par d'autres auteurs [1] sur ZnO co-dopé (Al, Er), sur ZnO dopé Al [2] et sur ZnO dopé Er [3]. Cette diminution de l'intensité des raies diffractées et l'augmentation de leur largeur indique que le co-dopage de (Al, Er) défavorise l'état de cristallisation du matériau.

On observe également un léger décalage en position (2θ) des pics de diffraction de ZnO:(Er,Al) co-dopé par rapport à ZnO pur. Sachant que les rayons ioniques de Er^{3+} (0,89Å) et Al^{3+} (0,54Å) sont respectivement plus grand et plus petit que celui de Zn^{2+} (0,74Å), le déplacement observé des raies diffractées est attribué à l'incorporation des ions Er^{3+} et des ions Al^{3+} dans les sites du réseau de ZnO [4]. Ce déplacement des raies diffractées est observé sur des poudres et des couches minces de ZnO co-dopées (Al, Er) [1,5], dopées Al [2,6] et dopées Er [7,8].

Après l'affinement de Rietveld les spectres de rayons X sont présentés dans les figures III.26 (a, b).

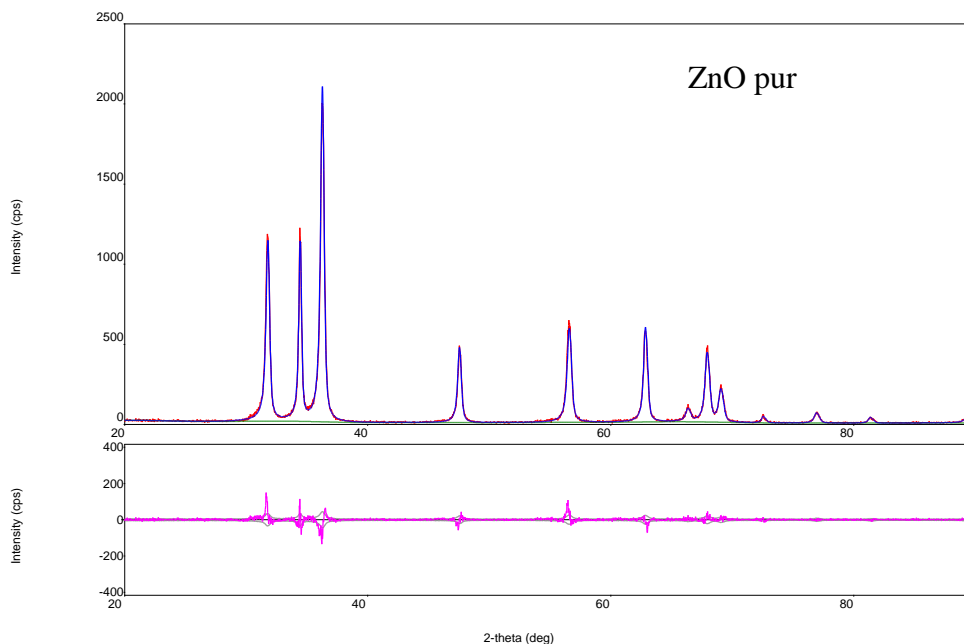


Figure III.26 (a): Analyse de Rietveld modèle raffiné de ZnO non dopé (ligne rouge: données mesurées; ligne bleue: données calculées; ligne rose: Les données résiduelles).

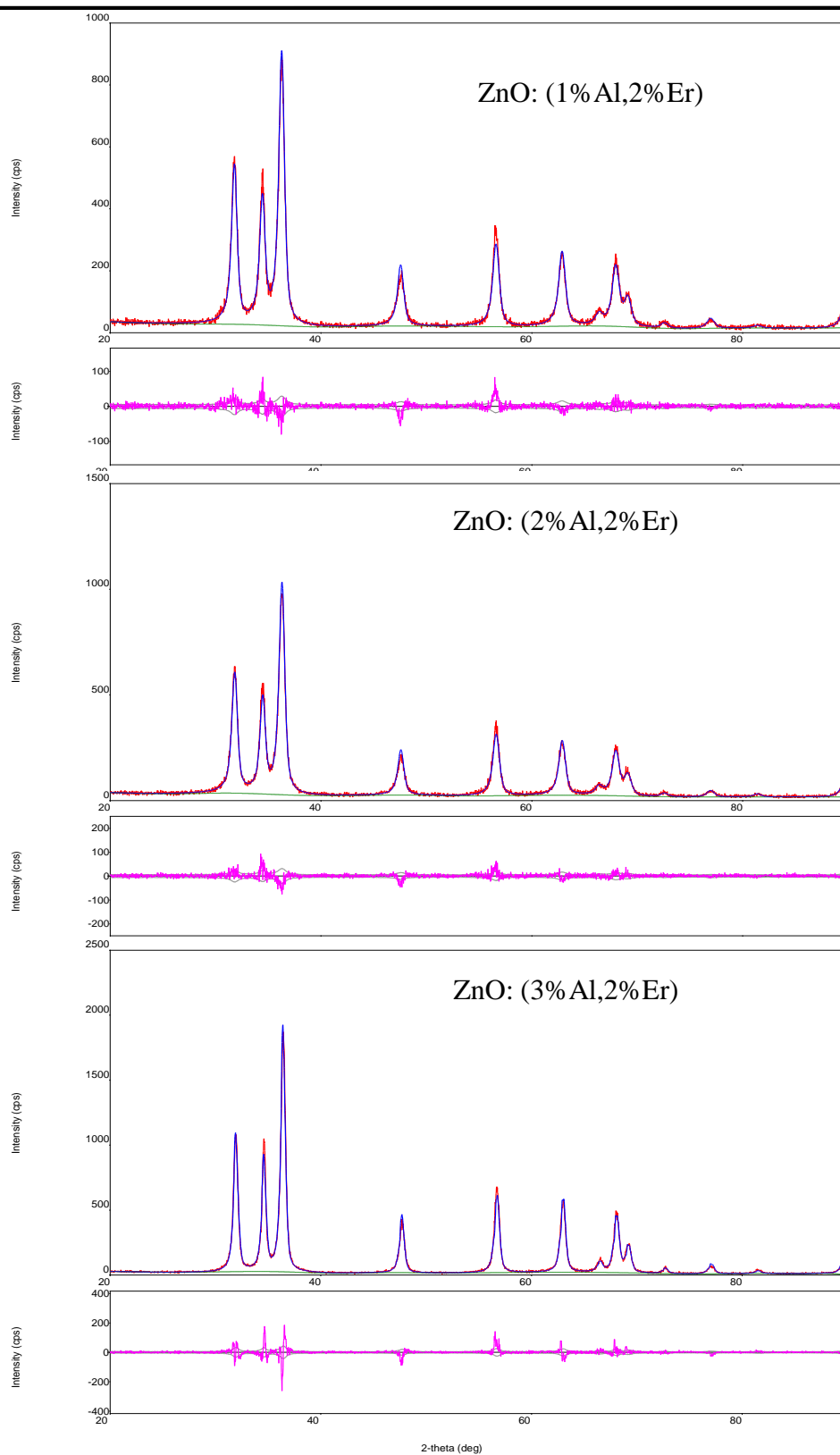


Figure III.26 (b): Analyse de Rietveld modèle raffiné de ZnO co-dopé (Er,Al) (ligne rouge: données mesurées; ligne bleue: données calculées; ligne rose: Les données résiduelles).

Les valeurs des paramètres du réseau a et c, déduites des spectres de rayons X, d'après l'affinement de Rietveld sont indiquées dans le tableau III.9.

Tableau III.9. affinement Rietveld des poudres de ZnO non dopé et co-dopé (1-3%Al,2%Er)

Sample	Crystallite Size C_S (nm)	Microstrain MS (%)	Lattice Parameters (Å)	Rwp(%)	Fit Parameters			
					Rp(%)	Re(%)	S	χ^2
ZnO	29	0.090	a= 3.2532(1) c= 5.2101(2)	12.11	8.58	12.20	0.99	0.99
ZnO: (2%Er,1%Al)	11	0.250	a= 3.2539(3) c= 5.2126(5)	12.00	8.87	12.57	0.95	0.91
ZnO: (2%Er,2%Al)	12	0.210	a= 3.2554(3) c= 5.2145(5)	11.45	8.52	11.89	0.96	0.93
ZnO: (2%Er,3%Al)	16	0.158	a= 3.2522(1) c= 5.2079(2)	12.57	9.48	10.89	1.15	1.33

Les ordres de grandeurs a et c sont caractéristiques de la structure würtzite de ZnO (figure III.27). Ces variations des paramètres du réseau sont dues à la substitution des ions Zn^{2+} par des ions Al^{3+} et Er^{3+} de rayon ionique plus grand. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par d'autres auteurs pour ZnO dopé Er [7,8].

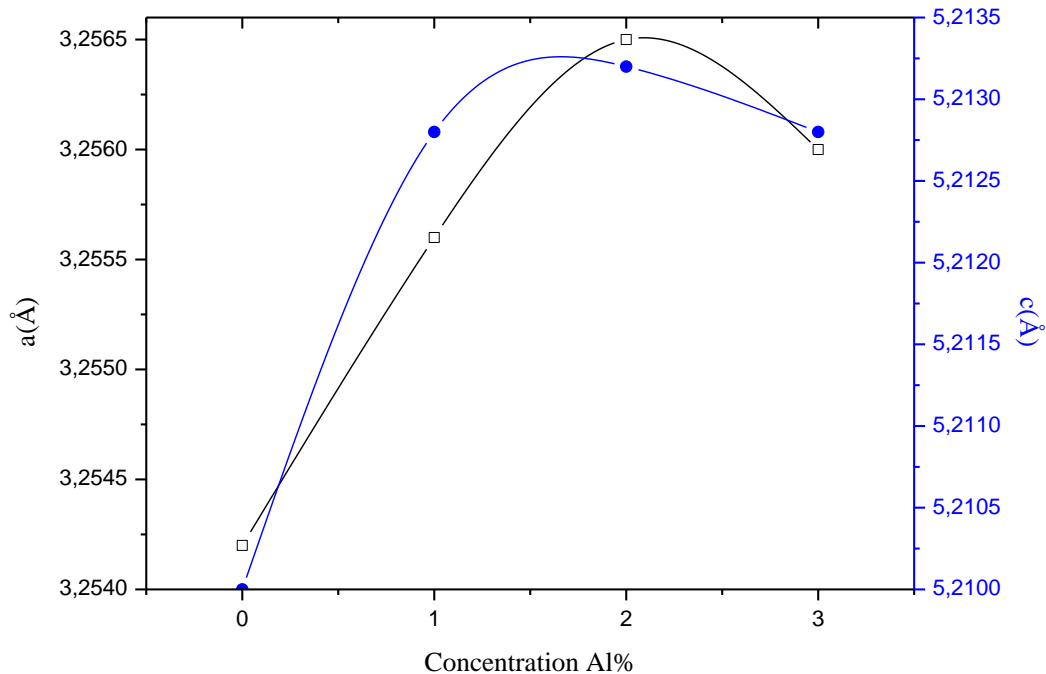


Figure III.27. Variation des paramètres de la maille des poudres de ZnO non dopé et ZnO co-dopé (1-3%Al,2%Er).

Nous avons déterminé la taille des grains de nos poudres en utilisant l'affinement Rietveld à partir des spectres de diffraction de rayons X.

Les résultats présentés dans le tableau III.9, montrent que la poudre de ZnO non dopé et co-dopé, est constituée de grains fins de taille inférieure à 30nm. On trouve qu'après co-dopage (Er,Al), la taille des grains passe de 29nm pour la poudre de ZnO non dopé à 11-16nm pour ZnO co-dopé (Er,Al) (figure III.28). Cette diminution de la taille des grains prouve également que le co-dopage (Er,Al) défavorise la croissance des cristallites de ZnO comme il a été montré par d'autres auteurs pour ZnO co-dopé (Al, Er) [58,59] et ZnO dopé Al [60]. D'autres auteurs ont trouvé que la taille des cristallites augmente légèrement en fonction du taux de dopage de Al [9,10] et du taux de dopage de Er [7,8].

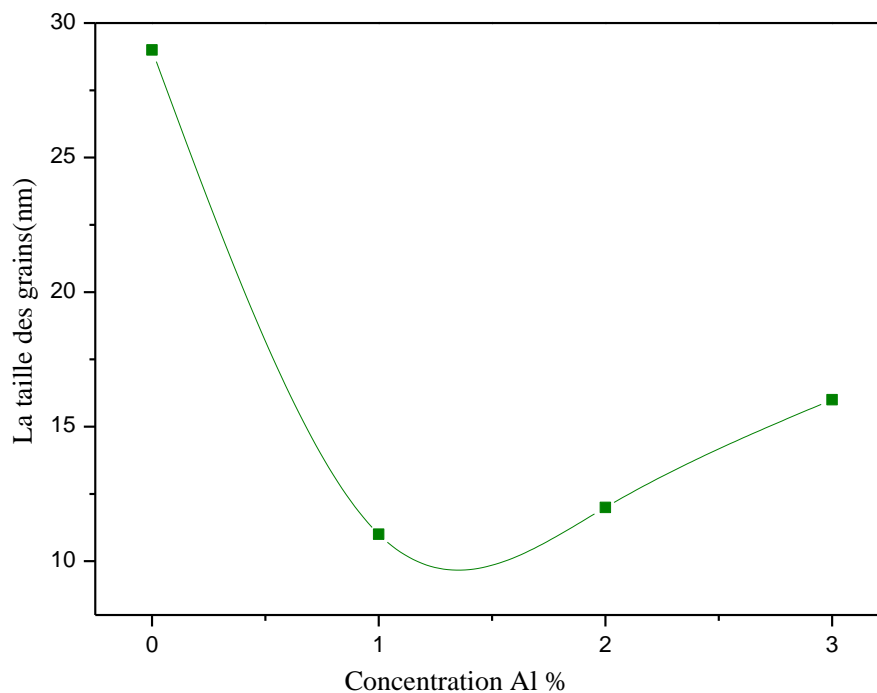


Figure III.28. Variation de la taille des grains des poudres de ZnO non dopé et ZnO: (Er,Al)

III.2. Microscopie électronique à transmission M.E.T.

Pour obtenir plus de détails sur les structures de ces matériaux, des analyses par microscopie électronique en transmission MET ont été effectués sur les poudres de ZnO pur et co-dopé (Er,Al). Les images obtenus sont montrés dans la figure III.29 Nous observons sur ces derniers que les grains constituant la poudre de ZnO pur sont en majorité de forme de

bandelettes de taille moyenne 33 nm et que les grains constituant la poudre de ZnO co-dopé (Er,Al) sont majoritairement de formes sphériques avec des facies hexagonales. La poudre co-dopée (1%, 2% et 3% Al, 2%Er) est plus fine en comparaison avec celle non dopée. Les clichés montrent que la taille des cristallites augmente légèrement lorsque la concentration de Al augmente de 1% à 3%.

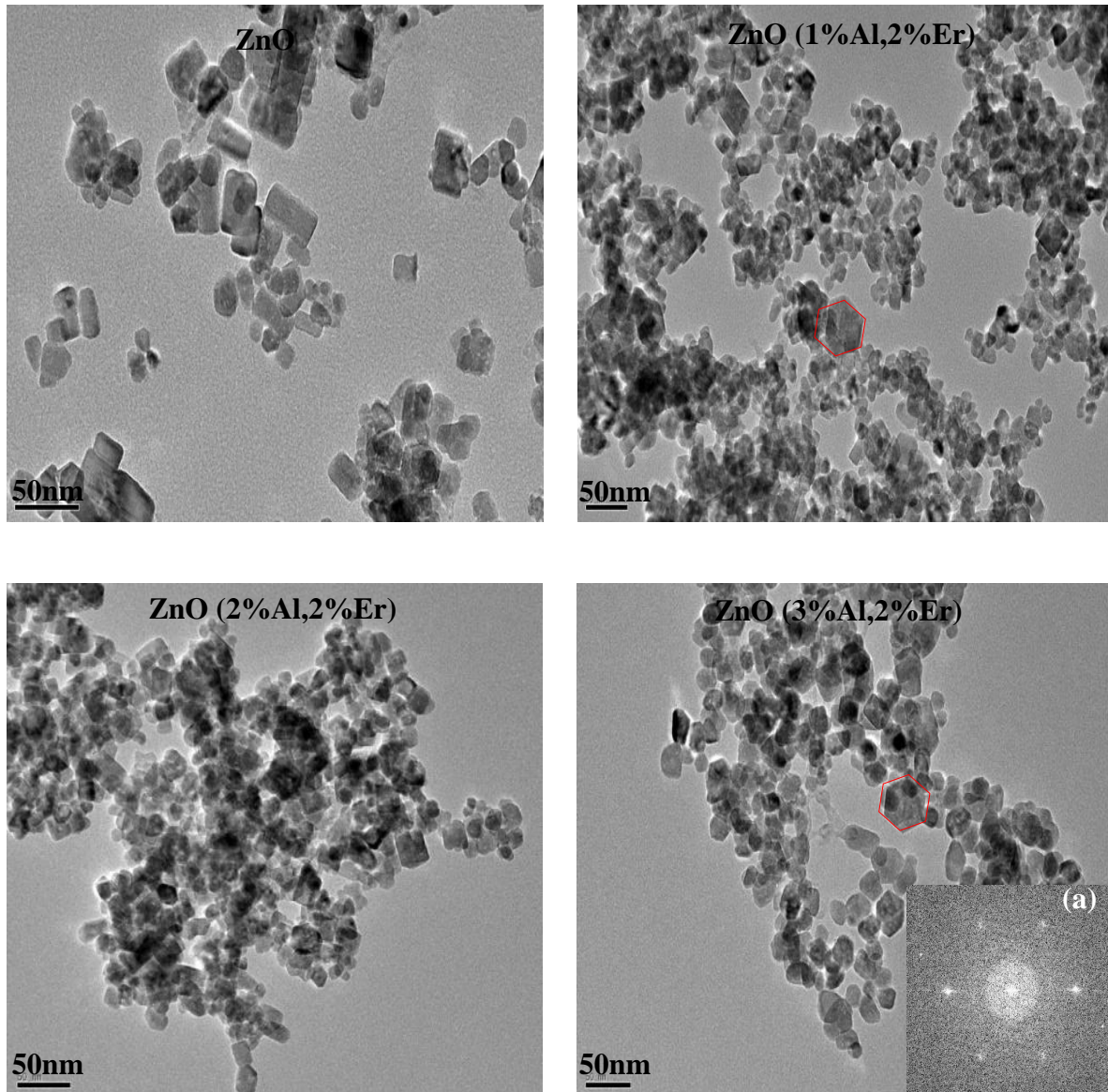


Figure III.29. Image de microscopie électronique à transmission MET des poudres de ZnO pur et co-dopé (Er,Al).

La forme sphérique des grains et la distribution de leurs tailles pour ZnO pur et dopé a été trouvée par [16,17]. Nous observons également que les poudres dopées sont plus compactes que celle de ZnO pur.

La transformation rapide de Fourier FFT (cliché a), obtenue sur la dernière image de la figure III.29 montre une structure hexagonale typique du type würtzite de ZnO [16,17].

Les spectres EDAX de la figure III.30, obtenus sous un faisceau d'électrons d'énergie 200 keV révèlent la présence des éléments Zn, O, Al, Er constituant le composé ZnO: (Er,Al) et de Cu provenant de la grille du support de l'échantillon.

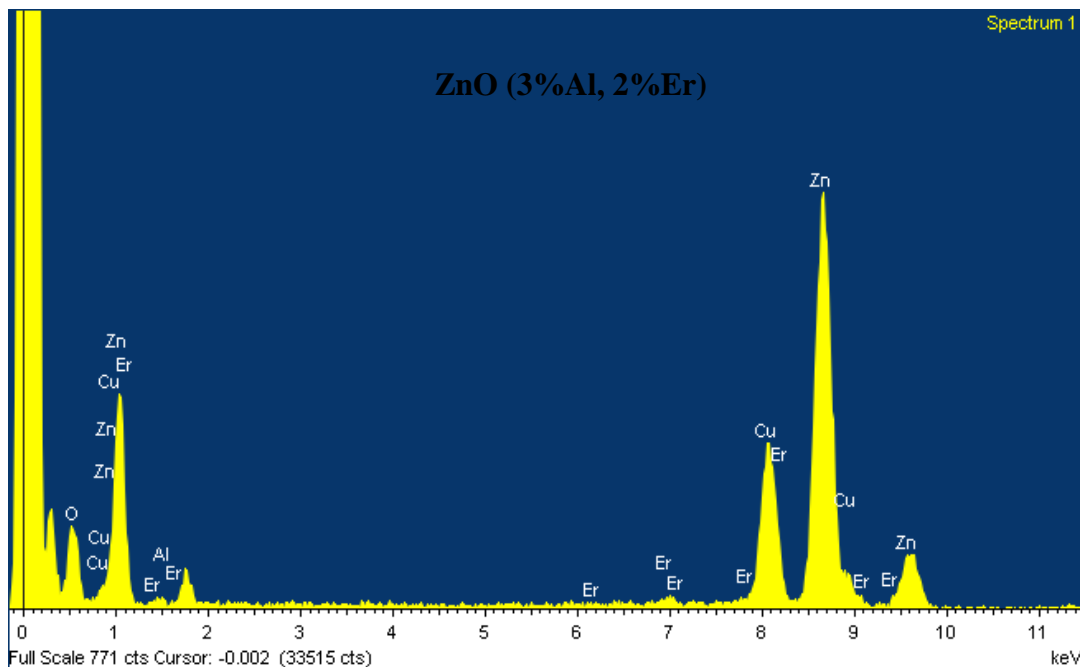


Figure III.30. Les analyses de EDS des NPs de ZnO co-dopé (3%Al,2%Er).

III.3. Spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR)

La figure III.31 présente les spectres FTIR réalisés sur les échantillons de ZnO pur et co-dopé (Er,Al) dans la gamme spectrale de 500 à 4000 cm^{-1} . Ces spectres sont caractéristiques des modes vibrationnels des systèmes constituant notre matériau. Nous obtenons les mêmes raies avec des intensités qui varient en fonction du taux de dopage. Le spectre relatif à la poudre de ZnO non dopé est composé de raies de nombres d'ondes:

622 cm^{-1} associée au mode de vibration de Zn-O [17,19],

860 cm^{-1} qui serait une raie d'absorption due à la formation de la coordination tétraédrique de Zn [20],

1076 cm^{-1} qui pourrait correspondre à une vibration d'élongation C-O [20] ou à la liaison C=C en mode d'étirement [21],

1373 cm^{-1} correspondante à la vibration d'élongation asymétrique C=O [20],

1608 cm^{-1} correspondante à la liaison C=O en mode d'étirement [20,19],

2854 cm^{-1} et 2916 cm^{-1} correspondantes au mode de vibration de C-H [19-21],

3422 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation de la liaison -OH [18,22] ou qui peut aussi être considérée comme voisine de la bande d'absorption 3411 cm^{-1} représentant le mode O-H [19].

Les spectres obtenus sur les poudres de ZnO co-dopé (Er,Al) à différentes concentrations d'Al, montrent la présence des mêmes raies d'absorption à des valeurs voisines des mêmes nombres d'ondes que celles enregistrées sur ZnO non dopé.

Pour les concentrations les plus faibles ZnO:(1% Al,2% Er) et ZnO:(2% Al,2% Er) la transmittance est maximale autour de 90%, alors que pour ZnO pur et ZnO :(3% Al,2% Er) la transmittance est plus faible.

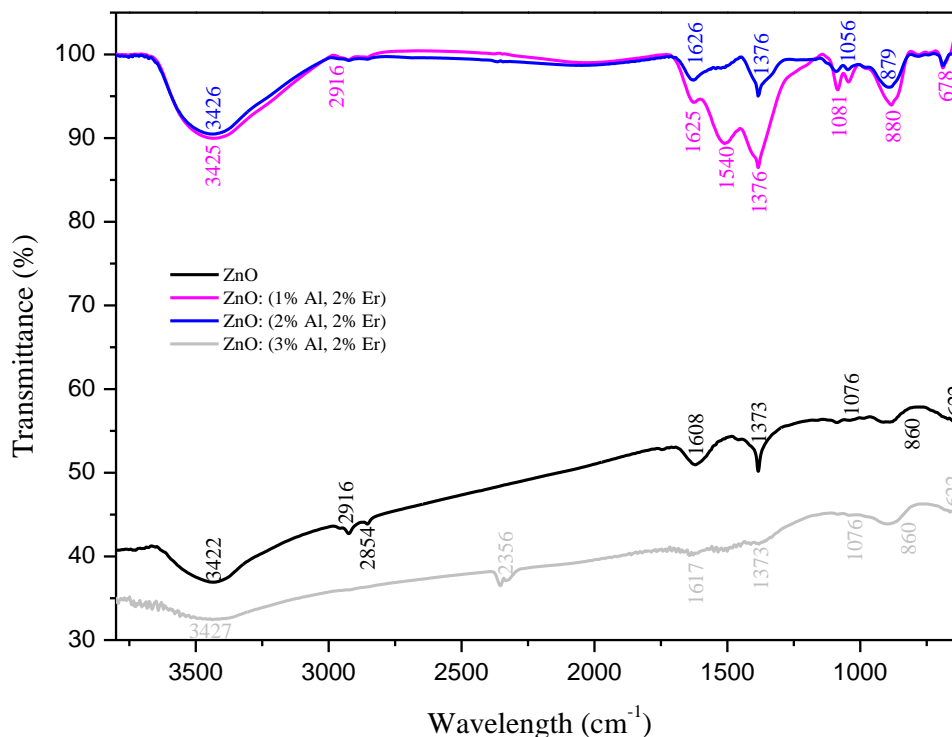


Figure III.31. spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) des poudres de ZnO non dopé et co-dopé (Er,Al).

III.4. Spectre Raman

La figure III.32 présente les spectres Raman de ZnO non dopé et co-dopé (Er,Al) sous une excitation de $\lambda_{exc}=632,8\text{nm}$ d'une source laser He-Ne. On observe que les raies correspondantes aux poudres de ZnO co-dopées (1-3%Al, 2%Er) présentent des raies d'intensités supérieures à celles relatives à la poudre de ZnO pur.

Les raies constituant ces spectres peuvent être liées aux modes de phonons optiques transversal et longitudinal de la structure cristalline de type würtzite de ZnO [48]. Cette structure appartient au groupe d'espace C_{6V}^4 . Les phonons optiques au point Γ de la zone de Brillouin appartiennent à la représentation irréductible (équation III.3)

Les spectres de nos poudres de ZnO:(Er,Al) font apparaître trois pics principaux aux nombres d'ondes 438 cm^{-1} , 332 cm^{-1} , 584 cm^{-1} et des pics de faibles intensités aux nombres d'ondes 376 cm^{-1} et 540 cm^{-1} .

La raie à 438 cm^{-1} est attribuée au mode de vibration E2 (haut) [8,25,26]; elle représente la bande caractéristique de la phase hexagonale de type würtzite de ZnO [27].

La raie 332 cm^{-1} est attribuable au mode de vibration 2E2 [7,8], associée au processus Raman de second ordre incluant les phonons acoustiques. Sa présence prouve une bonne qualité cristalline des échantillons [28].

La raie située à 584 cm^{-1} est attribuée au mode de vibration A1(LO) [7,8,29].

La raie à 376 cm^{-1} est attribuée au mode de vibration A1(TO) [7,8,26].

La raie à 540 cm^{-1} correspond au mode vibrationnel Zn-O [29].

Nous observons que la largeur des pics augmente lorsque la concentration de Al augmente. Ceci pourrait être du à la substitution de Zn^{2+} par Er^{3+} et Al^{3+} de rayons ioniques plus grands provoquant un désordre de composition et de structure.

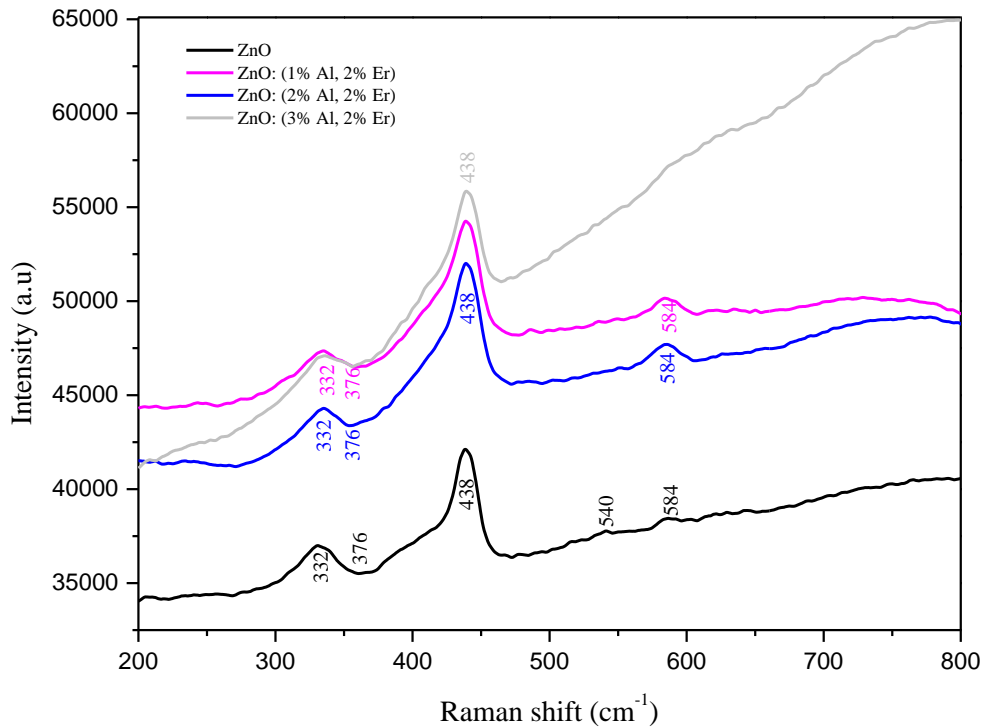


Figure III.32. spectres Raman des poudres de ZnO non dopé et co-dopé (Er,Al).

III.5. Transmission optique

La figure III.33 présente les courbes de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ du photon incident de fréquence ν , déduites des courbes de mesures de transmission optique. La valeur du gap optique E_g est déduite de la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ par le prolongement de la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses.

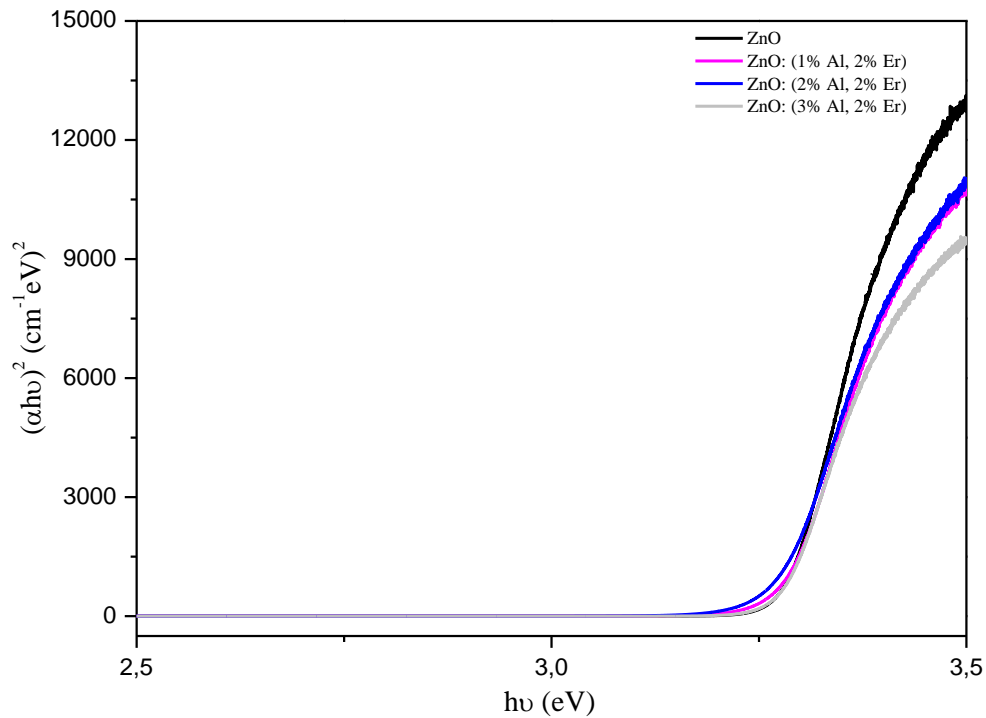


Figure III.33. courbes de $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ des poudres de ZnO non dopé et co-dopé (Er,Al).

Le tableau III.10 regroupe les valeurs de gap obtenues pour ZnO pur et co-dopé. Ces résultats montrent que le co-dopage (Er,Al) fait diminuer légèrement le gap E_g de 3.26eV à 3.25eV. Cette diminution de E_g en fonction de la concentration des dopants Er et Al a été trouvée par d'autres auteurs pour ZnO dopé Al [2,9] et pour ZnO dopé Er [8]. Les spectres Raman ont montré une bonne qualité cristalline des poudres, mais la substitution de Zn par Al et Er provoque un certain désordre de composition dans la structure de ZnO qui serait la cause de cette légère diminution de E_g .

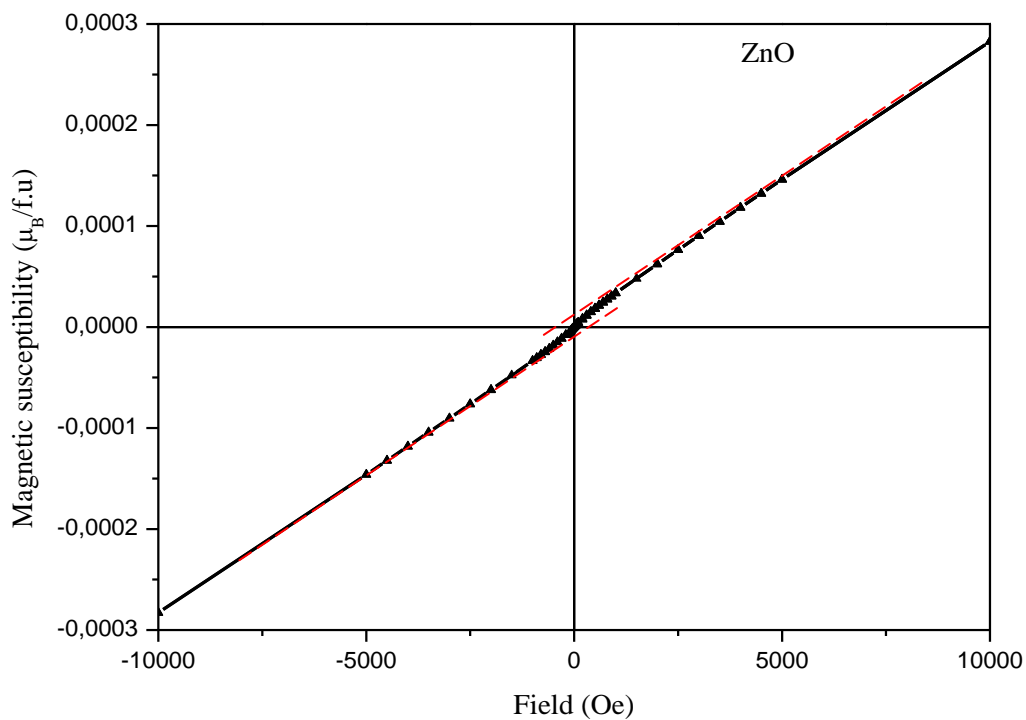
Tableau III.10. Les valeurs calculées de la largeur de la bande interdite E_g des poudres de ZnO non dopées et co-dopées (Er,Al).

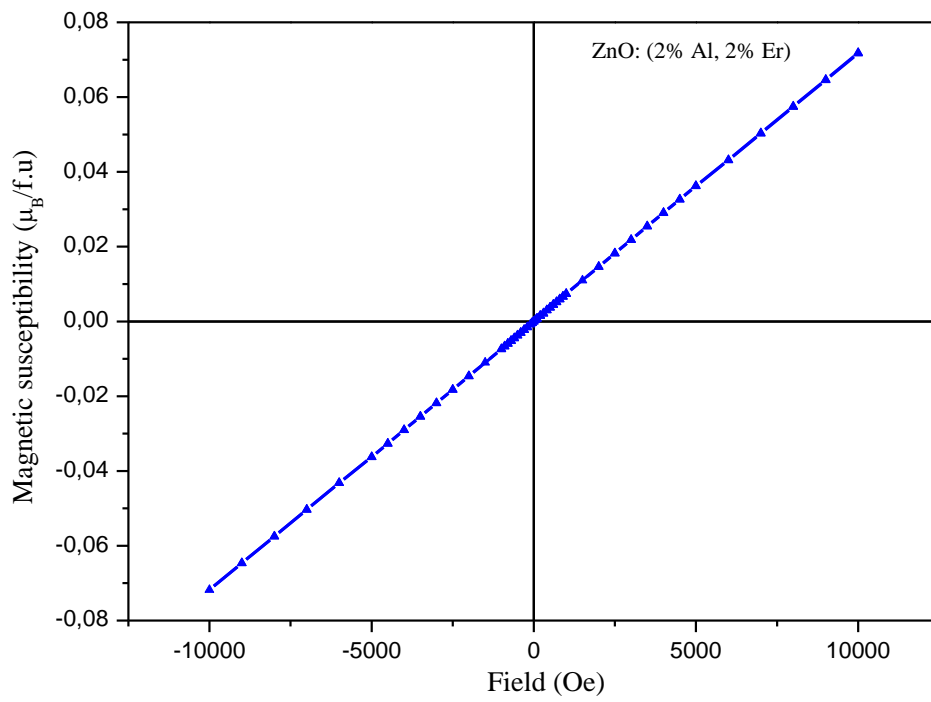
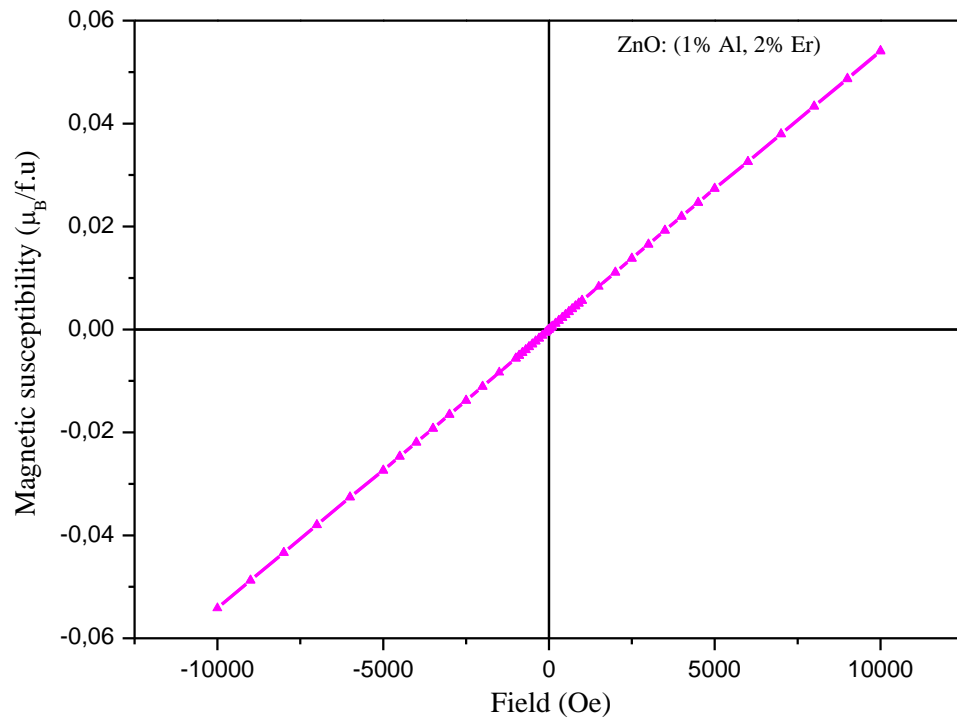
Sample	ZnO	ZnO: 2%Er-1% Al	ZnO: 2%Er-2% Al	ZnO: 2%Er-3% Al
E_g (eV)	3.2641	3.2579	3.2525	3.2510

III.6. Propriété magnétique

Les courbes de la figure III.34 montrent l'allure du comportement magnétique des NPs de ZnO pur et co-dopé (Er,Al) par la mesure, à la température ambiante, de la susceptibilité magnétique en fonction du champ appliqué dans le domaine de -10000 à +10000 Oersted.

Ces résultats montrent que pour les NPs de ZnO non-dopé, l'allure de la courbe est signification d'un comportement ferromagnétique très faible. Alors que pour la poudre de ZnO co-dopé (1-2%Al, 2%Er), nous n'enregistrons pas d'hystérésis, ce qui explique un comportement paramagnétique pour ZnO avec cette composition. Lorsque la concentration de Al atteint 3%, la courbe de la susceptibilité magnétique en fonction du champ est une hystérésis qui pourrait être reliée à un léger comportement ferromagnétique pour les NPs de ZnO co-dopé (3%Al, 2%Er). Certains auteurs [32-33] expliquent que l'origine du magnétisme dans ZnO provient des défauts comme les lacunes de Zn et O (V_{Zn} , V_O), oxygène interstitiel (O_i) et zinc interstitiel (Zn_i). La courbe relative à la poudre de ZnO non-dopé est donc révélatrice de l'existence de la présence de ce type de défaut dans le réseau du matériau. Le tableau III.11 toutes les compositions de NPs de ZnO pur et co-dopé (Er,Al) ne présentent aucune saturation magnétique. Ceci s'explique par leur très faible comportement magnétique.





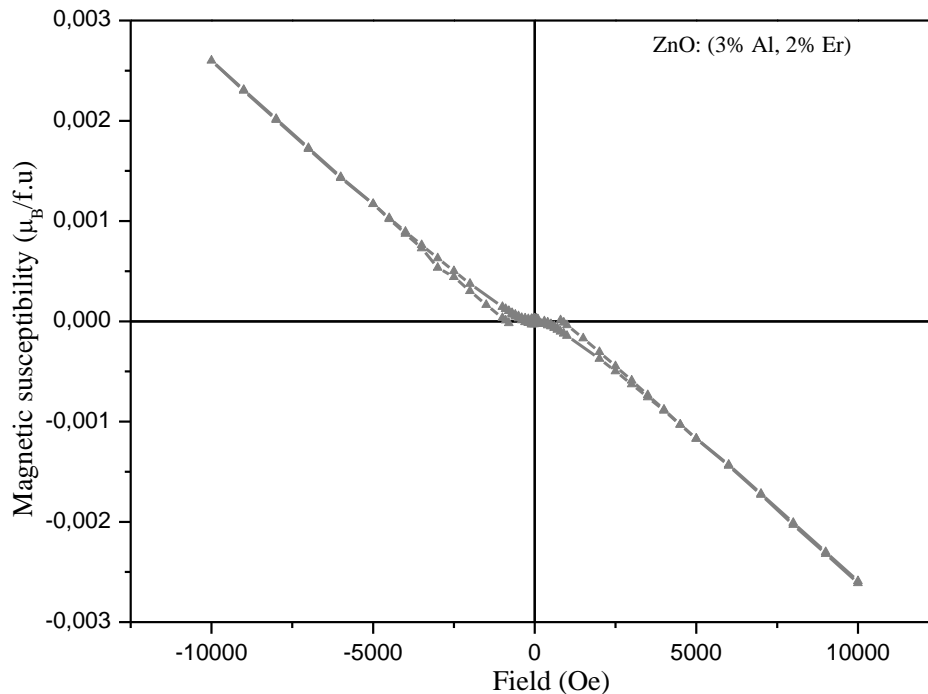


Figure III.34. M-H de la susceptibilité magnétique de ZnO pur et co-dopé (Al,Er) NPs.

III.7. Application : L'activité photocatalytique

Photodégradation de RhB

Les poudres de NPs de ZnO pur et co-dopé (Er,Al) ont été appliquées à la photodégradation de la Rhodamine Bleue (RhB). Le RhB, en présence de NPs de ZnO a été soumis à une irradiation d'une lampe à arc de 450W de Xe (Oriol, USA) dans un réacteur cylindrique en verre pyrex. Les spectres d'absorption de RhB (Figure III.35 (a,b)) ont été enregistrés dans le domaine du visible pour différentes durées d'exposition de 0 mn à 120 mn. Ces spectres mettent en évidence que le RhB a une absorption maximale au voisinage de la longueur d'onde 554 nm. Pour cela, la photodégradation de RhB a été évaluée par son irradiation à cette longueur d'onde.

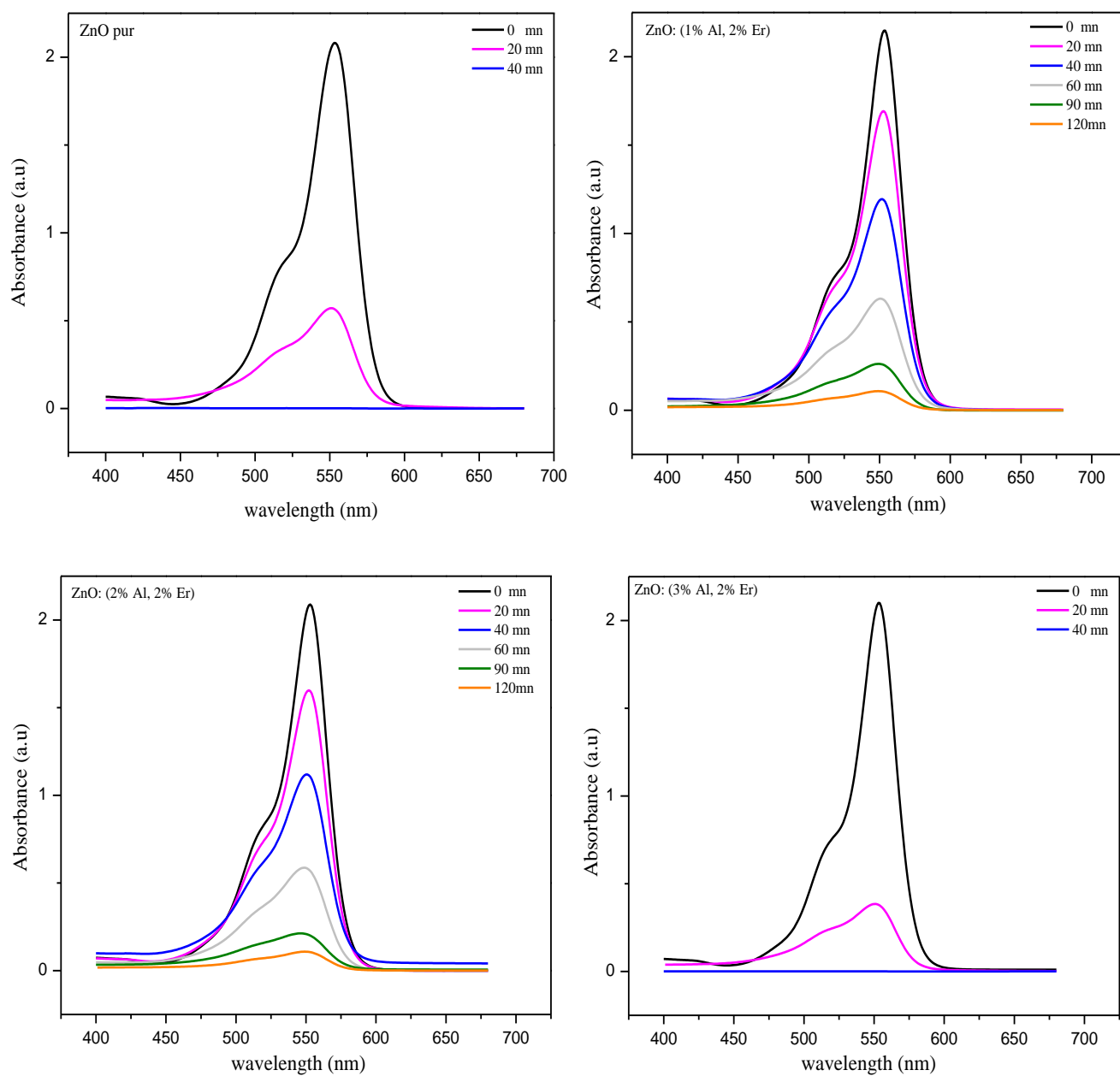


Figure III.35 les spectres d'absorption de RhB avant et après irradiation en présence de ZnO non dopée et o-dopé cen fonction de l'irradiation de la lumière d'une lampe pour différentes durées d'exposition.

Les courbes de la figure III.36 présentent la variation du rapport A_t/A_0 de l'absorbance A_t de RhB au temps t sur sa valeur initiale A_0 . Ces courbes montrent que l'absorbance de RhB diminue sensiblement en fonction du taux de dopage. Elle atteint une valeur pratiquement nulle en utilisant ZnO pur et ZnO :(3%Al, 2%Er) dans une durée de 40mn. Par contre lorsqu'on utilise ZnO :(1%-2% Al, 2%Er) diminue à sa valeur minimale dans une durée de 120 mn.

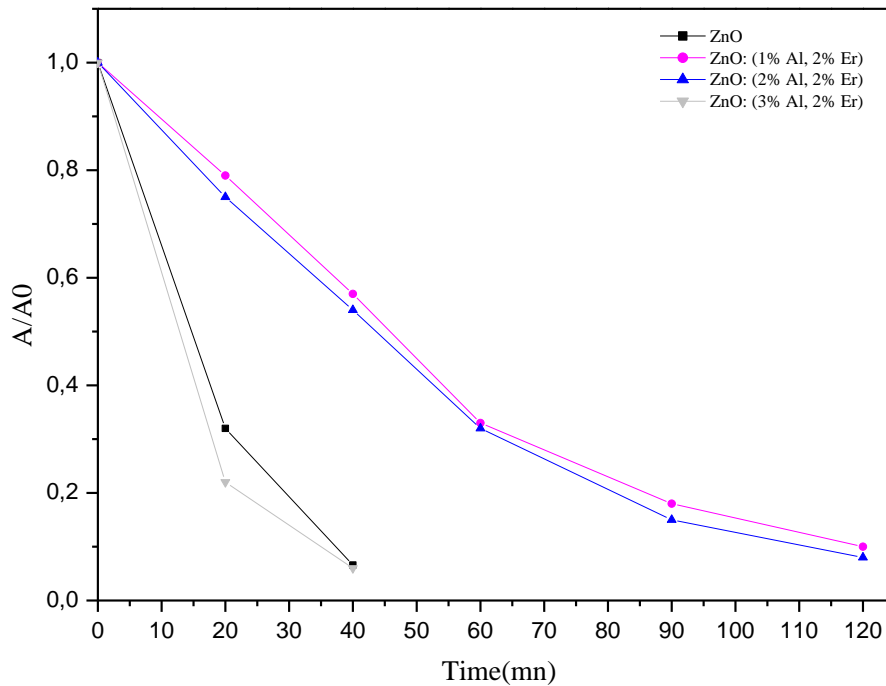


Figure III.36. l'activité photocatalytique relative des NPs de ZnO non dopé et co-dopé (Er,Al).

La variation de taux de dégradation en fonction du temps, lorsque le RhB est exposé à la radiation de longueur d'onde 554 nm en présence de NPs de ZnO pur et co-dopé, est décrite par les courbes de la figure III.37. Notons que la dégradation de RhB résulte des mécanismes de sa décomposition sous la radiation utilisée.

Nos résultats montrent que le taux de dégradation de RhB dépasse 90% en 40 mn pour ZnO non-dopé et ZnO :(3%Al, 2%Er), alors que pour ZnO :(1%-2% Al, 2%Er) le taux de dégradation atteint environ 90% pendant une durée plus longue de 120 mn.

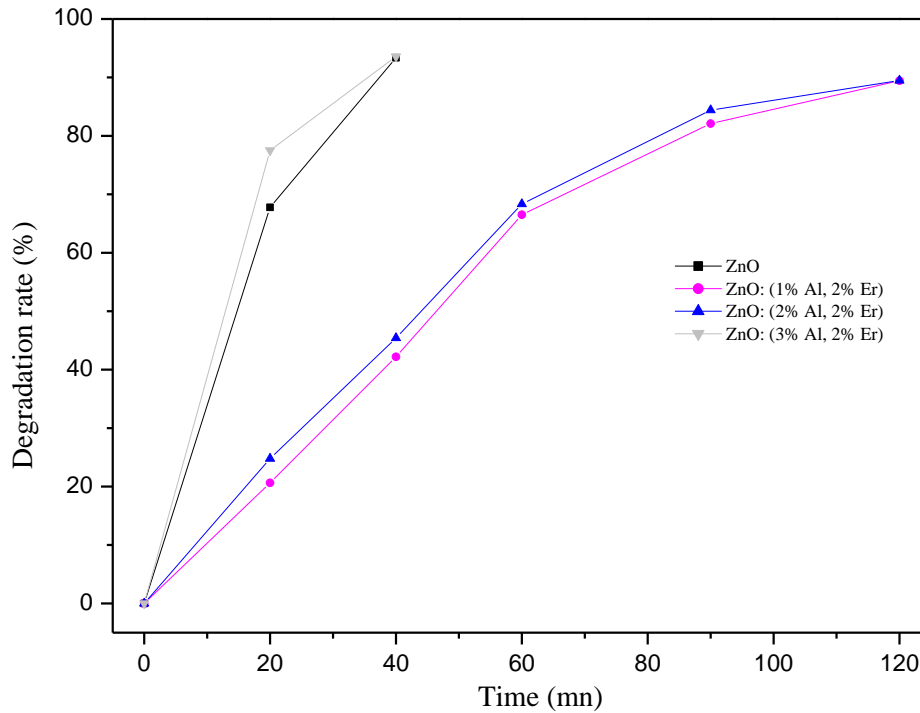


Figure III.37. le taux de dégradation de RhB sous l'irradiation à 554nm en présence de NPs de ZnO pur et co-dopé pour différentes durées d'exposition.

La constante de vitesse photocatalytique (K) de RhB a été déterminée à partir de la pente de la courbe de $\ln(A_0/A_t)$ en fonction du temps (figure III.38)

Les courbes sont linéaires avec une pente plus grande pour pour ZnO non-dopé et ZnO:(3% Al, 2% Er) que la pente pour ZnO:(1%-2% Al, 2% Er) montrant que la photodégradation de RhB se produit à une plus grande cinétique en utilisant ZnO non-dopé et ZnO:(3% Al, 2% Er).

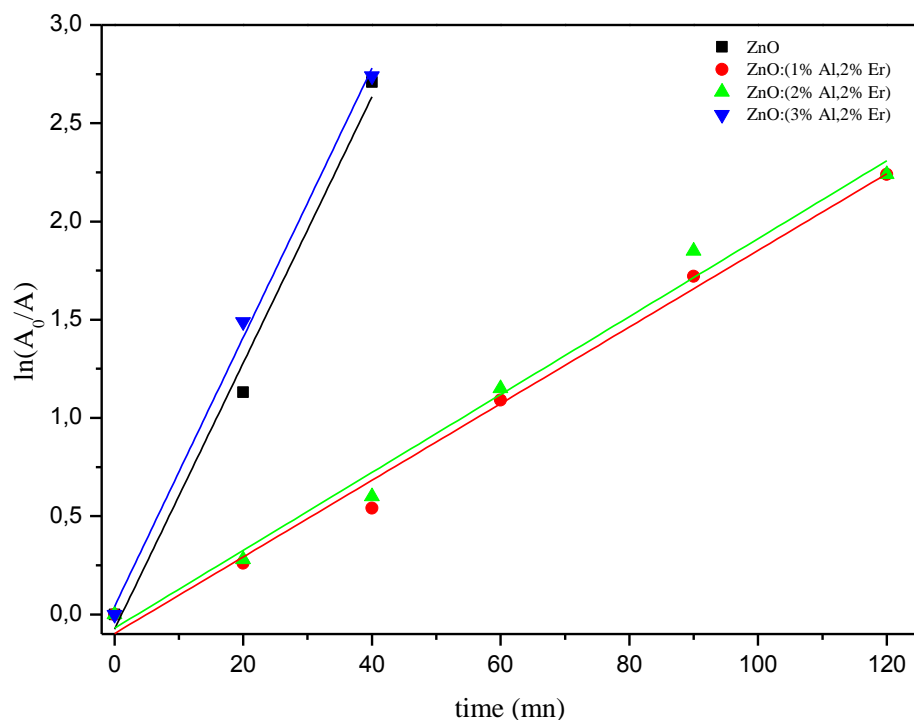


Figure III.38. L'étude cinétique de la dégradation photocatalytique de RhB sous irradiation de lumière d'une lampe dans la présence des NPs de ZnO non dopé et co-dopé (Er,Al).

D'autres chercheurs [55] ont effectué des essais de photodégradation de RhB en présence de ZnO. Le taux de dégradation sous une irradiation de 554nm, était de 50% en 60mn avec ZnO pur et de 30% en 20mn avec ZnO dopé 3%Mg. Qazi Inamur Rahman et al.[51] ont trouvé qu'il est possible d'atteindre un taux de photodégradation de RhB de 95% en présence de nanoparticules de ZnO par l'irradiation à la longueur d'onde de 554nm en une durée de 70mn par des tranches successives de 10mn.

Références

- [1] X. Zhang, S. Dong, X. Zhou, L. Yan, G. Chen, S. Dong, D. Zhou, *Mater. Lett.* 143, 312–314 (2015)
- [2] M. Ahmad, E. Ahmed, Y. Zhang, N.R. Khalid, J. Xu, M. Ullah, Z. Hong, *Curr. Appl. Phys.* 13, 697–704 (2013)
- [3] M.H. Choi, T.Y. Ma, *Mater. Lett.* 62, 1835–1838 (2008)
- [4] J.C. Sin, S.M. Lam, I. Satoshi, K.T. Lee, A.R. Mohamed, *Appl. Catal. B Environ.* 258, 148–149 (2014)
- [5] J.Z. Kong, Z. Wang, C.Y. Luan, M.L. Wang, F. Zhou, X.M. Wu, W.J. Zhang, K.J. Zhu, J.H. Qiu, J.A. Zapien, S.T. Lee, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 24, 3868–3874 (2013)
- [6] A.A. Al-Ghamdi, O.A. Al-Hartomy, M. El Okr, A.M. Nawar, S. El-Gazzar, F. El-Tantawy, F. Yakuphanoglu, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 131, 512–517 (2014)
- [7] R. Zamiri, A. Kaushal, A. Rebelo, J.M.F. Ferreira, *Ceram. Int.* 40, 1635–1639 (2014)
- [8] R. Zamiri, A.F. Lemos, A. Reblo, H.A. Ahangar, J.M.F. Ferreira, *Ceram. Int.* 40, 523–529 (2014)
- [9] V. Devi, M. Kumar, D.K. Shukla, R.J. Choudhary, D.M. Phase, R. Kumar, B.C. Joshi, *Superlattices Microstruct.* 83, 431–438 (2015)
- [10] Y. Zhang, L. Liu, J. Xing, L. Yu, J. Zhang, Z. Zhang, *Mater. Sci.Semicond. Process.* 16, 1573–1579 (2013)
- [11] A. Srivastava, R.K. Shukla, K.P. Misra, *Cryst. Res. Technol.* 146 (2011) 949.
- [12] X.H. Zhang, J. Chen, Y. Wu, Z. Xie, J. Kang, L. Zheng, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects* 384, 580–584 (2011)
- [13] E. Bacaksiz, S. Aksu, S. Yilmaz, M. Parlak, M. Altunbas, *Thin Solid Films* 518, 4076–4080 (2010)
- [14] R. Chandramohan, T.A. Vijayan, S. Arumugam, H.B. Ramalingam, V. Dhanasekaran, K. Sundaram, T. Mahalingam, *Mater. Sci. Eng., B* 176, 152–156 (2011)
- [15] P. K. Giri, S. Bhattacharyya, B. Chetia, S. Kumari, D.K. Singh, and P. K. Iyer, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, 11 (2011)1–6.
- [16] F. Achouri, S. Corbel, L. Balan, K. Mozet, E. Girot, G. Medjahdi, M.B. Said, A. Ghrabi, R. Schneider. *Materials and Design* 101 (2016) 309–316
- [17] T. Cun, C. Donga, Q. Huang. *Applied Surface Science* 384 (2016) 73–82
- [18] R. Viswanatha, T.G. Venkatesh, C.C. Vidyasagar, Y.A. Nayaka, *Arch. Appl. Sci. Res.* 4(1), 480–486 (2012)
- [19] K.B. Kumar, P. Raji, *Recent Res. Sci. Technol.* 3, 48–52 (2011)
- [20] K. Ravichandrika, P. Kiranmayi, R.V.S.S.N. Ravikumar, *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* 4, 336–338 (2012)
- [21] R.N. Gayen, K. Sarkar, S. Hussain, R. Bhar, A.K. Pal, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 49, 470–477 (2011)

- [22] P. Mitra, S. Mondal, Prog. Theor. Appl. Phys. 1, 17–31 (2013)
- [23] U. Pal, J.G. Serrano, P. Santiago, G. Xiong, K.B. Ucer, R.T. Williams, Opt. Mater. 29, 65–69 (2006)
- [24] G. Xiong, U. Pal, J.G. Serrano, J. Appl. Phys. 101 (2007) Article ID 024317
- [25] R. Yoo, S. Cho, M.J. Song, W. Lee, Sens. Actuators, B 221, 217–223 (2015)
- [26] C. Abed, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Ferid, Appl. Surf. Sci. 349, 855–863 (2015)
- [27] R.P. Wang, G. Xu, P. Jin, Phys. Rev. B 69, 113303–113304 (2004)
- [28] W. Bousslama, H. Elhouichet, B. Gelloz, B. Sieber, A. Addad, M. Moreau, M. Fe'rid, N. Koshida, Jpn. J. Appl. Phys. 51, 04DG13 (2012)
- [29] Y. Caglar, M. Ceaglar, S. Ilcan, F. Yakuphanoglu, Spectrochim. Acta, Part A 67, 1113–1119 (2007)
- [30] Y. Wang, J. Piao, Y. Lu, S. Li, J. Yi, Materials Research Bulletin 83 (2016) 408–413.
- [31] M. Bououdina, Y. Song, S. Azzaza, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering (2016). doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.02431-0
- [32] G. Z. Xing, D. D. Wang, J. B. Yi, L. L. Yang, M. Gao, M. He, J. H. Yang, J. Ding, T. C. Sum and T. Wu, Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 112511.
- [33] S. Azzaza, M. El-Hilo, S. Narayanan, J. Judith Vijaya, N. Mamouni, A. Benyoussef, A. El Kenz, M. Bououdina. Mater. Chem. Phys. 143 (2014) 1500-1507.
- [34] N. H. Hong, J. Sakai, and V. Brize, J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 036219.
- [35] Q. Wang, Q. Sun, G. Chen, Y. Kawazoe, and P. Jena, Phys. Rev. B 77 (2008) 205411.
- [36] T. Yong-Sheng, F. Ze-Bo, C. Wei, H. Pi-Mo, Chin. Phys. B 19 (2010) 097502.
- [37] J. Qi, D. Gao, J. Liu, W. Yang, Q. Wang, J. Zhou, Y. Yang, J. Liu, Appl. Phys. A 100 (2010) 79–82.
- [38] J. Qi, Y. Yang, L. Zhang, J. Chi, D. Gao, D. Xue, Scripta Mater. 60 (2009) 289–292.
- [39] Q. Li, J. Xu, J. Liu, H. Du, B. Ye, J. Appl. Phys. 117 (2015) 233904
- [40] Hou. D.L, Ye. X.J, Zhao. X.Y, Meng. H.J, Zhou. H.J, Li. X.L and Zhen. C. M, J. Appl. Phys, 102 (2007) 033905.
- [41] Chakraborti.D, Trichy. G.R, Prater. J.T, and Narayan.J, J. Phys. D: Appl. Phys., 40 (2007) 7606.
- [42] Jing Qi, Yinghu Yang, Li Zhang, Junhong Chi, Daqiang Gao and Desheng Xue, Scripta Materialia, 60 (2009) 289–292.
- [43] S. Alleg, S. Azzaza, R. Bensalem, J.J. Suñol, S. Khene, G. Fillion, J. Alloy. Compds. 482 (2009) 86-89.
- [44] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54, 11169 (1996).
- [45] J. P. Perdew, J.A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.
- [46] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.

- [47] E.H. Kisi, M.M. Elcombe, *Acta Cryst.* 45 (1989) 1867-1870.
- [48] H. Rozale, A. Lakdja, A. Lazreg, P. Ruterana, *Physica Status Solidi B* 7 (2010) 247.
- [49] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, and A.P. Sutton, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 1505.
- [50] J. Arul Mary, J. Judith Vijaya, M. Bououdina, L. John Kennedy, J.H. Dai, Y. Song. *Physica B* 456 (2015) 344-354.
- [51] Q.I. Rahman, M. Ahmad, S.K. Misra, M. Lohani, *Mater. Lett.* 91, 170–174 (2013)
- [52] M. Rezaei, A.H. Yangjeh, *Appl. Surf. Sci.* 265, 591–596 (2013)
- [53] I.K. Konstantinou, T.M. Sakellarides, V.A. Sakkas, T.A. Albanis, *Environ. Sci. Technol.* 35, 398–405 (2001)
- [54]. X. Bai, N. Pan, X. Wang, H. Wang, *J. Phys. Chem. C* 21, 81–86 (2008)
- [55] H.C. Yatmaz, A. Akyol, M. Bayramoglu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 6035–6039 (2004)
- [56] R. Yousefi, F.J. Sheini, M. Cheraghizade, S.K. Gandomani, A. Sa'aeidi, N.M. Huang, W.J. Basirun, M. Azarang, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 32, 152–159 (2015)
- [57] B. Yu, F. Wang, W. Dong, J. Hou, P. Lu, J. Gong, *Mater. Lett.* 156, 50–53 (2015)
- [58] S. Huang, Q. Xiao, H. Zhou, D. Wang, W. Jiang, *J. Alloys Compd.* 486, L24–L26 (2009)
- [59] K. Baba, C. Lazzaroni, M. Nikravech, *Thin Solid Films* 595, 129–135 (2015)
- [60] H.J. Lee, J.H. Kim, S.S. Park, S.S. Hong, G.D. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* 25, 199–206 (2015)

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce travail, des poudres de nanocristaux de ZnO pur et co-dopé (Al,Er) ont été élaborés par la méthode hydrothermale. Ces matériaux ont subi des caractérisations par diffraction de rayons X, microscopie électronique à balayage, microscopie électronique à transmission, Raman, FTIR, transmission optique, mesures magnétiques et par photocatalyse.

Pour le premier système ZnO pur et co-dopé (3%Al,1-3%Er) les spectres de diffraction de rayons X ont montré que cette poudre est de structure hexagonale de type Würtzite avec un bon état de cristallisation. L'état de cristallisation est légèrement dégradé par la présence de Er et Al.

D'après les spectres de DRX et des observations par MEB la taille des grains est de l'ordre nanométrique (11-27 nm).

Les analyses spectroscopiques FTIR donnent des spectres composés de raies correspondantes à des états vibrationnels des modes de liaisons entre les constituants de notre composé.

Les spectres Raman sont constitués de pics liés aux modes de phonons optiques transversal et longitudinal de la structure Würtzite de ZnO.

Les valeurs de gap optiques déduites des mesures de transmission sont de l'ordre de 3,26 à 3,25 eV.

Nos matériaux ont été appliqués à la photodégradation de la Rhodamine-B (RhB). Les résultats obtenus montrent que la raie de longueur d'onde 554nm, correspond au maximum d'absorption de RhB.

Ce composé a été irradié par un rayonnement de cette longueur d'onde en présence de ZnO non dopé et co-dopé (Al, Er). Une dégradation d'environ 90% a été obtenue dans une durée de 40 mn pour ZnO pur et jusqu'à 120 min pour ZnO co-dopé (Al,Er).

Pour le deuxième système ZnO pur et co-dopé (2%Er,1-3%Al) les spectres de diffraction de rayons X ont montré que cette poudre est de structure hexagonale de type würtzite avec un bon état de cristallisation.

D'après des observations par MET la taille des grains est de l'ordre nanométrique.

Les analyses spectroscopiques FTIR donnent des spectres composés de raies correspondantes à des états vibrationnels des modes de liaisons entre les constituants de notre composé.

Les spectres Raman sont constitués de pics liés aux modes de phonons optiques transversal et longitudinal de la structure würtzite de ZnO.

Les valeurs de gap optiques déduites des mesures de transmission sont de l'ordre de 3,26eV à 3,25eV.

Les mesures magnétiques montrent que le ZnO non dopé a un léger comportement magnétique mais le ZnO: (2%Er,1-2% Al) a une allure paramagnétique et pour le ZnO: (2% Er,3%Al) on observe une hystérésis.

Nos matériaux ont été appliqués à la photodégradation de RhB. Les résultats obtenus montrent que la raie de longueur d'onde 554nm. Ce composé a été irradié par un rayonnement de cette longueur d'onde en présence de ZnO non dopé et co-dopé (Er,Al). Une dégradation d'environ 90% a été obtenue dans une durée de 40mn.

Publications des résultats obtenus:

Les résultats obtenus ont fait l'objet de plusieurs communications dans des congrès nationaux et internationaux et de publications des deux articles dans les revues suivantes:

R. Ghomri, M. Nasurizzaman Shaikh, M.I. Ahmed, M. Bououdina, M. Ghers
(Al, Er) co-doped ZnO nanoparticles for photodegradation of rhodamine blue
Appl. Phys. A (2016) 122 :895

R. Ghomri, S. Azzaza, M. Nasiruzzaman Shaikh, J. H. Dai, Y. Song, W. Song, W. Cai, M. Ghers and M. Bououdina
Structural and Magnetic properties of ZnO:(Al,Er) nanoparticles
Article en cours de soumission

ANNEXES

(Al, Er) co-doped ZnO nanoparticles for photodegradation of rhodamine blue

R. Ghomri¹ · M. Nasiruzzaman Shaikh² · M. I. Ahmed² · M. Bououdina³ · M. Ghers¹

Received: 26 May 2016 / Accepted: 2 September 2016
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

Abstract Pure and co-doped (Al, Er) ZnO nanoparticles (NPs) have been synthesized by hydrothermal method using (Zn, Er and Al) nitrates. X-ray diffraction patterns reveal the formation of single phase of ZnO würtzite-type structure. The crystallite size for pure ZnO is in the order of 26.5 nm which decreases up to the range 14.2–22.0 nm after (Al, Er) co-doping. SEM micrographs show that the specimen is composed of regular spherical particles in the nanoscale regime with homogeneous size distribution and high tendency to agglomeration. FTIR spectra exhibit absorption lines located at wavenumbers corresponding to vibration modes between the constituent atoms. Raman spectra recorded under excitation ($\lambda_{\text{exc}} = 632.8$ nm) reveal peaks related to modes of transverse and longitudinal optical phonons of the würtzite ZnO structure. The energy band gap E_g of ZnO:(Al, Er) NPs ranges in 3.264–3.251 eV. The photocatalytic activity of pure and co-doped (Al, Er) ZnO NPs was evaluated by the photodegradation of rhodamine blue under an irradiation of wavelength 554 nm. It is found that a photodegradation rate above 90 % could be achieved for a period of time of 40 min for pure ZnO and 120 min for (Al, Er) co-doped ZnO. A photodegradation mechanism is proposed.

1 Introduction

Zinc oxide (ZnO) is a semiconductor with a wide direct bandgap (E_g around 3.2 eV) and transparent in the visible and near infrared with an exciton binding energy of 60 meV. ZnO-based materials have attracted great attention because of their excellent and unique properties, thereby offering various applications such as gas sensors [1–3], heterojunction solar cells [4, 5], photocatalytic processes [6, 7], light emitting diodes (LEDs) [8], laser systems [9] and transparent electrodes [10].

ZnO can be easily prepared by various techniques in the form of thin film or powder by RF magnetron sputtering [11, 12], electron beam evaporation [13], reactive evaporation [14], pulsed laser deposition (PLD) [15], sol–gel [16, 17], chemical vapor deposition (CVD) [18], spray pyrolysis [19] and hydrothermal method [20, 21]. It was found that the preparation method as well as the experimental conditions (starting precursors, temperature, pH, post-treatment, etc.) has great influence on structure stability, formation of secondary phases, particle morphology and size, as well as point defects (vacancies), which in turn directly affect their properties.

For further enhancement of its properties and reaching better performance for technological applications, ZnO has been doped by low-valent metals (such as Al, In, Ga) belonging to group III and rare earth elements (lanthanides such as Er, Nd, Sm, Eu, Tm). In recent years, ZnO films doped with Al (AZO) have been extensively studied [22–25] and the obtained results show a high transmittance in the visible region. This is important for using AZO layers as optical window in photovoltaic cell structure. Meanwhile, ZnO doped with Er (EZO) has been reported as a promising optical material for optoelectronic devices [26, 27]. Sin et al. [28] reported that EZO may be effective

✉ M. Bououdina
mboudina@gmail.com

¹ Laboratory of Surfaces and Interfaces (LESIMS), Department of Physics, Faculty of Science, University Badji Mokhtar, Annaba, Algeria

² Center of Research Excellence in Nanotechnology (CENT), King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dhahran, Saudi Arabia

³ Department of Physics, College of Science, University of Bahrain, PO Box 32038, Zallaq, Kingdom of Bahrain

for the photocatalytic decomposition of methyl orange (MO) in the visible light region. It was reported also that doping ZnO with Er could be very effective in the adjustment of the bandgap and the improvement in its photoluminescence properties [29, 30]. More recently, it has been reported [31, 32] that the co-doping ZnO with Er and Al (ZEAO) ZnO:(Al, Er) could significantly improve its response to visible light.

In this research work, (Al, Er) co-doped ZnO nanoparticles (NPs) were synthesized by hydrothermal method using metal nitrates. It has been found that doping ZnO with 3 %Al represents an optimal concentration for photodegradation applications [21–23]. Therefore, in this study the content of Al was fixed to 3 % while that of Er was varied in the range 1–3 % [29]. The as-prepared NPs were characterized and investigated as a potential candidate for the photodegradation of rhodamine blue (RhB).

2 Experimental part

2.1 Synthesis of pure and co-doped ZnO NPs

Pure and co-doped (Al, Er) ZnO nanoparticles (NPs) were synthesized by hydrothermal method. The starting solution consists of a mixture of 4 mol of zinc nitrate $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dissolved in 20 ml of ethylene glycol, resulting in the formation of brown dispersion. A solution containing 8 mol of NaOH in 8 ml of water was added dropwise to the above solution (500 μl per minute).

Predetermined amounts of $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ were added to this mixture in order to achieve the required doping concentrations (3 %Al with 1, 2 and 3 % of Er). The mixtures were then stirred for 2 h and then transferred to a vessel containing 45 ml of solvent. The hydrothermal treatment was performed in an oven at 165 °C for 24 h. The resulting products were washed with ethanol and water then dried at 100 °C.

2.2 Characterizations

The obtained NPs were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Raman, FTIR and optical transmission. Structural characterization was performed using high-resolution Rigaku MiniFlex-II diffractometer equipped with Cu-K_α radiation source ($\lambda_{\text{Cu}} = 0.154056 \text{ nm}$). The X-ray diffraction spectra were recorded at ambient temperature in the 2θ range 20°–90° with a step-angle 0.04°. Morphological observations were carried out by field emission scanning electron microscopy (FESEM) using LYRA-3 Dual Beam Tescan operating at 30 kV. The specimen is prepared from either a suspension

or a dehydrated powder. FTIR spectra were collected in the wavenumber range of 600–4000 cm^{-1} on Nicolet spectrometer (Thermo Scientific) using iTR as a sample holder. Raman spectral study was carried out by Horiba iHR320 spectrometer equipped with a CCD camera. Transmission spectra were recorded using a spectrophotometer Carry 5000 UV–Vis–NIR from Agilent.

2.3 Photodegradation measurements

Photodegradation experiment was carried out in 200-ml cylindrical Pyrex glass reactor. The irradiation was provided by a 450-W Xe arc lamp (Oriel, USA). For each irradiation experiment, 100 ml solution of targeted pollutant (10 ppm) was taken in the reactor and 100 mg catalyst was suspended and the solution then stirred for 60 min under dark for the establishment of adsorption–desorption equilibrium of the system. The zero time reading was obtained from the suspension kept in dark for each catalyst. After each scheduled time interval, 3 ml of the sample was collected and filtered through 0.45- μm nylon filter. The filtrate of each sample was then analyzed using absorbance mode of Jasco 570 UV–Vis spectrophotometer. The degradation of RhB was evaluated at 554 nm (absorption maxima of RhB) as a function of time. A blank run (UV photolysis) was also carried out following similar conditions but without any photocatalyst. The irradiance of the collimated lamp source was measured with the light meter at 20 cm distance (at the very spot of the photocatalyst).

3 Results and discussion

3.1 Structural characterization

The X-ray diffraction patterns of pure and co-doped (Al, Er) powders are shown in Fig. 1. All observed peaks can be indexed within the hexagonal ZnO wurtzite-type structure, in agreement with JCPDS card no. 36-1451. No additional peaks corresponding to impurity phases (arising from Er or/and Al elements or related oxides) can be detected within the resolution of the X-ray diffractometer, thereby confirming the formation of single pure ZnO phase. This indicates the complete dissolution of Al^{3+} and Er^{3+} within ZnO crystal lattice by occupying Zn^{2+} sites. It can be noticed that the diffraction peaks of (Al, Er) co-doped ZnO are relatively less intense and slightly broader when the concentration of Er increases from 1 to 3 %, which means a much smaller crystallite size. This indicates that the doping of ZnO with Er lowers its crystallization process. Moreover, for both pure and co-doped NPs, (101) peak is found to be the most intense, which means that grain

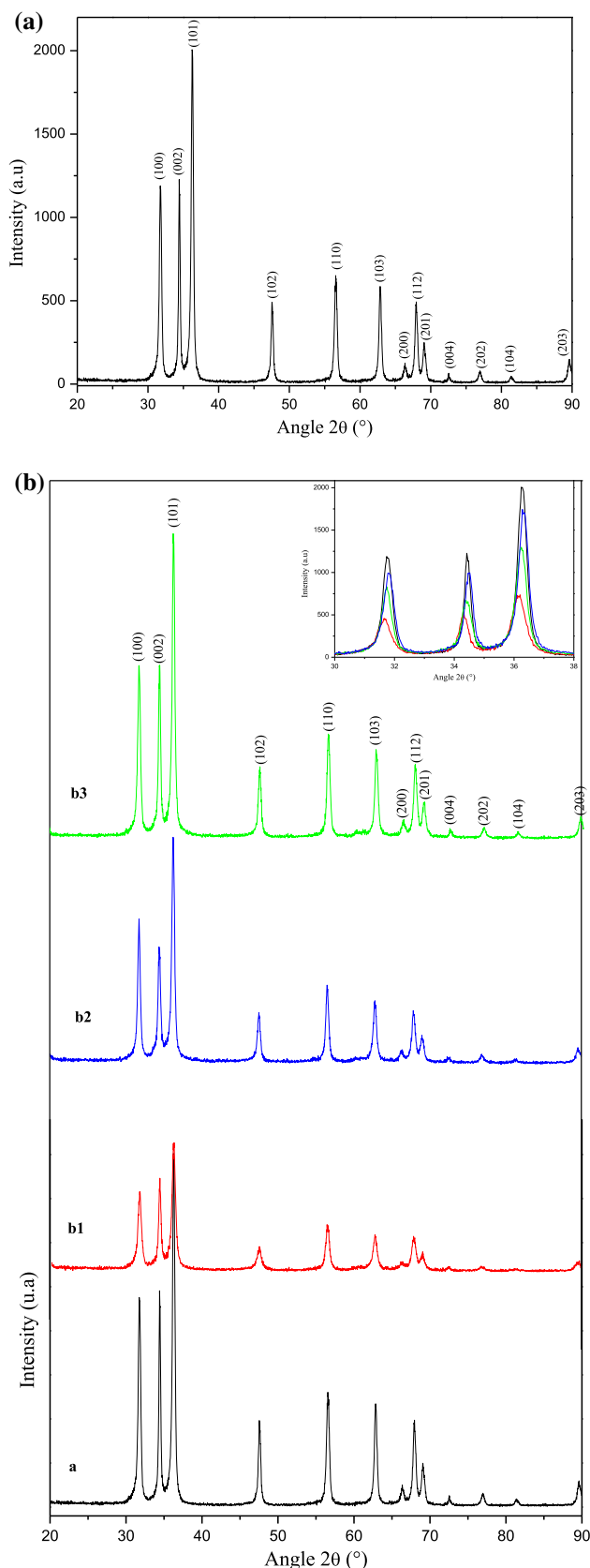


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of ZnO **a** un-doped, **b** (Al, Er) co-doped ZnO NPs with (Al, Er) content [(b1) (1 %Er,3 %Al); (b2) (2 %Er, 3 %Al); and (b3) (3 %Er, 3 %Al)]

growth occurs preferentially along (101) plane. This is in good agreement with some previous results reported in the literature, such as co-doped ZnO:(Al, Er) [33], Al-doped ZnO [23] and Er-doped ZnO [29]. Also, a slight shift in peaks position (2θ) can be observed for ZnO:(Al, Er) compared to pure ZnO, which can be associated with ionic radii variation, 0.89 Å for Er^{3+} and 0.54 Å for Al^{3+} compared to 0.74 Å for Zn^{2+} . This once again indicates that both Er^{3+} and Al^{3+} ions are incorporated within ZnO lattice [34]. The as-obtained results are in agreement with some previous results reported in the literature such as (Al, Er) co-doped ZnO thin films [33, 35], Al-doped ZnO [23, 36] and Er-doped ZnO [37, 38].

The crystallite size (CS) was estimated using Scherrer equation [22]:

$$CS_{av} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

where k is Scherrer constant set equal to 1, λ the wavelength of the X-ray beam, θ the diffraction angle and β the full width at half maximum (FWHM) expressed in radians.

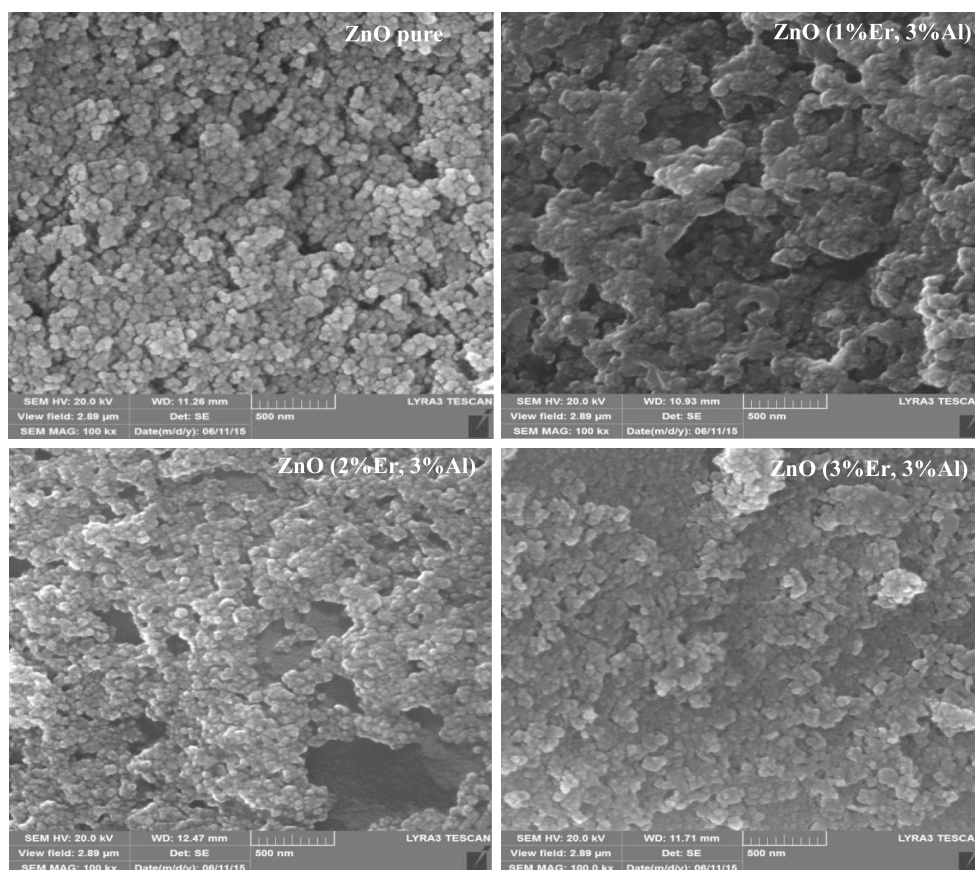
The results presented in Table 1 show that pure and co-doped ZnO NPs consist of fine grain size; the mean crystallite size is less than 27 nm. It is found that after co-doping (Al, Er), the crystallite size reduces from 26.5 nm for un-doped ZnO to 14.2–21.0 nm for ZnO co-doped (Al, Er).

This decrease in the crystallite size is further an evidence that the co-doping with (Al, Er) inhibits grain growth of ZnO, as it has been reported by other authors for ZnO:(Al, Er) [33, 35] and for ZnO:Al [23] systems. Interestingly, co-doping by (Al, Er) reduces the crystallite size while single (individual) doping results an increase in crystallite size according to the doping level, such as with Al [22, 39] and Er [37, 38].

The calculated lattice parameters a and c shown in Table 1 are found in the same range to the values characteristic of wurtzite ZnO structure, in agreement with JCPDS card no. 36-1451. It can be noticed that the unit cell volume (Table 1) increases slightly with Er content, due to its higher ionic radius compared to that of Zn; 0.89 Å for Er^{3+} and 0.74 Å for Zn^{2+} (the substitution by Al^{3+} will reduce the unit cell volume; Al^{3+} has a smaller ionic radius 0.54 Å). This is in agreement with the results found for Er-doped ZnO [37, 38].

Table 1 Crystallite size and lattice parameters for pure and (Al, Er) co-doped ZnO NPs

Sample	Crystallite size (nm)							Lattice parameters (Å)
	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)	CS _{av}	
ZnO	26.11	39.50	31.44	26.10	22.32	39.50	26.47	a = 3.2542 c = 5.2100
ZnO:(3 %Al,1 %Er)	13.75	17.11	15.56	07.74	15.72	15.40	14.21	a = 3.2559 c = 5.2111
ZnO:(3 %Al,2 %Er)	22.32	19.50	22.32	17.30	19.50	15.56	19.42	a = 3.2550 c = 5.2110
ZnO:(3 %Al,3 %Er)	22.32	26.84	21.69	18.12	19.50	19.50	20.99	a = 3.2545 c = 5.2104

**Fig. 2** High-resolution SEM images of un-doped and (Al, Er) co-doped ZnO NPs

3.2 Microstructural observations

SEM images for un-doped and co-doped (Al, Er) ZnO powders (Fig. 2) reveal regular rounded-shape particles (spherical) with homogeneous size distribution in the nanoscale regime. The particle size of un-doped ZnO is of the order of 50 nm, while that of ZnO co-doped (3 %Al, 1 %Er) is finer and ranges from 20 to 40 nm. In addition, it can be observed that there is high tendency for agglomeration. It can be noticed also a slight decrease in particle size

for doping concentration (3 %Al, 2 %Er) and then for (3 %Al, 3 %Er); the particle size increases reaching close value to that of un-doped ZnO, which is in good agreement with the results obtained by XRD analysis. The spherical shape of the particles and the size distribution for ZnO co-doped (Al, Er) are in good agreement with some results reported in the literature [33, 35]. Nevertheless, the shape of particles as well as size distribution obtained for doped ZnO prepared under different conditions is in fact controversial. For Al-doped ZnO, some authors [23, 39] obtained

various morphologies like flower, rod and flakes, while for Er-doped ZnO, nanorods to nanoplates are observed [37, 38, 40, 41, 42] as well as clusters [29].

3.3 Fourier transformed infrared (FTIR) analysis

The FTIR spectra (Fig. 3) recorded in the range of 500–4000 cm^{-1} show absorption bands located at wavenumbers corresponding to modes of vibrations between the constituent atoms of the parent compound. For un-doped ZnO, the peak at wavenumber 622 cm^{-1} is characteristic of Zn–O vibration mode [43, 44]. The remaining peaks are associated with different vibration modes: 860 cm^{-1} absorption band due to the formation of the tetrahedrally coordinated Zn [45]; 1076 cm^{-1} attributed to C–O stretching vibration [45] or C=C stretch mode [46]; 1373 cm^{-1} to the asymmetrical stretching vibration of C=O [45]; 1608 cm^{-1} to C=O stretch mode [44, 45]; 2854 and 2916 cm^{-1} to CH vibration mode [44–46]; 3422 cm^{-1} to the stretching vibration of –OH bond [43, 47] or can also be considered to be close to the strip absorption 3411 cm^{-1} representing O–H fashion [44].

The recorded spectra of ZnO co-doped (Al, Er) at different Er concentrations show the presence of similar peaks located at values close to the wavenumbers of that recorded for un-doped ZnO, without any additional apparent peak relative to other vibration modes corresponding to dopant elements or other related compounds. This confirms once again the formation of single ZnO phase and to the purity of the as-prepared co-doped (Al, Er) ZnO system.

3.4 Raman spectroscopy analysis

Figure 4 shows the Raman spectra of un-doped and co-doped (Al, Er) ZnO powders under excitation $\lambda_{\text{exc}} = 632.8 \text{ nm}$.

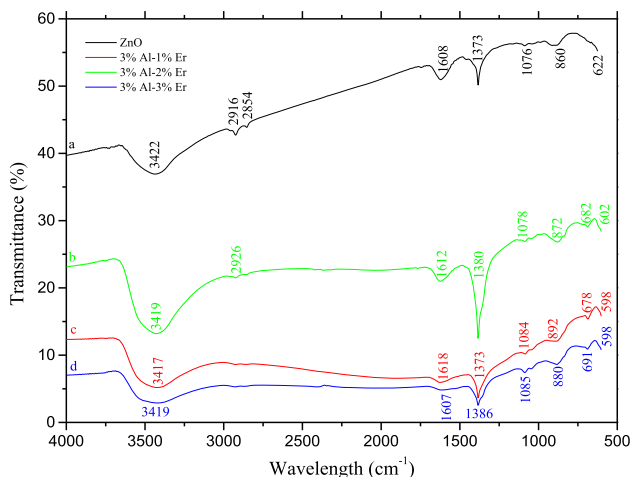


Fig. 3 FTIR spectra of ZnO (a) un-doped, (b) (1 %Er, 3 %Al); (c) (2 %Er, 3 %Al); and (d) (3 %Er, 3 %Al) NPs

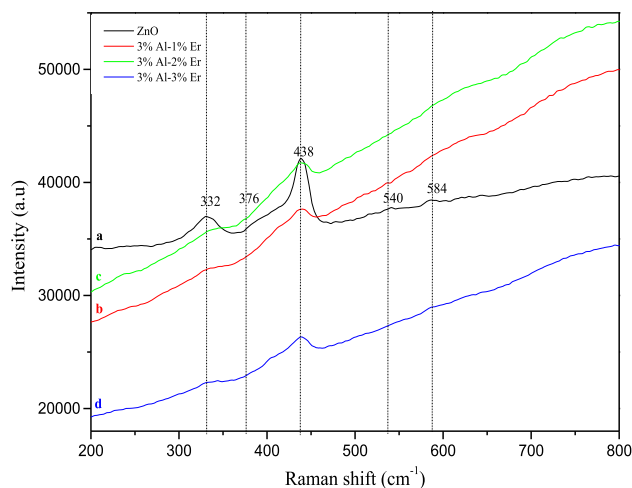


Fig. 4 Raman spectra of ZnO (a) un-doped, (b) (1 %Er, 3 %Al); (c) (2 %Er, 3 %Al); and (d) (3 %Er, 3 %Al) NPs

The Raman spectra for different doping (3 %Al, 1–3 %Er) have similar bands while their relative intensity varies according to the doping rate. The observed peaks can be related to modes of transverse and longitudinal optical phonons of the hexagonal wurtzite ZnO crystal structure [48]. This structure belongs to space group C_{6V}^4 symmetry. The optical phonons at the point Γ of the Brillouin zone belong to this irreducible representation [49]:

$$\Gamma_{\text{opt}} = 1A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2 \quad (2)$$

where $A_1 + E_1 + 2E_2$ represent the Raman active modes, $2B_1$ non-active Raman modes and $A_1 + E_1$ the Raman active modes in the infrared region. In addition, A_1 and E_1 modes occur in both longitudinal LO and transverse TO components, and E_2 can be either down mode and up mode.

The spectra of ZnO:(Al, Er) powders show two main bands at wavenumbers 438 and 332 cm^{-1} in addition to three bands of low intensity at wavenumbers 376, 540 and 584 cm^{-1} . The band at 438 cm^{-1} is assigned to E_2 vibration mode (up) [38, 50, 51] and represents the characteristic band of the hexagonal wurtzite phase [52]. The band at 332 cm^{-1} is due to vibration mode $2E_2$ [37, 38], associated with the second-order Raman process including acoustic phonons. Its presence proves the good crystalline quality of the as-prepared NPs [53]. The band at 376 cm^{-1} is attributed to the vibration mode A_1 (TO) [37, 38, 51]. The band at 540 cm^{-1} corresponds to Zn–O vibrational mode [54], whereas the band located at 584 cm^{-1} is attributed to the vibration mode A_1 (LO) [37, 38, 54]. It can be observed that doping results in peaks' broadening as the concentration of Er increases up to 3 %. This once again confirms the substitution of Zn^{2+} by doping ions Er^{3+} and Al^{3+} within ZnO host lattice, thereby causing a certain local structural disorder.

3.5 Optical properties

In the case of a direct bandgap semiconductor such as ZnO, the absorption coefficient α is expressed as a function of the energy bandgap E_g by the following equation [55]:

$$(\alpha hv) = A(hv - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

where A is a constant reflecting the degree of disorder of the solid amorphous structure, E_g is the optical bandgap and hv is the incident photon energy.

The value of the optical bandgap E_g is deduced from the curve $(\alpha hv)^2$ as a function of hv by the extrapolation of the linear part of $(\alpha hv)^2$ up to the x -axis (Fig. 5). The calculated value of the energy bandgap E_g for un-doped and co-doped (1–3 %Er, 3 %Al) ZnO is found to varies slightly in the range 3.26–3.25 eV (Table 2). This slight decrease in the energy bandgap value as a function of Er doping concentration has been previously reported by other authors for Al-doped ZnO [22, 23] and Er-doped ZnO [38]. The Raman spectra showed a good crystalline quality of the as-prepared NPs, but Zn²⁺ substitution by Er³⁺ and Al³⁺ within ZnO host lattice may causes a compositional/structural disorder within ZnO structure that would be the origin of the slight decrease in E_g .

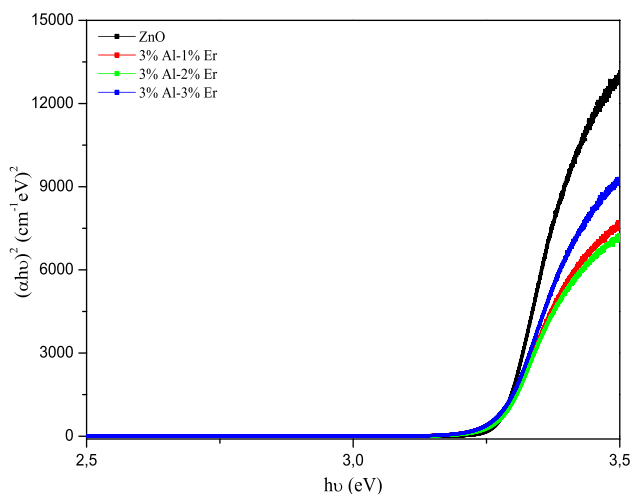


Fig. 5 Plots of $(\alpha hv)^2$ as function of photon energy of un-doped and (Al, Er) co-doped ZnO NPs

Table 2 Calculated value of the energy band gap E_g of ZnO un-doped and co-doped (Al, Er) NPs

Sample	ZnO	ZnO: (3 %Al,1 %Er)	ZnO: (3 %Al,2 %Er)	ZnO: (3 %Al,3 %Er)
E_g (eV)	3.2641	3.2573	3.2531	3.2512

3.6 Photocatalytic activity

3.6.1 Photodegradation measurements

To evaluate the photocatalytic activity of un-doped and co-doped (Al, Er) ZnO NPs, rhodamine B (RhB) dye was used under irradiation of a 450W Xe arc lamp in a cylindrical Pyrex glass reactor. The absorption spectra of RhB in the presence of un-doped ZnO (Fig. 6a) and co-doped (Al, Er) (Fig. 6b) are found in the visible range for different exposure durations. All spectra show a maximum absorption at 554 nm, which is used to evaluate the photodegradation of RhB depending on the exposure time.

The effect of RhB photodegradation by un-doped and (Al, Er) co-doped ZnO NPs (Fig. 7) is illustrated by the variation of A_t/A_0 ratio as function of exposure time (where A_0 is the initial absorbance of RhB and A_t is the absorbance at time t). A remarkable degradation of RhB with exposure time can be observed, resulting in the discoloration of the solution.

The degradation rate is calculated using the following formula [51]:

$$\text{Degradation rate} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \% \quad (4)$$

Figure 8 shows the evolution of RhB degradation rate in the presence of pure and co-doped ZnO NPs for different exposure times. It can be observed that a relatively high degradation rate exceeding 90 % can be achieved for the duration of 40 min for un-doped ZnO while it reaches 120 min for (Al, Er) co-doped ZnO.

The obtained results in this study show a relatively high degradation rate of RhB by un-doped and co-doped (Al, Er) ZnO NPs compared to the values reported in the literature. Abed et al. [51] studied RhB photodegradation under irradiation of wavelength (554 nm) and obtained only a rate of 50 % in 60 min in the presence of pure ZnO which drastically decreases up to 30 % in 20 min for 3 %Mg-doped ZnO. Rahman et al. [56] have found that it is possible to achieve a photodegradation of RhB at a high rate of 95 % in the presence of ZnO nanoparticles by irradiation (554 nm) for a longer exposure time of 70 min by successive slices of 10 min. Other researchers have investigated the photodegradation of methylene blue (MB) by Sr-doped ZnO (2–4–6 %) under irradiation at 663 nm [57] and ZnO nanocrystals under irradiation at 664 nm [58]. In both cases, a relatively low degradation rate of 50 % was achieved.

The constant of photocatalytic speed (K) of RhB was determined from the slope of the curve $\ln(A_0/A_t)$ versus time (Fig. 9) using the following equation [56, 59, 60]:

$$\ln\left(\frac{A_0}{A_t}\right) = Kt \quad (5)$$

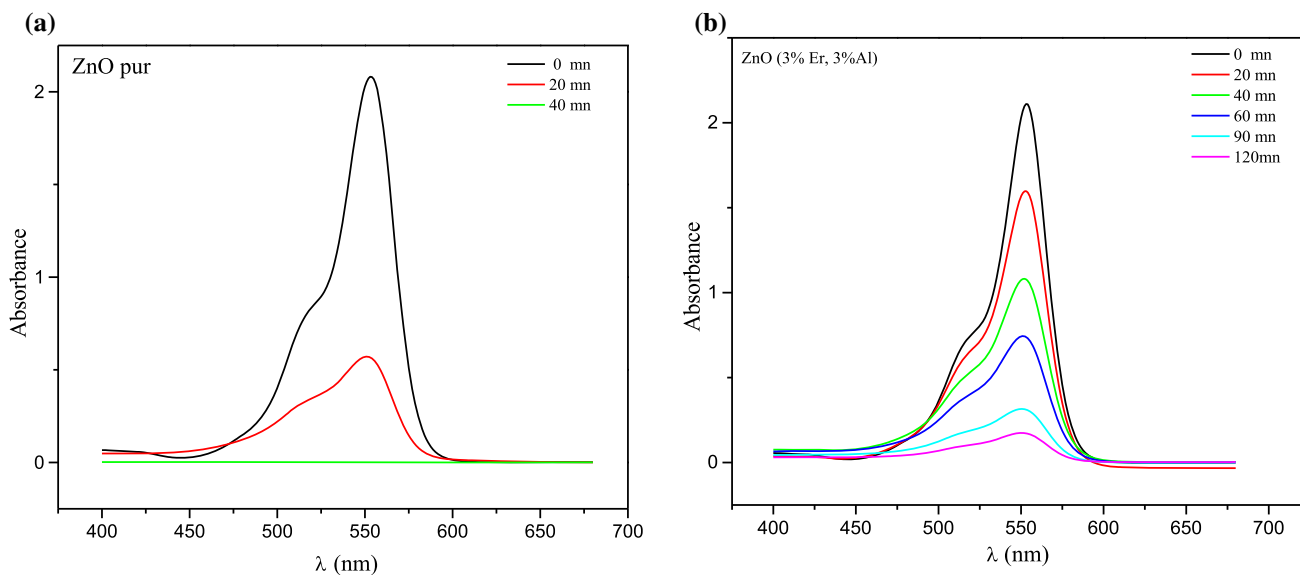


Fig. 6 **a** UV–Vis absorbance spectra of RhB before and after irradiation in the presence of un-doped ZnO and **b** using (3 %Er, 3 %Al) ZnO NPs as a function of irradiation time under irradiation

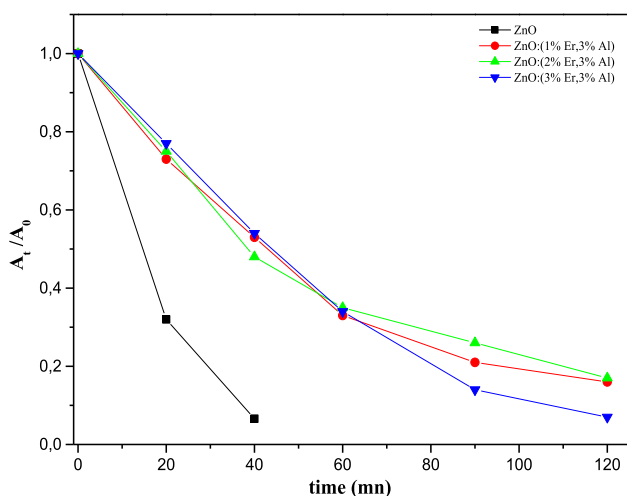


Fig. 7 Photocatalytic activity relative to un-doped ZnO and co-doped (Al, Er) NPs

The calculated rate constants for un-doped and co-doped (3 %Al, 1–3 %Er) ZnO are 0.0079, 0.0152, 0.0146 and 0.0200 min^{-1} , respectively. It can be seen that upon increasing Er concentration above 1 %Er, a higher photocatalytic activity is achieved. This is also consistent with some previously reported results for RhB degradation by other catalysts [56, 57].

3.6.2 Photodegradation mechanism

The photocatalytic activity of semiconductor is based on the production of electron–hole pairs (e^- , h^+) and depends upon two main processes:

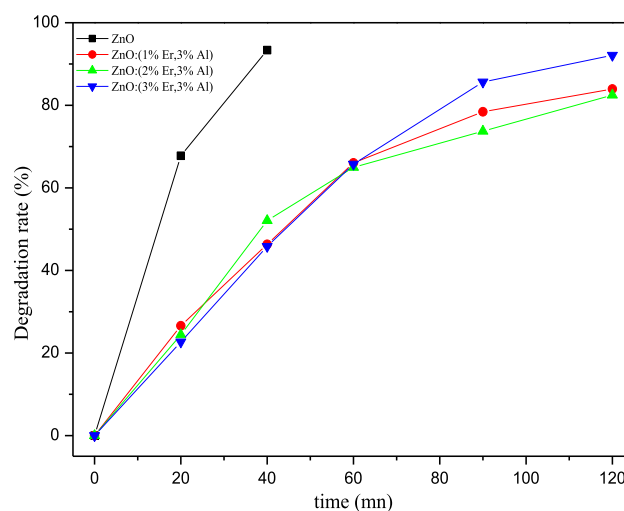
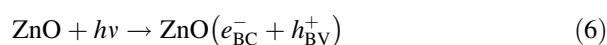


Fig. 8 Degradation rate of RhB under irradiation at wavelength of 554 nm in the presence of pure and co-doped ZnO NPs for different exposure times

- Recombination and capture of photo-produced electrons and holes,
- Recombination of captured electrons and holes as well as charge transfer at the interface according to the following mechanism ($h\nu$ is the incident photon energy) [61]:



The photo-induced electrons are easily trapped by electronic acceptors such as adsorbed O_2 to produce a superoxide anion radical $\cdot\text{O}_2^-$:

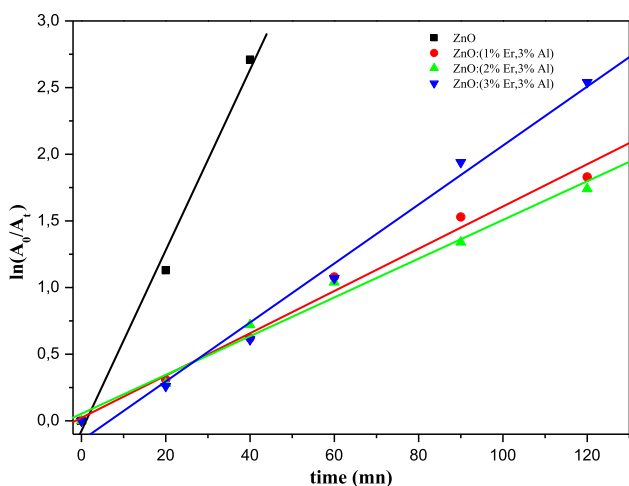


Fig. 9 Kinetic study of the photocatalytic degradation of rhodamine B under irradiation of light of a lamp in the presence of un-doped and co-doped ZnO (Al, Er) NPs

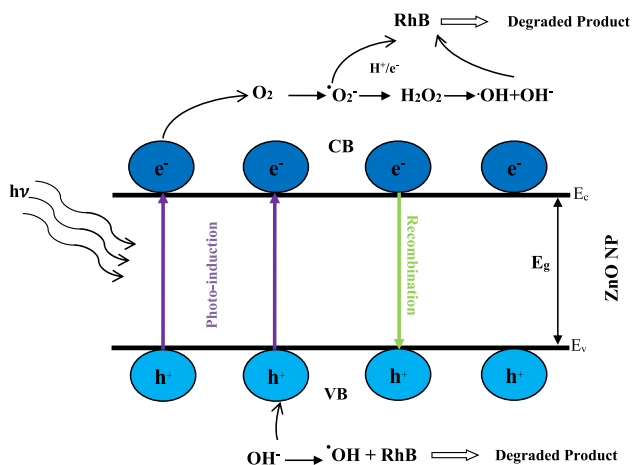


Fig. 10 Ddegradation mechanism of RhB by un-doped and co-doped ZnO (Al, Er) NPs



The photo-induced holes are easily trapped by negative species OH^- hence favouring the production of hydroxyl radical species $\cdot OH$:



$\cdot OH$ is known as a strong oxidant for partial or complete mineralization of organic chemicals [62].

Figure 10 summarizes the possible mechanisms of RhB photodegradation by using a semiconducting ZnO nanoparticle having an energy bandgap E_g and irradiated with an energy $h\nu$.

Taking into account of RhB decomposition reactions by superoxide anion radicals $\cdot O_2^-$ and hydroxyl $\cdot OH$, it is necessary to avoid electron–hole recombination to maintain the photocatalytic activity and the effectiveness of this process.

The reduction in photocatalytic activity of ZnO with Er doping may be explained from two main aspects namely local atomic disorder and particles' agglomeration.

It was observed that the dissolution of Er within ZnO crystal lattice in the presence of 3 %Al induces an important reduction in the crystallite size, i.e., from 26.5 nm for pure ZnO to 14.2 nm for (3 %Al, 1 %Er)-doped ZnO (Table 1). In fact, XRD patterns indicate a decrease in the relative intensity and more broadening of diffraction peaks, which can be associated with a certain degree of local structural disorder within ZnO crystal lattice (short atomic arrangement). This kind of atomic disorder slightly inhibits (retards) the mobility (free path) of charge carriers (mainly electrons because ZnO is an n-type semiconductor) and therefore negatively influences the mechanism of photodegradation, as shown in Fig. 8.

Similarly, Raman spectroscopy analysis (Fig. 4) indicates a drastic decrease in the intensity and much pronounced broadening of the peaks, which indicates a lower crystallinity followed by a local atomic disorder. This is in agreement with XRD analysis as highlighted earlier, thereby a lower kinetics of photodegradation.

In addition to SEM observations (Fig. 2), it can be clearly seen that particles' agglomeration becomes more important with Er doping, which will drastically reduce the surface area and the number of photoactive sites. This will greatly affect the photocatalytic activity of (Al, Er)-doped ZnO system. Similar results have been reported by Mingjie Ma et al. [63] on TiO_2 /Fine Char for Removal of RhB.

4 Conclusion

In this research work, pure and co-doped (3 %Al, 1–2–3 %Er) ZnO nanoparticles were prepared by hydrothermal method. X-ray diffraction analysis confirms the formation of single hexagonal ZnO wurtzite phase with high crystallinity. SEM observations reveal spherical-like particles with size are of the nanoscale regime in agreement with XRD results (11–27 nm). Both FTIR and Raman analyses confirm the formation of pure single ZnO phase. The calculated energy bandgap ranges from 3.26 to 3.25 eV. The photocatalytic activity of rhodamine B (RhB) exhibits a degradation rate around 90 %, which is achieved for the duration of 40 min for pure ZnO and up to 120 min for (Al, Er)-doped ZnO.

References

1. T. Ootsuka, Z. Liu, M. Osamura, Y. Fukuzawa, R. Kuroda, Y. Suzuki et al., *Thin Solid Films* **476**, 30–34 (2005)

2. Y. Mao, S. Ma, X. Li, C. Wang, F. Li, X. Yang, J. Zhu, L. Ma, *Appl. Surf. Sci.* **298**, 109–115 (2014)
3. A. Dongmin, L. Yan, L. Xiaoxue, Z. Yunling, D. Guozhi, *Colloids Surf. A* **447**, 81–87 (2014)
4. J. Xu, K. Fan, W. Shi, K. Li, T. Peng, *Sol. Energy* **101**, 150–159 (2014)
5. H. Yin, P.S. Casey, *Mater. Lett.* **121**, 8–11 (2014)
6. P. Liu, Y. Guo, Q. Xu, F. Wang, Y. Li, K. Shao, *Ceram. Int.* **40**, 5629–5633 (2014)
7. W.J. Li, C.Y. Kong, H.B. Ruan, G.P. Qina, G.J. Huang, T.Y. Yang, W.W. Liang, Y.H. Zhao, X.D. Meng, P. Yu, Y.T. Cui, L. Fang, *Solid State Commun.* **152**, 147–150 (2012)
8. H. Zhou, G. Fang, L. Yuan, C. Wang, X. Yang, H. Huang, C. Zhou, X. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 013503–013506 (2009)
9. J.M. Szarko, J.K. Song, C.W. Blackledge, I. Swart, S.R. Leone, S. Li, Y. Zhao, *Chem. Phys. Lett.* **404**, 171–176 (2005)
10. C. Klingshirn, *Phys. Status Solidi B* **71**, 547–556 (1975)
11. Y. Chen, X.L. Xu, *Phys. B* **406**, 3121–3124 (2011)
12. H.B. Zhou, H.Y. Zhang, L.W. Han, J.C. Han, *Superlattices Microstruct.* **64**, 563–568 (2013)
13. I.S. Kim, E.K. Jeong, D.Y. Kim, M. Kumar, S.Y. Choi, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 4011–4014 (2009)
14. J. Ma, F. Ji, D. Zhang, H. Ma, S. Li, *Thin Solid Films* **357**, 98–101 (1999)
15. G. Kaur, A. Mitra, K.L. Yadav, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **25**, 12–21 (2015)
16. T. Fukudome, A. Kaminaka, H. Isshiki, R. Saito, S. Yugo, T. Kimura, *Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. B* **206**, 287–290 (2003)
17. L. Miao, S. Tanemura, L. Zhao, X. Xiao, X.T. Zhang, *Thin Solid Films* **543**, 125–129 (2013)
18. D.A. Lamb, S.J.C. Irvine, *J. Cryst. Growth* **273**, 111–117 (2004)
19. A. Crossay, S. Buecheler, L. Kranz, J. Perrenoud, C.M. Fella, Y.E. Romanyu, A.N. Tiwari, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **101**, 283–288 (2012)
20. S. Huang, Q. Xiao, H. Zhou, D. Wang, W. Jiang, *J. Alloys Compd.* **486**, L24–L26 (2009)
21. H.J. Lee, J.H. Kim, S.S. Park, S.S. Hong, G.D. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* **25**, 199–206 (2015)
22. V. Devi, M. Kumar, D.K. Shukla, R.J. Choudhary, D.M. Phase, R. Kumar, B.C. Joshi, *Superlattices Microstruct.* **83**, 431–438 (2015)
23. M. Ahmad, E. Ahmed, Y. Zhang, N.R. Khalid, J. Xu, M. Ullah, Z. Hong, *Curr. Appl. Phys.* **13**, 697–704 (2013)
24. K. Baba, C. Lazzaroni, M. Nikravech, *Thin Solid Films* **595**, 129–135 (2015)
25. X. Yu, X. Yu, J. Zhang, H. Pan, *Mater. Lett.* **161**, 624–627 (2015)
26. J. Zhong, S. Muthukumar, Y. Chen, Y. Lu, H.M. Ng, W. Jiang, E.L. Garfunkel, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3401–3403 (2003)
27. Z. Pan, S.H. Morgan, A. Ueda, R. Aga Jr., A. Steigerwald, A.B. Hmelo, R. Mu, *J. Phys. Condens. Matter* **19** (2007) Article ID 266216
28. J.C. Sin, S.M. Lam, K.T. Lee, A.R. Mohamed, *Mater. Lett.* **91**, 1–4 (2013)
29. M.H. Choi, T.Y. Ma, *Mater. Lett.* **62**, 1835–1838 (2008)
30. R. Vettumperumal, S. Kalyanaraman, R. Thangavel, *J. Lumin.* **158**, 493–500 (2015)
31. A. Senthilraja, B. Subash, B. Krishnakumar, D. Rajamanickam, M. Swaminathan, M. Shabthi, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **22**, 83–91 (2014)
32. J. Hao, L. Fang, Y. Lei, G. Zeng, H.J. Zeng, *J. Mater. Chem. A* **2**, 1363–1368 (2014)
33. X. Zhang, S. Dong, X. Zhou, L. Yan, G. Chen, S. Dong, D. Zhou, *Mater. Lett.* **143**, 312–314 (2015)
34. J.C. Sin, S.M. Lam, I. Satoshi, K.T. Lee, A.R. Mohamed, *Appl. Catal. B Environ.* **258**, 148–149 (2014)
35. J.Z. Kong, Z. Wang, C.Y. Luan, M.L. Wang, F. Zhou, X.M. Wu, W.J. Zhang, K.J. Zhu, J.H. Qiu, J.A. Zapien, S.T. Lee, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **24**, 3868–3874 (2013)
36. A.A. Al-Ghamdi, O.A. Al-Hartomy, M. El Okr, A.M. Nawar, S. El-Gazzar, F. El-Tantawy, F. Yakuphanoglu, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **131**, 512–517 (2014)
37. R. Zamiri, A. Kaushal, A. Rebelo, J.M.F. Ferreira, *Ceram. Int.* **40**, 1635–1639 (2014)
38. R. Zamiri, A.F. Lemos, A. Reblo, H.A. Ahangar, J.M.F. Ferreira, *Ceram. Int.* **40**, 523–529 (2014)
39. Y. Zhang, L. Liu, J. Xing, L. Yu, J. Zhang, Z. Zhang, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **16**, 1573–1579 (2013)
40. X.H. Zhang, J. Chen, Y. Wu, Z. Xie, J. Kang, L. Zheng, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects* **384**, 580–584 (2011)
41. E. Bacaksiz, S. Aksu, S. Yilmaz, M. Parlak, M. Altunbaş, *Thin Solid Films* **518**, 4076–4080 (2010)
42. R. Chandramohan, T.A. Vijayan, S. Arumugam, H.B. Ramalingam, V. Dhanasekaran, K. Sundaram, T. Mahalingam, *Mater. Sci. Eng., B* **176**, 152–156 (2011)
43. R. Viswanatha, T.G. Venkatesh, C.C. Vidyasagar, Y.A. Nayaka, *Arch. Appl. Sci. Res.* **4**(1), 480–486 (2012)
44. K.B. Kumar, P. Raji, *Recent Res. Sci. Technol.* **3**, 48–52 (2011)
45. K. Ravichandrika, P. Kiranmayi, R.V.S.S.N. Ravikumar, *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* **4**, 336–338 (2012)
46. R.N. Gayen, K. Sarkar, S. Hussain, R. Bhar, A.K. Pal, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **49**, 470–477 (2011)
47. P. Mitra, S. Mondal, *Prog. Theor. Appl. Phys.* **1**, 17–31 (2013)
48. U. Pal, J.G. Serrano, P. Santiago, G. Xiong, K.B. Ucer, R.T. Williams, *Opt. Mater.* **29**, 65–69 (2006)
49. G. Xiong, U. Pal, J.G. Serrano, *J. Appl. Phys.* **101** (2007) Article ID 024317
50. R. Yoo, S. Cho, M.J. Song, W. Lee, *Sens. Actuators, B* **221**, 217–223 (2015)
51. C. Abed, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Ferid, *Appl. Surf. Sci.* **349**, 855–863 (2015)
52. R.P. Wang, G. Xu, P. Jin, *Phys. Rev. B* **69**, 113303–113304 (2004)
53. W. Bousslama, H. Elhouichet, B. Gelloz, B. Sieber, A. Addad, M. Moreau, M. Férid, N. Koshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 04DG13 (2012)
54. Y. Caglar, M. Ceaglar, S. Ilcan, F. Yakuphanoglu, *Spectrochim. Acta, Part A* **67**, 1113–1119 (2007)
55. J.D. Ingle, S.E. Crouch, *Spectrochemical analysis*, vol. 2 (Prentice Hall, New Jersey, 1988), pp. 87–89
56. Q.I. Rahman, M. Ahmad, S.K. Misra, M. Lohani, *Mater. Lett.* **91**, 170–174 (2013)
57. R. Yousefi, F.J. Sheini, M. Cheraghizade, S.K. Gandomani, A. Saaedi, N.M. Huang, W.J. Basirun, M. Azarang, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **32**, 152–159 (2015)
58. B. Yu, F. Wang, W. Dong, J. Hou, P. Lu, J. Gong, *Mater. Lett.* **156**, 50–53 (2015)
59. M. Rezaei, A.H. Yangjeh, *Appl. Surf. Sci.* **265**, 591–596 (2013)
60. I.K. Konstantinou, T.M. Sakellariades, V.A. Sakkas, T.A. Albanis, *Environ. Sci. Technol.* **35**, 398–405 (2001)
61. X. Bai, N. Pan, X. Wang, H. Wang, *J. Phys. Chem. C* **21**, 81–86 (2008)
62. H.C. Yatmaz, A. Akyol, M. Bayramoglu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 6035–6039 (2004)
63. M. Ma, W. Guo, Z. Yang, S. Huang, G. Wang, *J. Nanomater.* (2015) Article ID 538275