

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE
L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



N° /2024

UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA JIJEL

Faculté des sciences et de la technologie

Département de génie des procédés

Mémoire de Fin d'Études

Pour l'obtention du diplôme Master en Génie des Procédés

Spécialité : génie des procédés de l'environnement

Thème

Etude d'un semi-conducteur à base d'oxyde de zinc dans les application Environnementales

Présenté Par :

- Boudjatit Roumaïssa
- Mimoune Chaima

Encadré Par: Dr. N. Chabou

Date de soutenance : 02/07/2024

Jury de Soutenance

Président : Dr,Z .Sfaksi

MCB

Univ.ijel

Encadreur : Dr, N. Chabou

MCB

Univ. jijel

Examineur : Dr, L.Amirouche

MCB

Univ .jijel

Jury d'incubateur

Pr. A. BOUKABOU

Ingénieur. Mkidech

Promotion : 2023 /2024

Remerciements

Avant tous nous tenons à remercier Dieu, le tout puissant et miséricordieux, qui nous a accordé le courage et la volonté pour achever ce travail.

Nous souhaitons également remercier plusieurs personnes sans lesquelles ce travail n'aurait pas pu voir le jour. Un grand merci est donc :

Nous tenons à remercier Dr.N. Chabou , Docteur au département de génie des procédés de l'université de Jijel qui en tant que référent de notre travail de fin d'étude, ainsi que pour sa disponibilité, ses nombreux conseils et ses encouragements, pour sa patience, sa précieuse aide à la construction de ce mémoire .Nous remercions tous les enseignants et tous ceux à qui nous devons notre formation universitaire en général et ceux du département de Génie des Procédés en particulier.

Nous tenons à remercier aussi les membres du jury qui ont bien voulu juger notre travail .Nous tenons également à remercier toute l'équipe du laboratoire, Un grand merci pour leur collaboration, leur aide, leur encouragement, et les bons moments partagés qui ont rendu possible la réalisation de ce travail.

Nous adressons nos remerciements les plus sincères pour tous ceux qui ont contribué de près ou de loin, par leurs conseils, leurs encouragements ou leurs amitiés, à l'aboutissement de ce travail, trouvent ici l'expression de notre profonde reconnaissance.

Merci

Dédicace

*Avec l'expression de ma reconnaissance je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels qu'ils soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère : **A mon très***

cher papa,

De tous les pères, tu es le meilleur.

Tu as été et tu serais toujours un exemple pour moi par tes qualités humaines, ta persévérance et perfectionnisme. Pourriez-vous trouver dans ce travail le fruit de toutes vos peines et tous de vos efforts.

Puisse Dieu vous préserver et vous procurer santé et bonheur.

A celle qui m'a arrosé de tendresse et d'espoirs, à la source d'amour de patience et de sacrifice.

Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours tout au long de ma vie.

Puisse Dieu tout puissant, de préserver et t'accorde santé, longue vie et Bonheur ...

ma très chère maman

***A ma chère sœur Dounia,** Aucune dédicace ne peut exprimer la profondeur des sentiments fraternels et d'amour, d'attachement que j'éprouve à votre égard. Je tiens à exprimer ma gratitude sincère pour tous les encouragements que vous m'avez apportés cette année. Je vous remercie de votre amabilité et de votre soutien pendant mes moments difficiles, où je n'ai trouvé personne d'autre que vous, après que Dieu soit avec moi. Patience et amabilité. Je vous remercie pour tout. Ma sœur la plus précieuse du monde, je t'aime énormément.*

***A mes chers frères rami et ala** pour ses encouragements.*

J'implore Allah de vous réserver un avenir meilleur, de vous accorde longue vie pleine de joie et de vous protéger, garder et renforcer notre fraternité.

*A mon cher chat **Mino**, que j'aime*

*À mes chères meilleurs amis "**Imen, h**" depuis que je vous connaissait, vous n'avez jamais cessé de me soutenir. . Vous m'as toujours voulu le meilleur. Vous avez partagé avec moi les meilleurs moments de ma vie, aux moments les plus difficiles de ma vie, vous étiez toujours à mes côtés, je vous remercie de ne jamais m'avoir déçu.*

*Je le dédie aussi à ma chère copine "**Zineb, hana ,douha, roumaïssa, meriem**" ,que j'aime beaucoup pour tous, ce qu'on a partagé durant ces années.*

*A ma chère binôme **Roumaïssa**, merci pour tout ce que tu as fait pour la réussite de ce travail.*

***A ma promo**, en souvenir des moments heureux passés ensemble*

A TOUTE MA FAMILLE ET A TOUS MES AMIS

Chaima

Dédicace

Je l'ai reçu et aujourd'hui, j'ai embrassé une grande gloire. Le rêve n'était pas proche et le chemin n'était pas facile, mais... Je suis arrivé.

Louange à Dieu, Merci, amour et gratitude pour le début et la fin. Louange à Dieu, grâce à qui j'ai atteint les objectifs les plus élevés.

Avant toute chose, je remercie Dieu, le tout puissant, qui m'a aidé et m'a donné la force, la santé et le courage pour réaliser ce travail et poursuivre mes études.

Je dédie ce travail à ma mère et mon père qui ont toujours été à mes côtés et m'ont toujours soutenu tout au long de ces longues années d'études. En signe de reconnaissance, qu'ils trouvent ici, l'expression de ma profonde gratitude pour tout ce qu'ils ont consenti d'efforts et de moyens pour me voir réussir dans mes études.

À mon moi grand et ambitieux qui a enduré tous les pièges et accompli malgré les difficultés.

À mes adorables frères : Moussa, Ishak, Abd el Bassat, AbdEssalam, Amine, Achref et Ala el Din.

À la femme de mon frère Amina et à ses enfants, Ayoub et Kossay.

À mes cousines et tantes : Mariem, Wissal, Noussaiba, Imen, Belkis et Sara

À mes meilleures amies : Djihan, Wissem, Chaima, Youssra, Assia, Ibtissem, Hana, Meriem,

Doha, Khawla, Asma, Nissa, Nouha, Sara, Oumniaet Mon âme sœur Roumaissa.

À mon binôme Chaima avec qui j'ai partagé des moments difficiles mais agréables lors de la réalisation de ce travail.

À toute ma famille, mes amis, et à tous ceux que mon cœur aime et que ma plume ne mentionne pas, merci pour tout le soutien et l'amour que vous m'apportez.

Roumaissa

Table des matières

Listes des tableaux	
Listes des figures	
Liste des acronymes	
<i>Introduction Générale</i>	1
Chapitre I	
<i>Etude bibliographique sur ZnO</i>	
Introduction	3
I.1. Propriétés du ZnO	3
I.1.1. Propriétés structurales du ZnO.....	4
I.1.2. Les propriétés optiques du ZnO.....	5
I.1.3. Les propriétés électriques du ZnO	6
I.1.4. Les propriétés chimiques du ZnO.....	6
I.2. L'oxyde de zinc en couches minces	7
I.2.1. Définition d'une couche mince	7
I.2.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince	7
I.3. Application du ZnO en couche mince	8
I.3.1. cellule solaires	8
I.3.2. Diodes électroluminescentes(LED)	8
I.3.3. Capteur de gaz.....	9
I.3.4. Photo catalyseur	10
I.3.4.1 Définition de la photo catalyse Hétérogène.....	11
I.3.4.2. Principe et mécanisme de la photo catalyse Hétérogène.....	11
I.3.4.2. Les avantages et les inconvénient de la photo-catalyse Hétérogènes.....	13
I.3.4.3. Paramètre affectant l'activité photo-catalytique	13
Conclusion	15
Chapitre II	
<i>Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation des couches minces de ZnO</i>	
Introduction	16
II.1. Matériel et montage d'élaboration :	16
II.1.1. Produits chimiques :.....	16
II.1.2. Bain d'électrodéposition.....	16
II.1.3. Préparation des substrats	17
II.2. Montage d'électrodéposition.....	17
II.2.1. Cellule électrochimique :	18
II.2.2. Electrodes	19

II.2.2.1. L'électrode de travail (ET).....	19
II.2.2.2. La contre électrode.....	19
II.2.2.3. L 'électrode de référence	20
II.3. Technique d'élaboration et de caractérisation.....	21
II.3.1. Technique électrochimiques.....	21
II.3.1.1. La chrono ampérométrie :	21
II.3. 2. Techniques de caractérisation	21
II.3.2.1. La diffraction de rayons X (DRX)	21
II.3.2.2. Microscope électronique à balayage (MEB).....	24
II.3.2.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	25
II.3.2.3. Spectroscopie UV-Visible :.....	27
II.4. Mesure de l'épaisseur des films déposés :.....	28
II.5. Tests de photodégradation	29
Conclusion	29

Chapitre III

Résultats et discussion

Introduction	30
III.1. Mécanisme de l'électrodéposition	30
III.2. Résultats des caractérisations.....	31
III.2.1. Propriétés structurales	31
III.2.2. Taille des cristalline.....	32
III.2.3. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage	33
III.2.4 Analyse par la Transformée de Fourier Infrarouge (FTIR).....	34
III.2.5. Propriétés optiques	35
III.2.5.1. Transmittance	35
III.2.5.2. Gap optique.....	37
III.2.6. L'activité photocatalytique.....	38
III.2.6.1. Photodégradation du bleu de méthylène (BM) par l'oxyde de Zinc (ZnO).....	38
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	44
<i>Références</i>	43

Listes des tableaux***Chapitre I******Etude bibliographique sur ZnO***

Tableau I.1. Récapitulatif des caractéristiques de la structure Cristalline.....	5
Tableau I.2. Quelques propriétés optiques de ZnO	6

Chapitre II***Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation descouches minces de ZnO***

Tableau II.1 . Composition chimique du bain d'électrodéposition et conditions opératoires d'obtention undépôt de ZnO.....	16
---	----

Chapitre III***Résultats et discussion***

Tableau III.1. Les valeurs des paramètres structuraux des couches à différents temps de dépôt.	32
Tableau III.2: Constantes apparentes de vitesse et temps de demi-vie de la dégradation photocatalytique du BM en présence des couches mince ZnO.	42

Listes des figures

Chapitre I

Etude bibliographique sur ZnO

Figure I.1. Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle	3
Figure I.2: Différentes structures de l'oxyde de Zinc.....	4
Figure I.3 Schéma de la structure d'une cellule solaire.....	8
Figure I.4 Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO.....	9
Figure I.5. Schéma du mécanisme de dégradation photo-catalytique	11

Chapitre II

Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation des couches minces de ZnO

Figure II.1 : Schéma du montage électrochimique.	18
Figure II.2. Cellule de travail à trois électrodes.	18
Figure II.3. Electrode de travail à base d'ITO.....	19
Figure II.4. Contre électrode	20
Figure II.5. L 'électrode de référence	20
Figure II.6. Courbe typique du courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).	21
Figure II.7. Famille de plans cristallins en condition de Bragg.	22
Figure II.8. Image de diffraction de rayons X (DRX)	24
Figure II.9. Schéma illustrant la poire d'interaction entre le faisceau d'électrons primaires et la surface de l'échantillon	25
Figure II.10. Image de MEB.....	25
Figure II.11. Image de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	27
Figure II.12. Principe de la spectrophotométrie UV-Visible	27

Chapitre III

Résultats et discussion

Figure III.1: Spectres de DRX des couches minces de ZnO en fonction du temps de dépôt.	32
Figure III.2 Évolution du largeur à mi -hauteur (FWHM)) et de la taille des cristallites en fonction du temps de dépôt des couches minces ZnO	33
Figure III.3: Images MEB de couches minces élaborés par électrodéposition (a)t = 45min, (b) .. t = 60min et (c)t = 90min	34
Figure III.4: Spectres FTIR typiques des films ZnO pour un temps de dépôt 60	35
Figure III.5: Spectres de transmission des couches de ZnO préparées durant différents temps de dépôt.....	37
Figure III.6: Variation du gap optique et du désordre en fonction des différentes durées de dépôt	38
Figure III.7 L'activité photocatalytique relative des couches minces de ZnO.....	40

Figure III.8. Le taux de dégradation de BM sous l'irradiation à 665nm en présence de couche mince de ZnO pour différentes durées d'exposition.....	41
Figure III.9 L'étude cinétique de la dégradation photocatalytique de BM sous irradiation de en présence des couches minces ZnO en fonction du temps de dépôt	42
Figure III.10 : Variation de K_{app} en fonction du temps de dépôt	43

Liste des acronymes

POA	Procédés d'oxydation avancés
ZnO	l'oxyde de zinc
TCO	les oxydes transparents conducteurs (Transparent conductive oxyde)
BV	la bande de valence
BC	la bande de conduction
SC	Semi-conducteur
ZnCl₂	Chlorures de zinc
H₂O₂	L'eau oxygénée
KCl	Le chlorure de potassium
ITO	oxyde d'étain dopé à l'indium
E_g	Energie de gap
h +	Trou
e -	Electron
λ	Longueur d'onde
Å	Ångström
eV	Electron volt
DRX	Diffraction des Rayons X
MEB	Microscope électronique à balayage
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
FWHM	largeur à mi-hauteur du maximum en anglais full width at half maximum
UV	Ultraviolet
BM	Bleu de méthyle
OM	Matière organique
Ads	Adsorbé
K_{app}	Constante apparent
KL-H	Constante de Langmuir-Hinshelwood
R²	Coefficient de corrélation
A	absorbance
T	transmission
n	indice de réfraction
α	coefficient d'adsorption



Introduction Générale

Au cours de la dernière décennie, la vie sur terre est menacée par divers problèmes, dont la pénurie et la pollution de l'eau. En effet, l'accroissement de la population, l'industrialisation et le développement de l'urbanisation combinées à la rareté de l'eau, sont les causes principales qui provoquent une pression sur les réserves d'eau naturelles. Les rejets domestiques et industriels ainsi que les pollutions d'origine agricole ont grandement contribué à la dégradation de la qualité des eaux de surface et souterraines. Il faut donc trouver des systèmes efficaces et économiquement intéressants pour traiter les effluents avant leur rejet dans l'environnement

Ces dernières années beaucoup de travaux publiés dans la littérature sont consacrés à l'émergence de nouveaux procédés de traitement ; parmi lesquels, les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) occupent une place importante. Ces procédés permettent la dégradation de polluants organiques, à température ambiante et pression atmosphérique, jusqu'à laminéralisation complète des polluants par des espèces radicalaires.

La photocatalyse hétérogène apparaît comme l'un des POA les moins onéreux à mettre en place pour conduire à la dégradation des composés organiques non biodégradable, ce procédé repose sur la photo-excitation d'un catalyseur solide nommé semi-conducteur par un rayonnement lumineux générant ainsi la paire e^-/h^+ , ces derniers peuvent réagir avec des espèces adsorbées à la surface du catalyseur. L'enjeu pour la recherche est de développer des matériaux semi-conducteur sensibles, respectueux de l'environnement.

L'oxyde de zinc ZnO est un semi-conducteur appartenant à la famille II-VI ; il est du type n avec un gap direct de l'ordre de 3.37eV à la température ambiante, il attire un intérêt considérable lorsqu'il est utilisé comme photocatalyseur, pour la destruction d'une large gamme de polluants organiques. Les couches minces ZnO peuvent être préparées par plusieurs techniques telle que : pulvérisation, dépôt chimique en phase vapeur, bain chimique, électrodeposition, spray pyrolyse et sol gel.

Le présent travail a pour objectif la synthèse et la caractérisation des couches minces ZnO par électrodeposition en vue de leurs applications pour la dégradation des polluants organiques. La méthode électrodeposition adoptée dans ce travail est une technique non coûteuse, facile à mettre en œuvre et offre la possibilité de déposer des films sur des larges surfaces.

Ce mémoire comprend trois chapitres :

- Le premier chapitre est un rappel bibliographique sur diverses propriétés et applications des couches minces ZnO.
- Le second chapitre est consacré à méthode utilisée au cours de notre travail, en l'occurrence, électrodéposition, ainsi que la description des expériences menées durant le travail : le montage de dépôt et les conditions expérimentales utilisées pour élaborer les couches minces de ZnO
- Le troisième chapitre regroupe les résultats obtenus et leur discussion.
- Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale qui résume les différents résultats de ce travail.

Chapitre I :
Etude bibliographique sur ZnO

Introduction

L'oxyde de zinc (ZnO : 81.38 g.mol^{-1}) est un matériau binaire dont la température de fusion est de 1975°C et une masse volumique de 5.6 g.cm^{-3} . A l'état naturel ZnO se présente généralement sous forme de poudre inodore, de couleur blanche, appelée « zinc blanc » ou « blanc de zinc ». L'oxyde de zinc que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de Zincite cristallise selon la structure hexagonale compacte du type würtzite. ZnO est un semi-conducteur de la famille II-VI, de type n, car le zinc et l'oxygène appartiennent, respectivement, à la deuxième colonne et la sixième colonne du tableau périodique des éléments. C'est un matériau non toxique, très abondant dans la nature avec une forte stabilité chimique et thermique [1]

Il possède des caractéristiques physiques qui permettent son utilisation dans de nombreuses applications. Ainsi par exemple, compte tenu de ses propriétés de photoluminescence [2] et de cathode luminescence très intéressantes [3-4], il est possible de l'utiliser comme matériau piézoélectrique et dans bien d'autres domaines.

Ce premier chapitre est consacré à une description générale de l'oxyde de zinc. Dans une première partie, nous nous intéressons à ses propriétés structurales électriques et optiques. Ensuite nous terminons ce chapitre par les différents domaines d'applications de l'oxyde de zinc en couches minces.



Figure I.1. Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle

I.1. Propriétés du ZnO

Les caractéristiques de l'oxyde de zinc sont diverses et peuvent être utilisées dans différentes applications électriques et optique. Nous mentionnons ci-dessous ces diverses caractéristiques.

I.1.1. Propriétés structurales du ZnO

L'oxyde de zinc peut se cristalliser suivant trois structures :

- La structure rocksalt (NaCl) apparaît lorsque des pressions très élevées (10 –15 GPa) sont appliquées sur la structure Würtzite. Cette structure est métastable et peut persister à pression atmosphérique.
- La structure blende peut être obtenue lorsque le ZnO est déposé sur certains Substrats de symétrie cubique,
- la structure würtzite stable dans les conditions normales.[5]

Dans les conditions thermodynamiques normales (à la température ambiante), l'oxyde de Zinc cristallise dans le groupe d'espace à symétrie hexagonale wurtzite P63mc, avec pour paramètres de maille :

$$a = b = 3,250 \text{ \AA} \text{ et } c = 5,207 \text{ \AA} \text{ et } \alpha = 120^\circ$$

La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont :

$$\text{O} : (0, 0, 0) ; (1/3, 2/3, 1/2)$$

$$\text{Zn} : (0, 0, 3/8) ; (1/3, 2/3, 7/8)$$

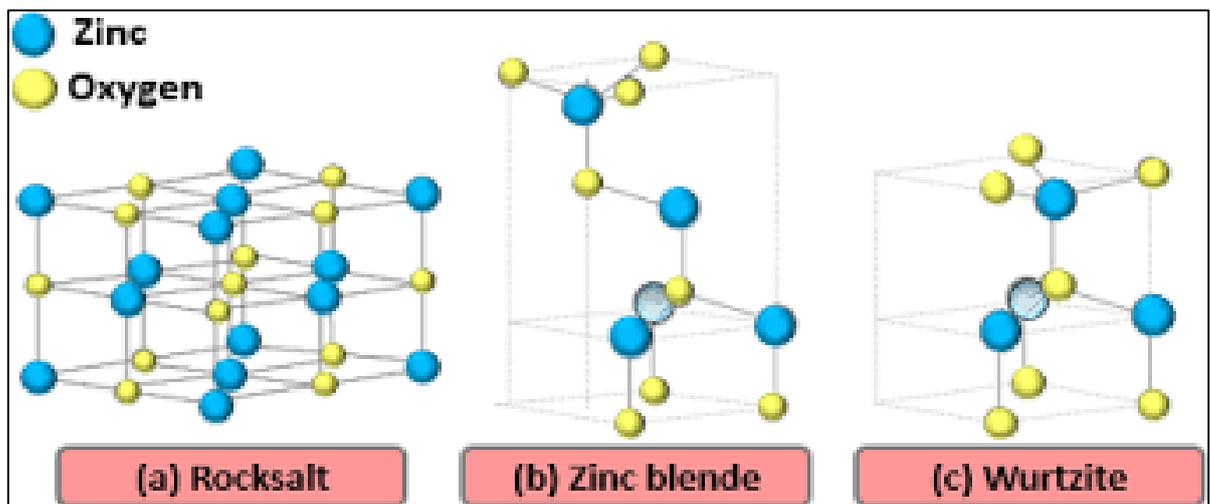


Figure I.2: Différentes structures de l'oxyde de Zinc

Tableau I.1. Récapitulatif des caractéristiques de la structure Cristalline

Réseau	Hexagonal wurtzite	
Parameters de maille	a= b= 3.2498 Å c=5.2066 Å	
Distance entre Zn²⁺ et O²⁻ les plus proches voisins	Suivant l'axe c d=1.96 Å Pour les autres d=1.98 Å	
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre =1.31 Å , O neutre =0,66 Å
	Liaison ionique	Zn ²⁺ =0.06Å, O ²⁻ = 1.38 Å (Shannon) Zn ²⁺ =0.70 Å , O ²⁻ = 1.32 Å (Pauling)
Rayon cristallin pour une coordination Tétraédrique	Zn ²⁺ =0.74 Å , O ²⁻ = 1.24 Å (Goldsmid)	

I.1.2. Les 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 TOC (transparent conductive oxide) avec ou sans dopage .

Le ZnO bénéficie d'une largeur de bande interdite très élevée qui varie de 3,1 à 3,4 eV suivant les techniques de synthèse utilisées et le dopage extrinsèque du matériau. Cependant, la valeur de référence de l'énergie de bande interdite E_g d'un ZnO non dopé est de 3,3 eV. Il présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra violets .Sous forme de couche mince,. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 [6,7]. Il est très intéressant en raison de ses caractéristiques remarquables, comme la largeur de sa bande interdite, qui permet d'émettre du visible à l'ultraviolet. Par ailleurs, son écart direct entraîne des recombinaisons radiatives extrêmement performantes.

L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite (gap optique) [8,9].

Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence. 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 ; ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du

proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 665 nm). Quelques propriétés optiques de ZnO sont récapitulées dans le tableau.2.

Tableau I.2. Quelques propriétés optiques de ZnO .

Coefficient d'absorption	104 cm ⁻¹
Indice de réfraction à 560nm	1.8-1.9
Constante diélectrique	$\epsilon_{\perp}=7.8$ $\epsilon_{\parallel} = 8.7$
Transmittance (visible)	80-90 %

I.1.3. Les propriétés électriques du ZnO

L'oxyde de zinc possède des propriétés électriques très intéressantes du point de vue de la microélectronique. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante [10-11]. 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) d'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi-conducteur de type n (due à la présence des atomes de zinc interstitiels). 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 [12].

Les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde de zinc en couche mince se situent dans l'intervalle [10⁻⁴-10⁹ cm] [13-14]. Ces valeurs sont très dépendantes des paramètres expérimentaux et, en particulier des traitements thermiques.

I.1.4. Les propriétés chimiques du ZnO

La capacité d'une substance à jouer le rôle de catalyseur dans un système donné est conditionnée par sa composition chimique et ses caractéristiques de surface. La performance du ZnO est influencée par sa méthode de préparation. Son origine réside principalement dans la perfection du réseau cristallin et dans les caractéristiques semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...). Le ZnO sert de piège et de capteur chimique pour les gaz (H₂S, CO₂, H₂, CH₄). Il peut agir comme catalyseur photochimique dans plusieurs réactions telles que l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène ou encore l'oxydation des phénols

au niveau de l'eau. On a également employé des couches minces de ZnO afin de stimuler la réaction de cuivre. Des recherches récentes examinent de nouvelles formes de ZnO pour des applications telles que des catalyseurs ou des capteurs, qui présentent des propriétés chimiques favorables. On a créé un matériau poreux à basse température à partir de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dans un réacteur à cavitation acoustique. Le procédé repose sur l'activation ultrasonique de la réaction entre NH_3 et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dans un milieu aqueux.

En raison de ces caractéristiques exceptionnelles, le ZnO en couches minces s'annonce comme le matériau du 21^{ème} siècle. [15]

I.2. L'oxyde de zinc en couches minces

I.2.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince (en anglais : thin film) est un revêtement de matériaux mince allant des fractions d'un nanomètre à plusieurs micromètres d'épaisseur. Ces revêtements modifient les propriétés du substrat sur lesquels ils sont déposés. Ils sont principalement utilisés [16] :

- Dans la fabrication de composants électroniques tels que des cellules photo-voltaïques en raison de leurs propriétés isolantes ou conductrices.
- Pour la protection d'objets afin d'améliorer les propriétés mécaniques, de résistance à l'usure, à la corrosion ou servant de barrière thermique, il s'agit par exemple du chromage.
- Pour modifier les propriétés optiques d'objets, en particulier citons les revêtements décoratifs (exemple de dorure) ou modifiant le pouvoir réflecteur de surfaces (verres anti-reflex ou miroirs).

Les propriétés physiques et chimiques des couches minces peuvent différer de celles des objets macroscopiques selon toutes leurs dimensions, par exemple un matériau isolant lorsqu'il est de dimensions macroscopiques peut devenir conducteur électrique sous forme de couche mince du fait de l'effet tunnel [17].

I.2.2. Etapes de formation et croissance d'une couche mince

La formation d'une couche mince passe toujours par trois étapes qui peuvent être séparées selon le processus suivants [18]:

- 1/ Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer : elles peuvent provenir de sources différentes: solide liquide ou vapeur.
- 2/ Transport de ces espèces de la source vers le substrat : c'est la partie cruciale d'un dépôt

par ce que la manière de transport détermine la qualité de la couche (film).
 3/ Dépôt et croissance de la couche sur le substrat : l'état de la surface du substrat joue un rôle important dans le processus du dépôt et essentiellement dans l'orientation de la structure de la couche.

I.3. Application du ZnO en couche mince

L'oxyde de zinc présente plusieurs domaines d'applications, cela peut être lié aux variétés de ces propriétés

I.3.1. cellule solaires

Les cellules solaires sont des dispositifs constitués de matériaux semi-conducteurs qui réalisent la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. 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 et d'améliorer les propriétés de diffusion électronique et de collection des charges. Une récente étude a montré que l'utilisation du ZnO en surface et sous certaine condition peut également améliorer l'efficacité de la cellule solaire. 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 [19]. En effet plus la surface de la cellule est rugueuse, plus la lumière peut se diffuser dans le matériau. Ceci a pour conséquence d'allonger le parcours des photons et d'augmenter les chances d'absorber la lumière pour libérer des porteurs de charge. La rugosité du ZnO dépend de ses paramètres technologiques de dépôt et il est dans ce cas important de les contrôler.

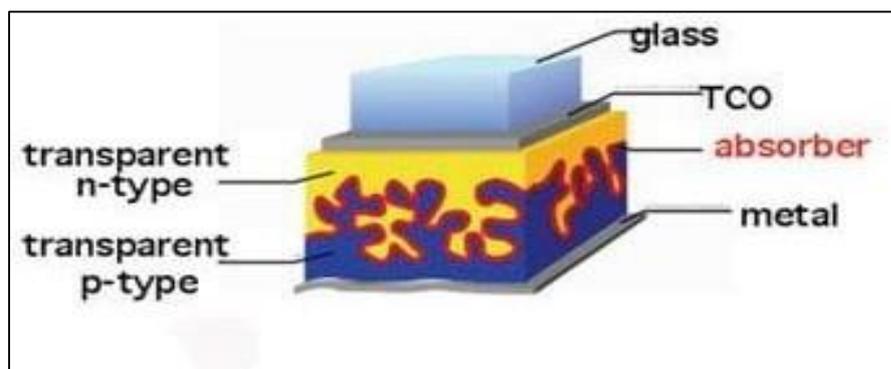


Figure I.3 Schéma de la structure d'une cellule solaire

I.3.2. 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. L'oxyde de zinc (ZnO), qui

est un semi-conducteur II-VI, présente de nombreuses opportunités dans le domaine de l'optoélectronique dans le domaine UV, en particulier pour la fabrication de dispositifs électroluminescents (LED). Les principales caractéristiques du ZnO pour ces applications incluent une forte liaison excitonique (60 meV), contre 21 meV pour le GaN, lui conférant ainsi de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante [20]

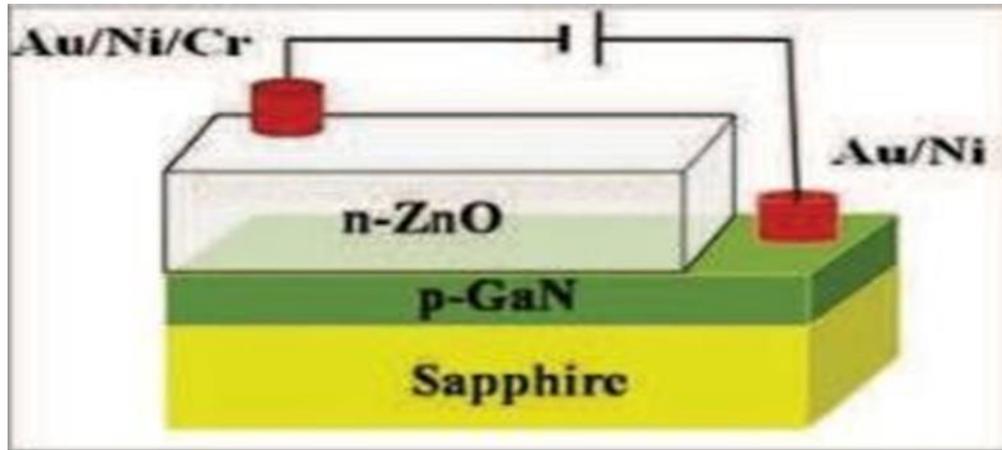


Figure I.4 Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO

I.3.3. Capteur 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.

La détection de gaz se base sur le phénomène d'interaction gaz-solide, et plus précisément sur l'adsorption des molécules de gaz telles que : CO, CO₂, H₂, NO₂, H₂S, par la surface de la couche ZnO, et suite à cette interaction il se produit à la surface du matériau des réactions d'oxydoréduction qui vont faire varier la résistivité électrique du détecteur : (augmentation ou inverse) de la résistivité de la couche de ZnO : si une couche de ZnO est immergée par exemple dans un milieu gazeux réducteur (CO ; H₂, les hydrocarbures...) cela va engendrer une augmentation de la résistivité ainsi que si dans ce milieu gazeux existe un gaz oxydant, une baisse de la résistivité va se produire. De nombreuses études ont montré que les couches minces ZnO constituaient un très bon candidat pour la détection de ces gaz : le CO, l'éthanol, l'acétone.[21-22]

I.3.4. Photo catalyseur

La photo catalyse est ainsi principalement utilisée pour la purification de l'air et le traitement des eaux. Elle est aussi utilisée dans la décoloration de défluent aqueux colorés (industries textiles), l'élimination des mauvaises odeurs et le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments).

La photo catalyse repose sur une excitation électronique qui se produit à la paroi d'un photo réacteur.

Le principe de la photo-catalyse repose sur trois étapes :

- i) Production de paires-électron/lacune positive. Lorsque le photo-catalyseur est exposé à une lumière de photons dépassant l'énergie de la bande interdite, un électron est transféré de la bande de valence vers un orbital vide de la bande de conduction. La bande de valence est alors augmentée d'un trou et l'électron est transféré dans la bande de conduction.
- ii) Séparation des électrons et des trous. La durée de vie des électrons/trous est courte et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Pour que la photo-catalyse soit possible, il faut éviter la recombinaison. Cela est rendu possible par le transfert des charges libres et leur rattrapage sur un niveau intermédiaire. Les charges créées diffusent ensuite dans le matériau et finissent par réagir avec des espèces présentes à la surface. Celles-ci acceptent ou donnent un électron qu'elles ont reçu ou donné : ce sont les espèces oxydantes ou réductrices qui nous intéressent pour la dépollution.
- iii) Réaction d'oxydoréduction. Les charges générées diffusent rapidement et la recombinaison de la paire se traduit par une dissipation de chaleur. Ainsi, pour que la photo-catalyse soit possible, il faut qu'aucun électron ne soit recombattu. L'élimination de la paire est alors possible dès lors que l'électron est transféré à la surface. Les charges générées diffusent alors dans le matériau et finissent par réagir avec des entités qui sont présentes à la surface. Ces dernières, acceptent ou donnent un électron qu'elles reçoivent ou donnent ce sont des espèces oxydo-réductrices.

Le photo-catalyseur est un semi-conducteur présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les isolants et les métaux. Un semi-conducteur serait isolant à une température de zéro kelvin (zéro absolu), contrairement à un métal. Plusieurs photo-catalyseurs tel que : TiO_2 , ZnO , Bi_2O_3 , CeO_2 , BaTiO_3 , CdS , ZnS ...etc, ont été testés pour la dégradation photochimique des substances chimiques organiques. [23-24]

I.3.4.1 Définition de la photo catalyse Hétérogène

La photo-catalyse hétérogène repose sur un processus de photo-excitation d'un semi-conducteur solide qui entraîne la génération d'espèces radicalaires en présence d'eau et de Dioxygène. Le semi-conducteur (ou photo-catalyseur) est choisi pour sa capacité à convertir le nombre de photons reçus en espèces radicalaires. Le mécanisme de la photo-catalyse Hétérogène peut se décomposer en plusieurs étapes :

- Transfert de / des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
- Adsorption d'au moins un réactif
- Réactions en phase adsorbée
- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals
- Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide. Plusieurs semi-conducteurs photo-catalytiques tels que TiO_2 , ZnO , CdS et CO_2 ...ont été intensivement Étudiés dans la dégradation des polluants organique [25]

I.3.4.2. Principe et mécanisme de la photo catalyse Hétérogène

La photo-catalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($E_c - E_v$), permettant de faire passer des électrons de la bande de valence (E_v), à la bande de conduction (E_c). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes », h^+) sont ainsi générées dans la bande de valence, et un système oxydoréducteur est créé. Si leur durée de vie le permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. Si les espèces chimiques qui en résultent, réagissent avant que les transferts électroniques inverses aient lieu, des transformations chimiques dites photo-catalytiques peuvent ainsi être engendrées

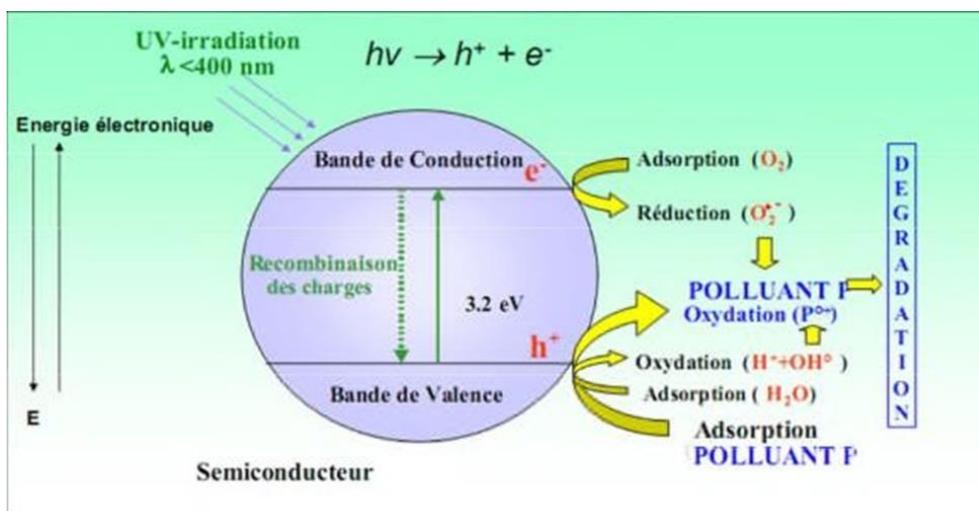


Figure I.5. Schéma du mécanisme de dégradation photo-catalytique

L'accepteur d'électrons le plus probable est la molécule de dioxygène réduite en radical super-oxyde (O_2^-). L'eau adsorbée à la surface du catalyseur est oxydée en radical OH^\bullet . Le mécanisme général de la photo-catalyse proposé dans la littérature est basé sur la formation des espèces radicalaires très réactives OH^\bullet à la surface du catalyseur. Il y a création d'un trou positif (h^+) au niveau de la bande de valence (e^-), due à l'éjection d'un électron (e^-) vers la bande de conduction [26]. Cette étape est très rapide (quelques femto-secondes).



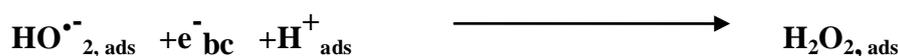
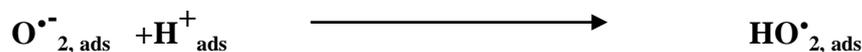
La durée de vie des paires électron-trou (e^-/h^+) est très courte et leur recombinaison est exothermique. Pour que la photo-catalyse soit efficace, il faut limiter la recombinaison (h^+/e^-). Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires [27]. Ainsi, le piégeage des électrons peut s'effectuer au niveau des sites défectueux du titane ou, des molécules d'oxygène adsorbées.

Les charges créées migrent donc en surface. Leur transfert vers des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons, est une voie de réaction possible. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution. Les électrons sont ainsi captés par les atomes de catalyseur de surface, ou par des molécules électrophiles adsorbées. En général, il s'agit du dioxygène, qui forme le radical super oxyde [28], selon l'équation suivante :

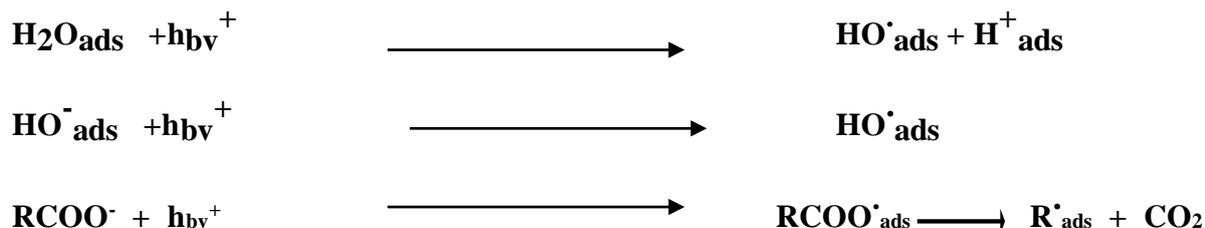


En présence de protons adsorbés, le radical super oxyde peut amener à la formation de peroxyde d'hydrogène [29].

Celui-ci peut réagir en tant qu'oxydant ou être décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle par scission homolytique :



Les trous (h^+) oxydent certaines espèces susceptibles de donner des électrons comme les molécules d'eau, les ions hydroxydes ou les composés organiques :



A leur tour, les espèces générées (HO^\bullet , O^{2-} , R^\bullet) sont très réactives et peuvent oxyder des composés adsorbés à la surface ou proche de la surface du semi-conducteur jusqu'à les minéraliser.

I.3.4.2. Les avantages et les inconvénients de la photo-catalyse Hétérogène

Les avantages

- Installation simple, dégradation efficace des polluants organiques.
- La minéralisation complète.
- Processus pouvant être exécuté à la basse température.
- Pas d'additifs chimiques.
- Destruction par minéralisation complète des polluants (COV) à température ambiante.

Les inconvénients

- Limitation par le transfert de masse.
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
- Colmatage les filets.
- Récupération par nécessaire du photo-catalyseur après réaction [30]

I.3.4.3. Paramètre affectant l'activité photo-catalytique

L'efficacité de la dégradation photo-catalytique dépend fortement des conditions opératoires telles que :

L'oxygène dissous

La présence d'oxygène dissous (accepteur d'électrons) est essentielle pour l'élimination photo-catalytique des polluants organiques. Les molécules d'oxygène adsorbées à la surface du catalyseur, favorisent la séparation des charges en limitant leur recombinaison en formant les ions radicalaires super oxyde $\text{O}^{2\bullet-}$, ils peuvent également contribuer à la stabilisation des radicaux organiques issus des polluants présents dans la solution aqueuse

Le pH de la solution

Le pH est l'un des paramètres déterminant l'efficacité photo-catalytique. En effet, l'adsorption du polluant est étroitement liée au pH du milieu. Ainsi, en solution aqueuse, le pH affecte énormément la charge de la surface du catalyseur (elle peut être négative ou positive selon le pH de la solution) comme il peut également avoir un effet sur la charge du polluant à éliminer [31].

La température

La température est un paramètre important, son augmentation a une influence sur la vitesse de dégradation due à la fréquence croissante des collisions entre les molécules en solution par l'effet thermique ce qui entraîne des modifications des propriétés de sorption du catalyseur [32]. Une réduction de l'activité photo-catalytique a lieu entre 20°C et 80°C due à deux raisons majeures ; la désorption favorisée par la faible dépendance de la vitesse de réaction vis-à-vis de la température [33] et l'augmentation du phénomène de recombinaison des paires d'électron/trou [34].

La concentration en catalyseur

La vitesse de réaction initiale de dégradation est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur engagé, cela indique que le système catalytique est vraiment hétérogène. Cependant, à partir d'une certaine valeur de concentration en catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la quantité de catalyseur [35]. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du photo-réacteur. En revanche, pour des grandes concentrations en catalyseur, la suspension devient opaque et l'absorption de la lumière par les particules de photo-catalyseur n'est pas totale ce qui diminue l'efficacité de la réaction photo-catalytique, ce phénomène est connu par l'effet d'écran [36].

L'intensité du flu lumineux

L'efficacité photo-catalytique dépend de la longueur d'onde pour laquelle l'excitation des électrons est efficace et de l'intensité lumineuse pour un rendement optique optimal. La paire électron-trou ne se forme que si l'énergie photonique d'irradiation ou d'excitation est supérieure ou égale à celle de bande interdite du semi-conducteur. Cette énergie (E en eV) est inversement proportionnelle à la longueur d'onde d'un photon (λ en nm).

Conclusion

Ce premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique de l'oxyde de zinc.

Nous avons montré dans un premier temps ses propriétés structurales, optiques, électriques et chimiques afin de mieux comprendre l'intérêt de l'utilisation de ce matériau dans certains domaines.

Dans un second temps, nous avons fait une présentation de ses principales applications possibles qui concernent les cellules solaires, les capteurs de gaz, les diodes luminescentes, la photo-catalyseur.

Les performances de ces applications dépendent directement du mode de préparation du matériau

Chapitre II:

Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation des couches minces de ZnO

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons expliquer les diverses étapes utilisées pour le dépôt de couches minces, ainsi que les techniques utilisées pour la caractérisation de ces couches.

D'abord, nous décrirons le principe et le dispositif expérimental de la technique de dépôt par électrodéposition dont nous avons fait usage pour fabriquer les couches minces de ZnO. Ensuite nous présenterons les différentes techniques employées pour mesurer les différentes propriétés du ZnO.

II.1. Matériel et montage d'élaboration :

II.1.1. Produits chimiques :

Lors de l'électrodéposition des différents films on a utilisé les produits chimiques suivants :

- Chlorures de zinc [ZnCl_2], produit Sigma Aldrich, comme précurseurs de l'oxyde de zinc.
- L'eau oxygénée [H_2O_2 , produit Sigma Aldrich], comme précurseur d'oxygène.
- Le chlorure de potassium (KCl) servant comme électrolyte support pour l'étude électrochimique.

II.1.2. Bain d'électrodéposition

Les surfaces en ZnO sont appliquées par électrodéposition à partir des bains, et dans des conditions spécifiques de fixation (voir tableau II.1). Le ZnCl_2 sert de précurseur pour les ions Zn^{2+} et KCl afin d'accroître la conductivité électrique de la solution.

Tableau II.1 . Composition chimique du bain d'électrodéposition et conditions opératoires d'obtention undépôt de ZnO

	Composition	Concentration (M)
Composition du bain	KCl	0.1
	H_2O_2	$5 \cdot 10^{-3}$
	ZnCl_2	$5 \cdot 10^{-3}$
Conditions expérimentales	pH	5-6
	Température (°C)	65
	Potentiel(V)	-1

II.1.3. Préparation des substrats

Pour déposer les couches minces de ZnO, nous avons utilisé des substrats en verre à base d'oxyde d'étain dopé par l'indium (ITO). Les surfaces de ces substrats ne doivent pas comporter aucun défaut de surface en particulier les rayures et les défauts de planéité.

Le nettoyage des substrats est une étape très importante, car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées, il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. Par les étapes suivantes :

- Immersion dans l'acétone pendant 10 minutes, suivi d'un rinçage à l'eau distillée.
- Immersion dans l'éthanol pendant 10 minutes, pour éliminer les traces de graisse et d'impuretés collées à la surface du substrat, puis un rinçage à l'eau distillée.



Ethanol 10 min

Acétone 10 min

II.2. Montage d'électrodéposition

Toutes les expériences électrochimiques d'élaboration des couches de ZnO, ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (Voltalab PGZ 301), piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel Voltmaster 4, prédestiné pour commander le potentiostat. Ce dernier est qualifié comme un circuit électronique qui permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou vice versa. Ce potentiostat est relié à la cellule électrochimique contenant la solution précurseur à travers les trois électrodes. les dépôts de ZnO, vont être élaborés à partir d'une solution, dont la température est fixée à 65°C, par le biais d'un bain thermostaté, qui assure la circulation de l'eau chaude entre les parois de la cellule, en reliant de part et d'autre les deux appareils par des tuyaux (figure II.1).

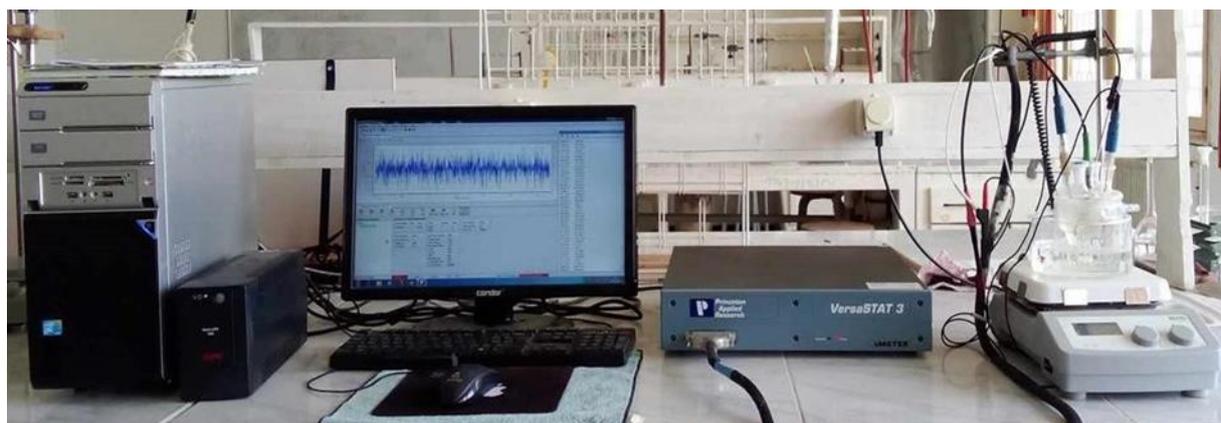


Figure II.1 : Schéma du montage électrochimique.

II.2.1. Cellule électrochimique :

Toutes les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule d'électrolyse classique. Cette cellule est en verre PYREX à double paroi d'une capacité de 150 ml, munie d'un couvercle de 05 orifices. Les trois orifices permettent l'entrée des électrodes nécessaires

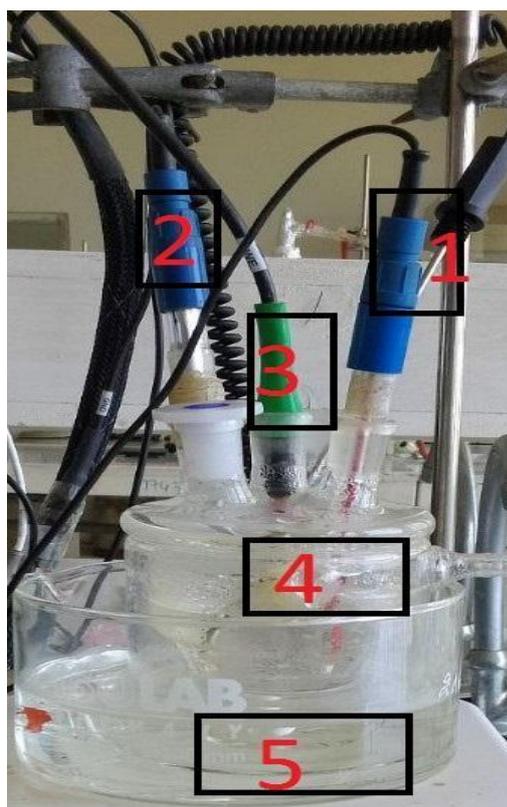


Figure II.2. Cellule de travail à trois électrodes.

1: Electrode de référence

2: Electrode auxiliaire

3 : Electrode de travail

4 : Cellule électrochimique

5 :Bain d'eau

II.2.2. Electrodes

II.2.2.1. L'électrode de travail (ET)

Dans notre expérience, nous avons utilisé une électrode de travail de type ITO figure II.3, (oxyde d'étain dopé à l'indium) est un oxyde transparent conducteur de la famille TCO. Cette électrode de travail transmet de la lumière dans le domaine visible. Cette couche de ITO possède une faible résistance de l'ordre de $20 \Omega/\text{cm}^2$.



Figure II.3. Electrode de travail à base d'ITO

II.2.2.2. La contre électrode

La contre-électrode, également connue sous le nom d'électrode auxiliaire, garantit le déplacement et la mesure du courant dans la cellule. Afin d'accomplir cela, nous avons employé une plaque de platine (Pt) pure à 99,99 % carrée d'une superficie d'environ 4 cm^2 , qui a été placée en parallèle à l'électrode de travail à une distance d'environ un centimètre afin de garantir une bonne répartition des lignes de courant.



Figure II.4. Contre électrode

II.2.2.3. L 'électrode de référence

Nous utilisons l'électrode pour évaluer les potentiels appliqués à l'électrode de travail.

L 'électrode de référence (ER) est une électrode au calomel saturé (ECS : Hg /Hg₂Cl₂/KCl). Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène à température de 25°C est égal à 0,244 V/ENH.



Figure II.5. L 'électrode de référence

L'immersion des trois électrodes dans la solution électrolytique est assurée par un bain thermostat, tandis que l'agitation est effectuée par un agitateur magnétique.

II.3. Technique d'élaboration et de caractérisation

II.3.1. Technique électrochimiques

II.3.1.1. La chronoampérométrie :

La chronoampérométrie est une technique électrochimique qui permet de mesurer le changement de courant au fil du temps, lorsque l'on applique un saut de potentiel à l'électrode de travail. Le principal intérêt de cette méthode réside dans la formation d'une nouvelle phase lors des dépôts électrolytiques. Elle permet ainsi de mettre en évidence quantitativement (à l'aide de modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation et de croissance cristalline. La figure II.6 illustre une courbe courant-temps typique pour une nucléation (germination) tridimensionnelle, qui compte trois zones différentes.

Zone 1 : Il s'agit de la charge de la double couche électrique et du temps requis pour la création des premiers germes (nucléiques).

Zone 2 : C'est la zone où ces germes sont développés et formés.

Zone 3 : Cela correspond à la phase où les ions se diffusent dans la solution, ce qui constitue la dernière étape de la réaction. [1]

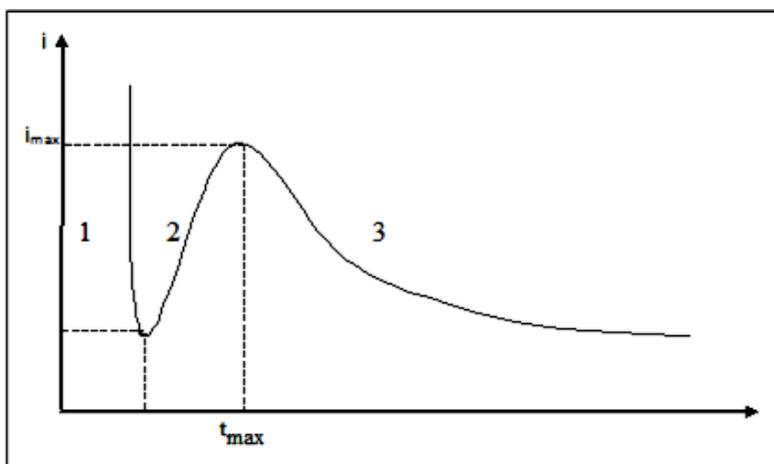


Figure II.6. Courbe typique du courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).

II.3. 2. Techniques de caractérisation

Pour caractériser les dépôts réalisés, nous avons utilisé les techniques suivantes :

II.3.2.1. La diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale indispensable dans le domaine de la science des matériaux. Elle permet de déterminer la structure cristalline des matériaux étudiés, les contraintes résiduelles, la forme et la taille des grains [2].

Principe de fonctionnement

Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser sous un angle θ (Figure II.7), et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et on enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme.

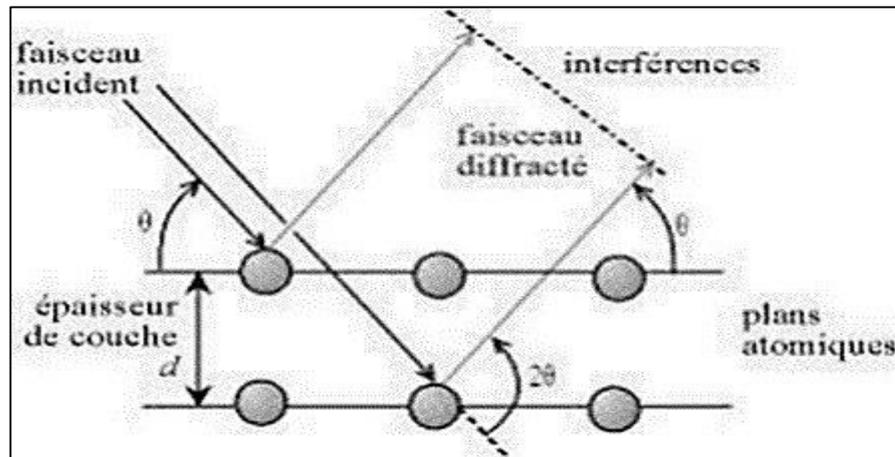


Figure II.7. Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Cette loi relie la distance d_{hkl} entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde λ des rayons X et l'angle θ par la formule de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \Theta = n \lambda \dots\dots\dots (II.1)$$

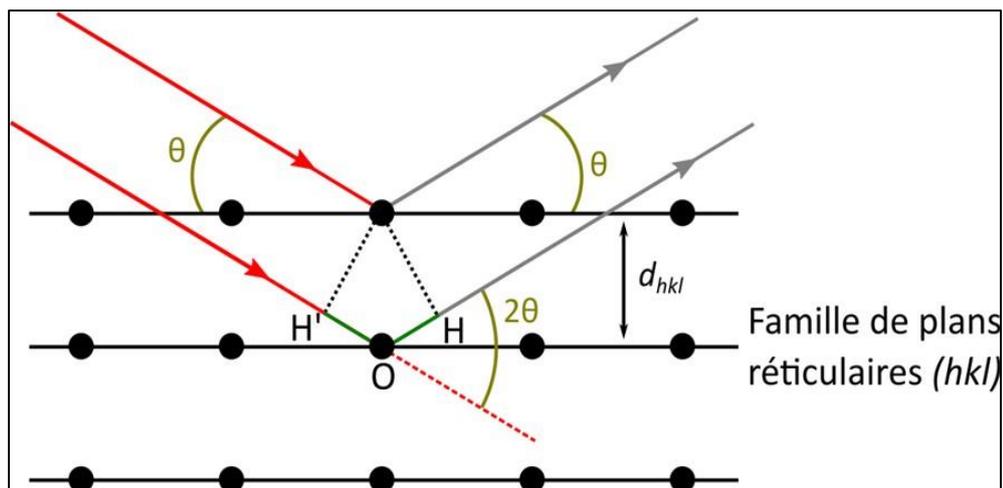
Tel que :

D : représente la distance inter réticulaire du réseau cristallin

λ : est la longueur d'onde du faisceau incident

n : est un entier qui représente l'ordre de la réflexion

Θ : représente l'angle d'incidence DRX par rapport à la surface de la matière



$n = 1, 2, \dots$ Ordre de la diffraction.

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

- La ou les phases cristallines (position des pics)
- La taille des cristallites (largeur des pics à mi-hauteur)
- Les défauts d'empilement (forme des pics)
- L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

Dans notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre de type "Panalytical" université Bejaïa, laboratoire de technique d'analyses physico-chimiques de C.R.A.P.C des procédés, faculté de Technologie. Les rayons ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde de $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$

Le spectre de rayons X constitue une empreinte des différents éléments et phases constituants l'échantillon. L'identification des matériaux et de la structure est effectuée par une comparaison à une base de données sous forme de tableaux nommés Fiche ASTM (American Society of Testing Materials) ou ICDD (International Center for diffraction Data)[2].

L'évaluation de la largeur à mi-hauteur de la raie obtenue β (FWHM : Full Width at Half Maximum) permet l'estimation de la taille des cristallites t en utilisant la formule de Scherrer :

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

Le calcul des paramètres de maille a et c de ZnO hexagonale se fait en utilisant les relations suivantes :

$$a = b = \lambda \sqrt{3} \sin\theta_{(100)} \quad (2)$$

$$c = \lambda / \sin\theta_{(002)} \quad (3)$$

La mesure des paramètres de maille donne une indication sur l'état de contraintes des couches déposées par comparaison avec la valeur théorique des paramètres de maille de

$$\text{ZnO } a = b = 3.2498 \text{ et } c = 5,2066 \text{ \AA}$$



Figure II.8. Image de diffraction de rayons X (DRX)

II.3.2.2. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces des matériaux. Cette technique est capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le schéma de principe de la microscopie électronique à balayage est donné dans la Figure II.9. Elle est principalement basée sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ [3].

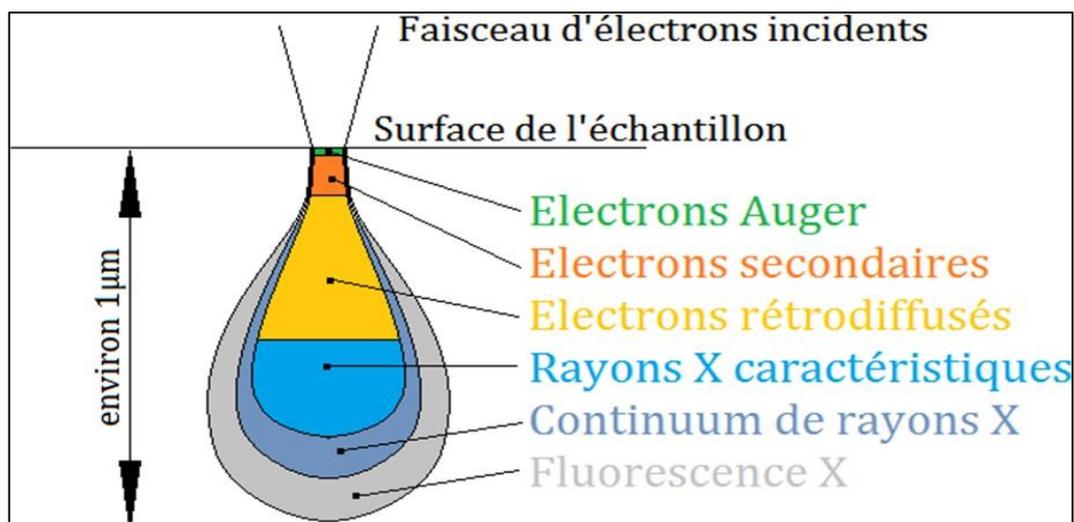


Figure II.9. Schéma illustrant la poire d'interaction entre le faisceau d'électrons primaires et la surface de l'échantillon



Figure II.10. Image de MEB

II.3.2.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR en anglais) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des fréquences de vibration caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [4].

Le principe de fonctionnement de l'appareil peut être décomposé comme suit :

- Le faisceau lumineux issu d'une source IR est envoyé sur un l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente.
- Après la traversée de l'interféromètre de Michelson, il y a irradiation de l'échantillon à analyser.
- 2 modes sont possibles : réflexion (totale ou atténuée) ou transmission suivant que le faisceau incident se réfléchit ou traverse l'échantillon.
- Réception du faisceau réfléchi ou transmis sur le détecteur. Après la conversion du signal, un spectre est alors obtenu.

Le signal collecté par le spectroscope, est ensuite converti en spectre d'absorption par un traitement mathématique (transformée de Fourier).

En spectroscopie IR, on utilise le nombre d'onde $= 1/\lambda$ (en cm^{-1}) plutôt que la fréquence ou la Longueur d'onde.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise [5].

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface :

- Couches déposées sur un substrat transparent en infrarouge: montage en transmission.
- Couches déposées sur un substrat non-transparent en infrarouge: montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- Films polymères : montage en transmission (si épaisseur faible $< 10\mu\text{m}$), si non, montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- Poudres (dispersée dans une pastille de KBr) : montage en transmission



Figure II.11. Image de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

II.3.2.3. Spectroscopie UV-Visible :

La spectrophotométrie UV-Vis-IR est une technique que nous avons utilisée pour caractériser et analyser les propriétés optiques de nos couches déposées. Son principe de fonctionnement se base sur l'émission d'un rayonnement dans le domaine de longueur d'onde UV-Vis-PIR, qui induit l'absorption de photons par le matériau en fonction de la longueur d'onde émise. Cette absorption est caractéristique d'une transition électronique entre deux niveaux énergétiques différents [6].

Le graphique de la figure (II.12) donne l'exemple d'un spectre de transmission pour un dépôt d'oxyde de zinc dopé vanadium. On définit T_{moy} comme la valeur de la moyenne de la transmission dans le domaine du visible. Dans notre exemple, T_{moy} égale à 90 % de 400 nm à 800nm [7].

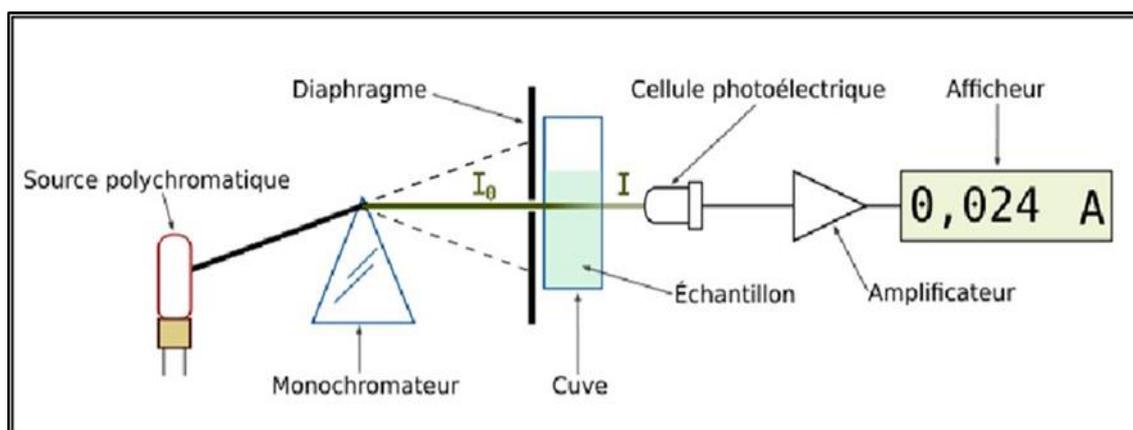


Figure II.12. Principe de la spectrophotométrie UV-Visible

Exploitation

Les spectres enregistrés donnent la transmittance ou l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du rayonnement ou parfois du nombre d'onde. La transmittance notée T est donnée par :

$$T = I/I_0 \quad (4)$$

Où I_0 est l'intensité incidente et I est l'intensité transmise.

L'absorbance est définie par :

$$A = \log_{10} (I_0/I) = -\log_{10} (T) \quad (5)$$

T : est la transmittance ($T = I/I_0 \leq 1$).

A partir des courbes de transmission obtenues, on peut définir plusieurs paramètres optiques soit par extrapolation soit par calcul, comme : le gap optique, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, le coefficient d'extinction, etc.

a. Détermination du coefficient d'absorption

D'après les lois de l'optique et connaissant l'épaisseur d de la couche, le coefficient d'absorption α (en cm^{-1}) est défini par la relation ci-dessous où T est le coefficient de transmission (en %) [8].

$$\alpha = \frac{1}{d(\text{cm})} \ln \left(\frac{100}{T\%} \right) (\text{cm}^{-1}) \quad (6)$$

d : épaisseur de l'échantillon ; T : coefficient de transmission mesurée(%).

Cette formule approximative est établie en négligeant la réflexion à toutes les interfaces air/couche, air /substrat et couche /substrat.

b. Détermination de la largeur de la bande interdite

Dans le domaine de forte absorption, pour un gap direct tel que celui du ZnO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante[9] :

$$(\alpha h\nu)^2 = A^{1/2} (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (7)$$

A : constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe.

E_g : gap optique [eV].

$h\nu$: l'énergie du photon incident [eV]. ($E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$ (en eV))

Connaissant le spectre de α et en balayant le domaine d'énergie (en limitant à quelques eV), on peut tracer $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon $E = h\nu$. Ensuite, on prolonge la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à ce qu'elle coupe l'axe des énergies. Le point d'intersection fournit la valeur du gap optique E_g

II.4. Mesure de l'épaisseur des films déposés :

La profilométrie est une méthode mécanique pour mesurer l'épaisseur des couches qui est facile à mettre en œuvre. On contrôle la hauteur d'un capteur qui traverse une différence d'hauteur dans la couche. L'avantage important de la profilométrie est qu'on peut l'utiliser pour toutes les couches solides et également les couches métalliques.

II.5. Tests de photodégradation

Des tests de photodégradation, sous la lumière UV de quelques échantillons élaborés ont été réalisés, afin de tester leurs potentiels photocatalytiques. La source lumineuse UV, servant comme source d'excitation, pour les différents films semi-conducteurs élaborés.

Pour cela, des expériences ont été effectuées, en mettant en contact la couche d'oxyde synthétisée avec une solution de bleu de méthylène à une concentration de quelques ppm, se trouvant dans une cellule de quartz. Une lampe de 8W est utilisée comme source de radiation UV.

Le dispositif est couvert par une boîte carton épaisse afin d'éviter l'influence de toute lumière externe.

Avant l'irradiation, la suspension contenant le BM et le photocatalyseur est agitée continuellement pendant 30 min à l'obscurité dans le but d'atteindre l'équilibre d'absorption/désorption, ensuite le système est maintenu en face de la source d'irradiation en allumant la lampe. A des temps fixes (=30min), on prélève 5 ml de la solution puis on mesure l'absorbance de BM à la longueur d'onde 665 nm par un spectromètre UV/Vis.

Conclusion

Au début de ce chapitre, nous avons abordé la présentation de la technique d'électrodéposition, car c'est celle que nous avons employée pour préparer nos échantillons, ainsi que les tests de photodégradation. L'accent a été mis sur la description des principes des différentes techniques de caractérisation structurale morphologique optique et photocatalytique dans la deuxième partie.

Chapitre III :
Résultats et discussion

Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par la technique d'électrodéposition sur des substrats de ITO. Une étude structurale, morphologique et vibrationnelles des couches sera menée par diverses techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à balayage électronique (MEB) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie UV-Visible (UV-Vis) et la photocatalyse.

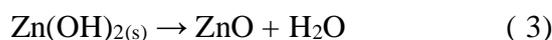
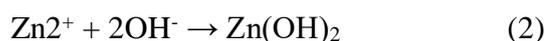
III.1. Mécanisme de l'électrodéposition

Le mécanisme de l'électrodéposition de ZnO lorsque le H_2O_2 est utilisé comme précurseur de l'oxygène a été largement étudié dans la littérature.

En appliquant un potentiel cathodique, H_2O_2 se réduit à la surface de la cathode en produisant des ions OH^- selon la réaction suivante :



Une fois produits, les ions OH^- s'accumulent à la surface de l'électrode ce qui augmente le pH local au voisinage de l'électrode ITO. Ensuite, les ions Zn^{2+} présents dans la solution réagissent avec les ions hydroxyde sur la cathode pour précipiter sous forme de $Zn(OH)_2$ qui est instable et qui donne par la suite ZnO comme produit final. Ce dépôt est en général réalisé entre 60 et 80°C [1]



La préparation d'un dépôt par voie électrodéposition dépend de plusieurs paramètres d'électrolyse tels que la nature des différents substrats qui constituent les électrodes de travail, le type d'électrolyte, la concentration des ions métalliques dans le bain électrolytique, l'agitation mécanique, le pH du milieu, la température et le potentiel ou le courant imposé. Dans cette étape, nous allons étudier l'effet du temps de dépôt sur les divers paramètres des couches minces de ZnO.

Sachant que la caractérisation électrochimique par voltamétrie cyclique nous a permis de déterminer la gamme du potentiel correspondante à la formation de ZnO.

III.2. Résultats des caractérisations

III.2.1. Propriétés structurales

Diffraction des rayons X (DRX)

Cette étude a pour but de déterminer la structure cristalline des couches minces élaborées, de confirmer la formation de la phase cristalline et d'évaluer la taille des cristallites

Les diffractogrammes ont été enregistrés par un diffractomètre XPert MPD ($\lambda_{Cu} = 1.54059 \text{ \AA}$) de l'université de Béjaia., dans l'intervalle de diffraction en 2θ entre 20° et 80° avec un pas de balayage de 0.02° et une vitesse de balayage de $1^\circ/\text{min}$. Les diffractogrammes des couches minces élaborées en fonction du temps de dépôt sont représentés sur la figure III.1

On observe pour toutes les couches des pics de diffraction correspondant à la phase du ZnO de structure hexagonale (JCPDS Card N° 00-036-1451). Les diffractogrammes montrent un seul pic de diffraction situé autour de $2\theta = 31,73^\circ$ correspondant exactement au plan (100) très étroit et intense, pour un temps de dépôt de 45 min. Aucun pic lié à d'autres phases cristallines secondaires n'a été détecté. Cela indique qu'il n'y a aucune phase supplémentaire présente dans les échantillons et justifie la croissance des grains suivant l'axe a .

D'autre part, on remarque que l'intensité du pic (100) diminue avec l'augmentation du temps de dépôt

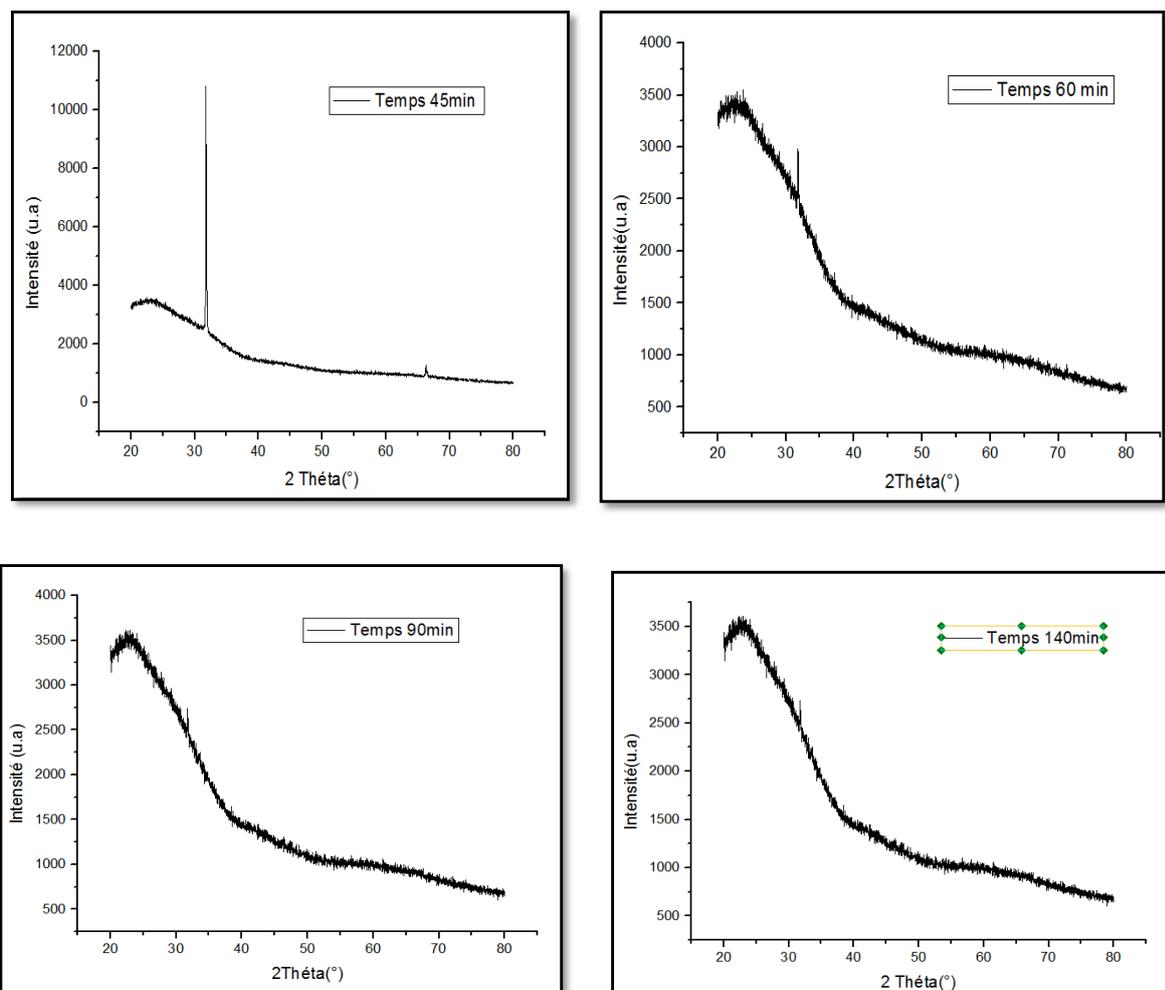


Figure III.1: Spectres de DRX des couches minces de ZnO en fonction du temps de dépôt.

III.2.2. Taille des cristalline

A partir du spectre des rayons X, nous avons calculé la taille des cristallites, dans la direction $\langle 100 \rangle$.

La taille moyenne des cristallites a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (100), en se basant sur la formule de Scherrer. Le paramètre de maille est calculé à partir de la loi de Bragg. Les paramètres structuraux sont rassemblés dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Les valeurs des paramètres structuraux des couches à différents temps de dépôt.

Temps de dépôt	2θ [degré]	FWHM [degré]	Taille des cristallites [nm]	Paramètre de maille a [Å]
45 min	31.69	0.15	53.30	3.262
60 min	31.82	0.19	42.00	3.244
90min	31.73	0.07	115.5	3.260
140 min	31.75	0.05	155.1	3.256

D'après le tableau III.1 un léger décalage non uniforme (vers les petits ou vers les grands angles de diffraction (en fonction du temps de dépôt)) de la position de pic (100) a été observé. La largeur à mihauteur (full width at half maximum : (FWHM)) du pic de diffraction (100) a diminué de 0.15° à 0.05° avec le temps de dépôt impliquant une augmentation de la taille des cristallites .

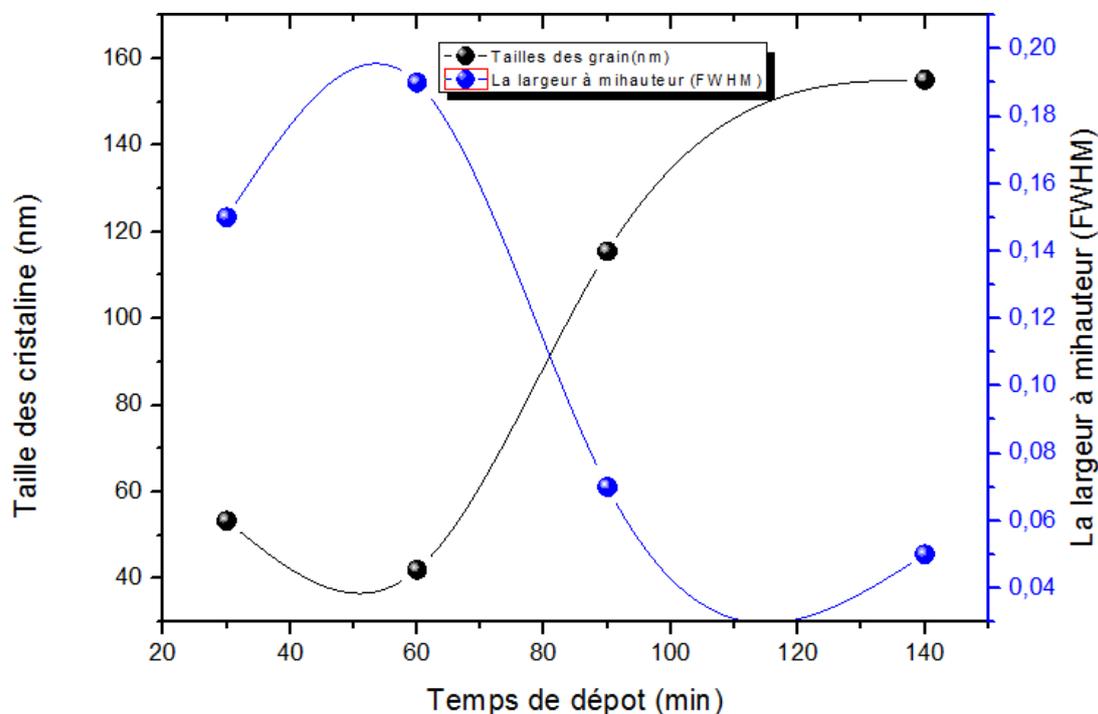


Figure III.2 Évolution du largeur à mi -hauteur (FWHM)) et de la taille des cristallites en fonction du temps de dépôt des couches minces ZnO

III.2.3. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage

La figure III.3 montre la morphologie des couches de ZnO nanostructurées électrodéposées à différents temps de déposition obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB). Comme le montre clairement, la figure III.3, la morphologie des couches minces de ZnO change avec le temps de dépôt.

La morphologie des couches déposées à faible temps de dépôt (45min) montre une surface uniforme (homogène) sur laquelle se distribuent des nano bâtonnets de forme hexagonales et qui peuvent être observées dans tous les échantillons. Nous remarquons que pour une durée de 90 min, la morphologie de la nano bâtonnets est plus grande et dense (figure III.3.a). Lorsque le temps de dépôt diminue à 45 min, nous observons que la densité des nano bâtonnets diminue. Ces derniers se regroupent, pour former des agrégats avec formation de nano bâtonnets (figure III.3.b) dispersés de manière aléatoire sur la surface des films .

Sachant que la nucléation de ZnO dépend fortement du temps de dépôt. pour un temps de dépôt plus long de 90 min , la concentration superficielle en ions hydroxyde est supérieure à celle

produite pour un temps de dépôt de 45min et la formation des nano bâtonnets de ZnO est plus favorables. Donc, la morphologie des films est fortement liée aux différentes réactions du mécanisme de croissance.

Il est à signaler que la présence de ses particules contribue à l'augmentation de la rugosité de surface des films .

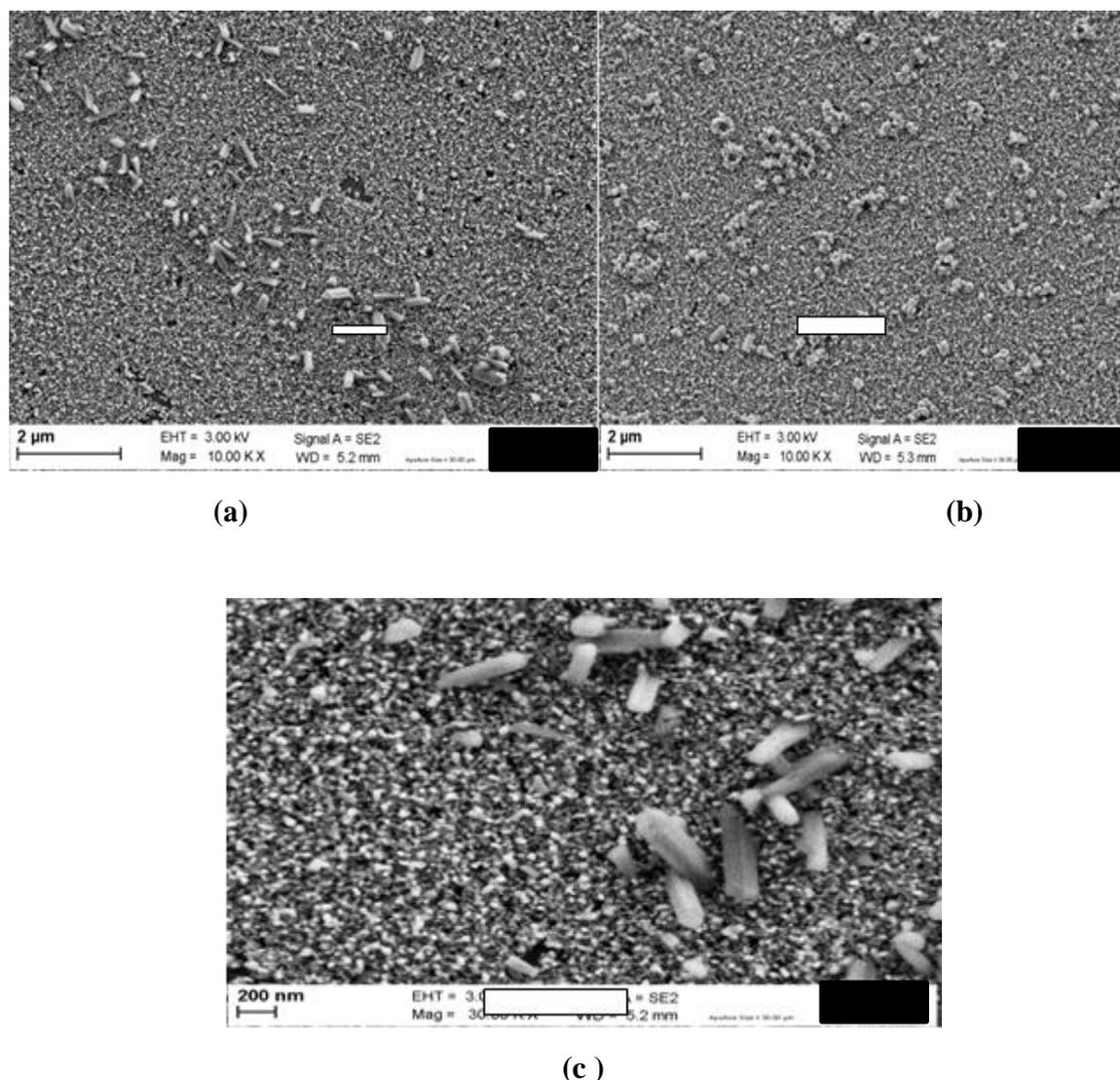


Figure III.3: Images MEB de couches minces élaborés par électrodéposition (a) $t = 45\text{min}$, (b) $t = 60\text{min}$ et (c) $t = 90\text{min}$

III.2.4 Analyse par la Transformée de Fourier Infrarouge (FTIR)

Nous avons également caractérisé nos couches minces en utilisant la spectroscopie FTIR qui permet de confirmer la présence de ZnO. Cette technique est liée aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. L'analyse par la Transformée de Fourier Infrarouge (FTIR) complète les informations obtenues par balayage systématique et chaque fréquence absorbée caractérise un mode de vibration d'un type de liaison. L'appareil est équipé d'un système de réduction du trajet

optique dans l'air afin de minimiser les perturbations.

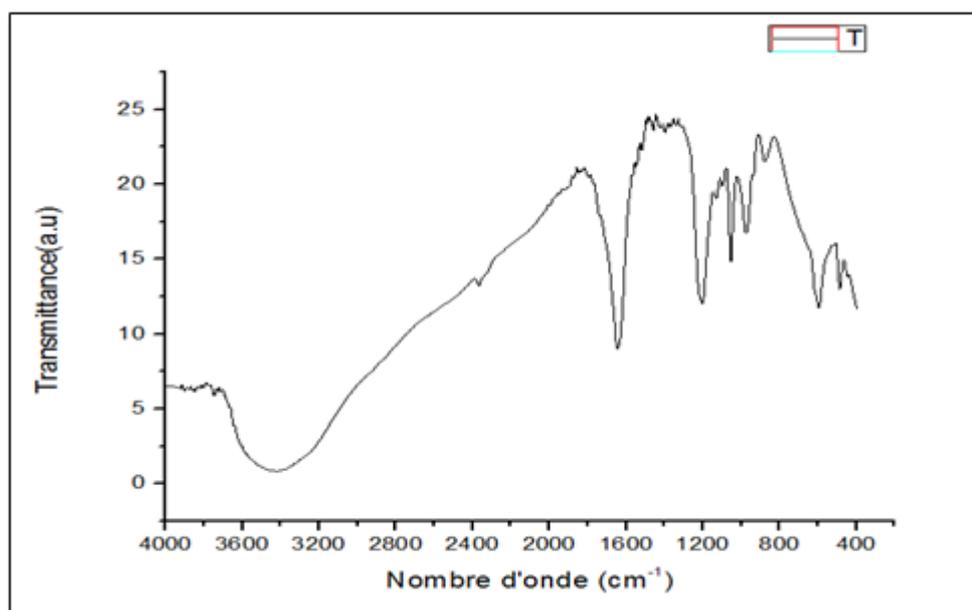


Figure III.4: Spectres FTIR typiques des films ZnO pour un temps de dépôt 60

La figure III. 4 représente le spectre typique des films ZnO déposés sur des substrats en silicium. Ce spectre révèle la présence de plusieurs pics correspondants aux différentes liaisons.

- Un large pic à 1626 et 3459 cm^{-1} , attribués aux vibrations d'élongation et de réflexion de la liaison O-H [2].
- La présence de la liaison hydroxyde pourrait être due à des traces d'eau adsorbée à la surface du film durant le dépôt ;
- Un faible pic observé à 1236 cm^{-1} , est dû à la vibration d'élongation de Zn-OH [3]
- Un faible pic observé à 1402 est dû à la vibration d'élongation de C=O [4], la présence de ce pic est due à l'absorption de CO_2 atmosphérique à la surface du film
- Un pic de faible intensité à 624 cm^{-1} permet de confirmer qu'une petite quantité de ZnO [5].
- Le spectre présente également un faible pic à 853 cm^{-1} lié à la liaison Si-O [6] du substrat de silicium.

III.2.5. Propriétés optiques

III.2.5.1. Transmittance

Dans cette section , nous étudions par spectroscopie optique les propriétés optiques des films ZnO. Les mesures de transmittance à température ambiante sont effectuées au niveau du laboratoire des couches minces et interface (LCMI) de l'université de Constantine-1 sur un spectromètre de type (UV-3101pc- SHIMADZU) à double faisceaux, qui permet de soustraire

l'influence du substrat (verre).

La figure III.5 présente la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés à différents temps de dépôt.

Dans le domaine de longueurs d'ondes situé entre 380 et 800 nm, la transmittance varie entre 74 et 91%. Cette transparence confère aux couches minces ZnO le caractère de transparence dans le visible

De manière générale, les spectres de transmission font apparaître une absorption abrupte caractéristique environ 380 nm pouvant être attribué l'oxyde de zinc. Ceci indique que les couches minces de ZnO absorbent la lumière à des longueurs d'onde inférieures à cette valeur qui est proche à celle du gap de ZnO à température ambiante [7]. Dans le domaine UV, la diminution abrupte de la transmittance des films est due à l'absorption fondamentale de la lumière, elle correspond à des transitions entre les bandes, par exemple l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.

L'échantillon obtenu à 45min représente les meilleures propriétés optiques en terme de transmission (>90%). Cette figure montre également que la transmittance de nos films est réduite dans le cas d'une augmentation du temps de dépôt. Cette diminution observée est principalement due à l'augmentation de l'épaisseur des couches [8]. Les différences de transmission observées sur les spectres peuvent être également attribuées à la rugosité de la surface. Il est connu qu'une faible rugosité d'une surface transparente permet de réduire la dispersion de la lumière incidente, ce qui réduit les pertes de propagation et augmente ainsi la transmission [9].

L'absence de ces franges pour nos courbes de transmission indique que les films d'oxyde de zinc (ZnO) ont une faible épaisseur.

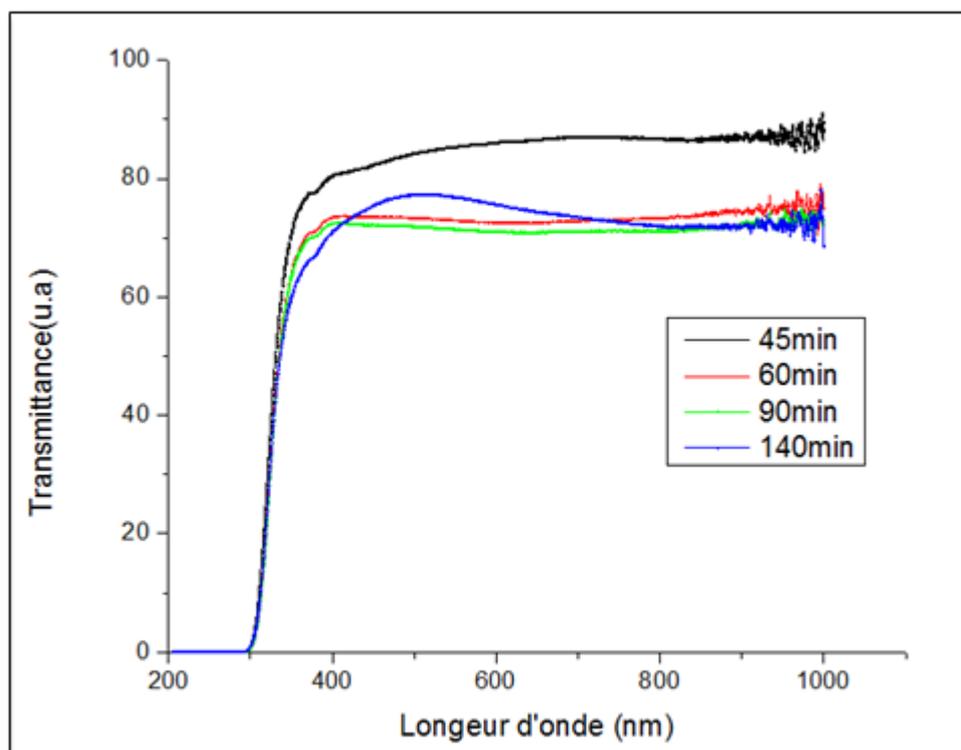


Figure III.5: Spectres de transmission des couches de ZnO préparées durant différents temps de dépôt

III.2.5.2. Gap optique

A partir des spectres de transmittance, nous avons déduit les gaps optiques E_g et le désordre E_{00} dans les films ZnO suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent.

Comme indiqué sur la figure III.6, les valeurs trouvées de E_g sont comprises entre 3,27 et 3,33 eV. Ces valeurs sont très proches de celles mentionnées dans la littérature ce qui confirme que les dépôts élaborés correspondent bien à l'oxyde de zinc [10]. Ces performances sont très intéressantes font du ZnO un matériau attractif pour d'éventuelle application dans des cellules solaires nanostructurées [11]

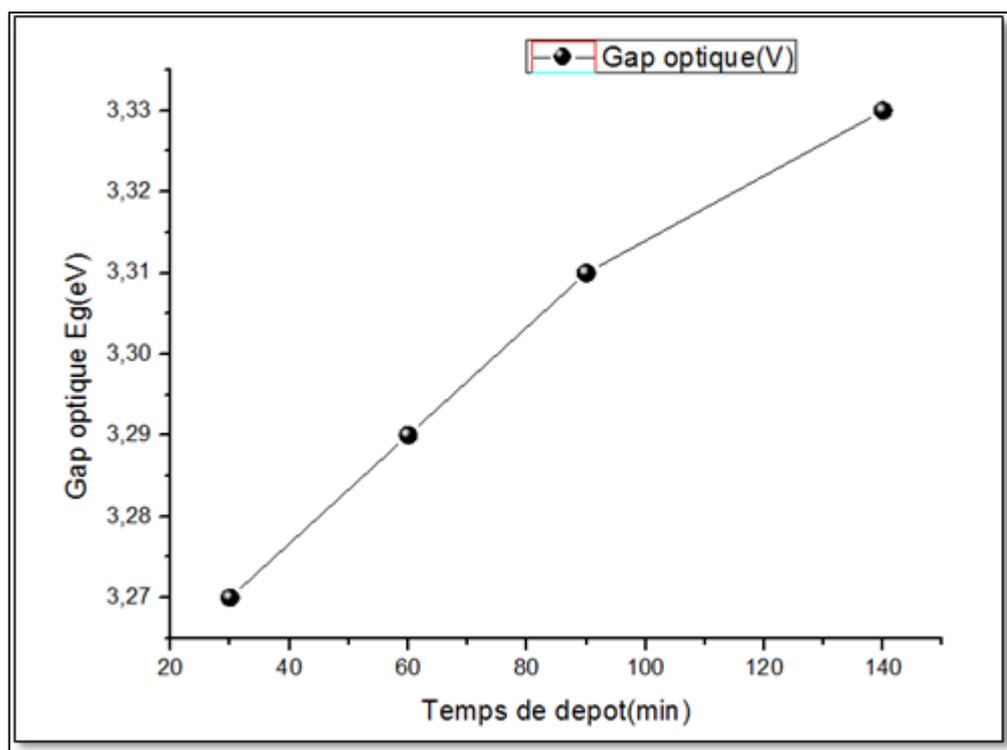


Figure III.6: Variation du gap optique et du désordre en fonction des différentes durées de dépôt

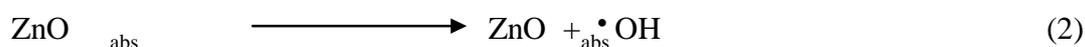
III.2.6. L'activité photocatalytique

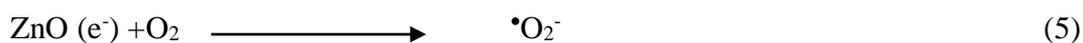
Dans cette seconde partie de ce chapitre, nous avons étudié la performance photocatalytique des couches ZnO irradiées à l'aide d'une lumière UV. La dégradation par photocatalyse du bleu de méthylène, utilisée sur des couches ZnO élaborées à différents temps de dépôt

III.2.6.1. Photodégradation du bleu de méthylène (BM) par l'oxyde de Zinc (ZnO)

L'irradiation de ZnO par la lumière UV ($\lambda < 385$ nm) conduit à la génération de paires électron-trou dans ZnO (équation 1). Les trous photogénérés dans la bande de valence (BV) de ZnO ont un potentiel positif suffisant pour interagir avec l'hydroxyle adsorbé (équation 2) ou oxyder l'eau (équation 3) pour produire des radicaux hydroxyles hautement réactifs (OH^\bullet), et ensuite la formation de H_2O_2 . En même temps, les électrons générés dans la bande de conduction (BC) de ZnO réagissent avec les molécules d'oxygène adsorbées sur ZnO pour former des radicaux super oxydes anions (O_2^\bullet) (équation 7)

Un processus de photodégradation possible peut être résumé comme suit:





Par conséquent, sous irradiation, le composé organique (OM) adsorbé sur la surface de ZnO peut être décomposé par une série de réactions d'oxydation, conduisant à la formation de dioxyde de carbone et d'eau comme suit :



Afin d'évaluer l'activité photocatalytique des couches minces ZnO élaborés par électrodeposition, nous avons utilisé la solution aqueuse de bleu méthylène (MB) avec $2.5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ sous irradiation par la lumière UV dans un réacteur cylindrique en verre pyrex.

Les spectres d'absorption du Bleu de méthylène en présence de ZnO, ont été relevés dans le domaine du UV-visible pour différentes durées d'exposition. Les spectres ont montré que l'absorption maximale se situe à 665nm pour tous les cas. La bande d'absorption à 665nm est utilisée pour évaluer la photodégradation de BM en fonction du temps d'exposition.

La figure.III.7 montre la dégradation photocatalytique de BM par des couches minces de ZnO déposés à divers temps de repos sous illumination UV. Comme on peut le constater, pour toutes les couches minces de ZnO, la dégradation du BM augmente avec l'augmentation de temps d'exposition. Ceci est dû à l'augmentation du taux de production d'espèces d'oxygène telles que, $\bullet\text{O}_2^-$ et $\bullet\text{OH}$, qui ont provoqué la dégradation de OM.

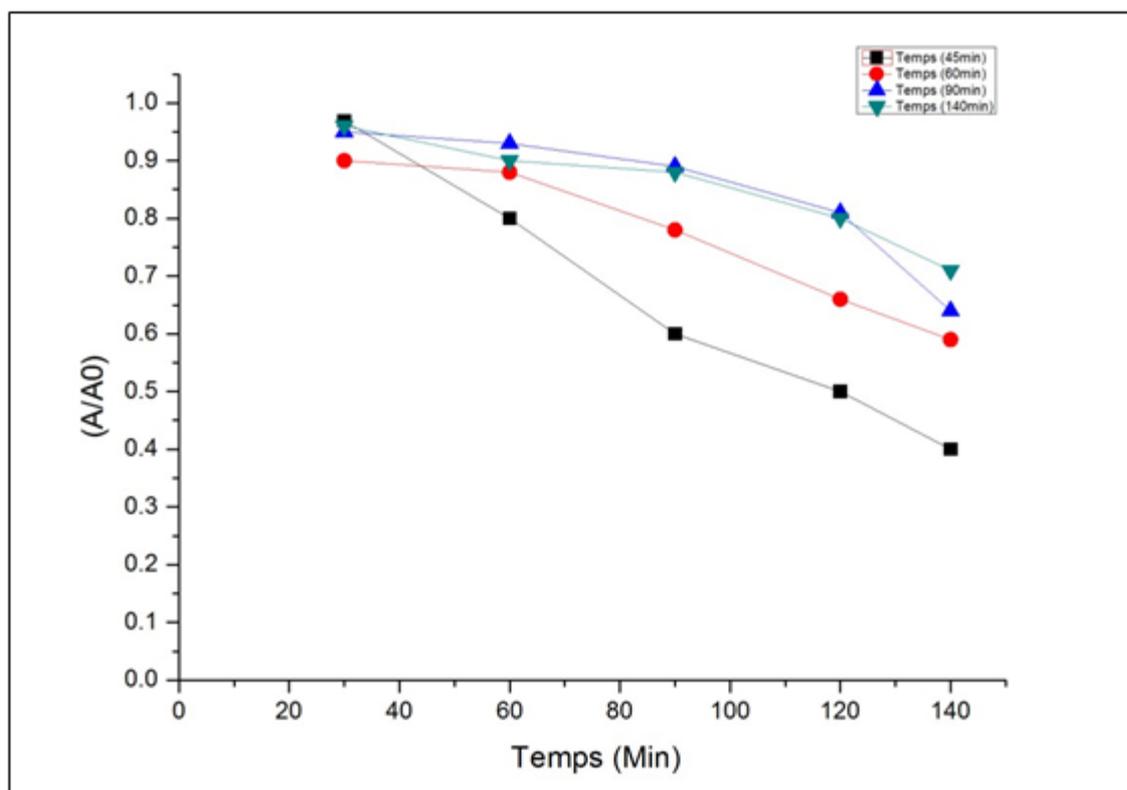


Figure III.7 L'activité photocatalytique relative des couches minces de ZnO

La comparaison des résultats obtenus montre que le taux de dégradation de BM est réduit avec l'augmentation du temps du dépôt de catalyseur ZnO. Ceci indique que le rendement de dégradation est plus élevée pour le ZnO déposé à faible temps de repos (45min)

Le taux de dégradation est calculé en utilisant la formule suivante [12]

$$\text{Taux de dégradation } A = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \% \quad (8)$$

Où :

A_0 est l'absorbance initiale de BM et A_t est son absorbance à un instant t

La figure III.8 présente l'évolution du taux de dégradation de BM sous l'irradiation à 665 nm en présence de couche mince de ZnO pour différentes durées d'exposition.

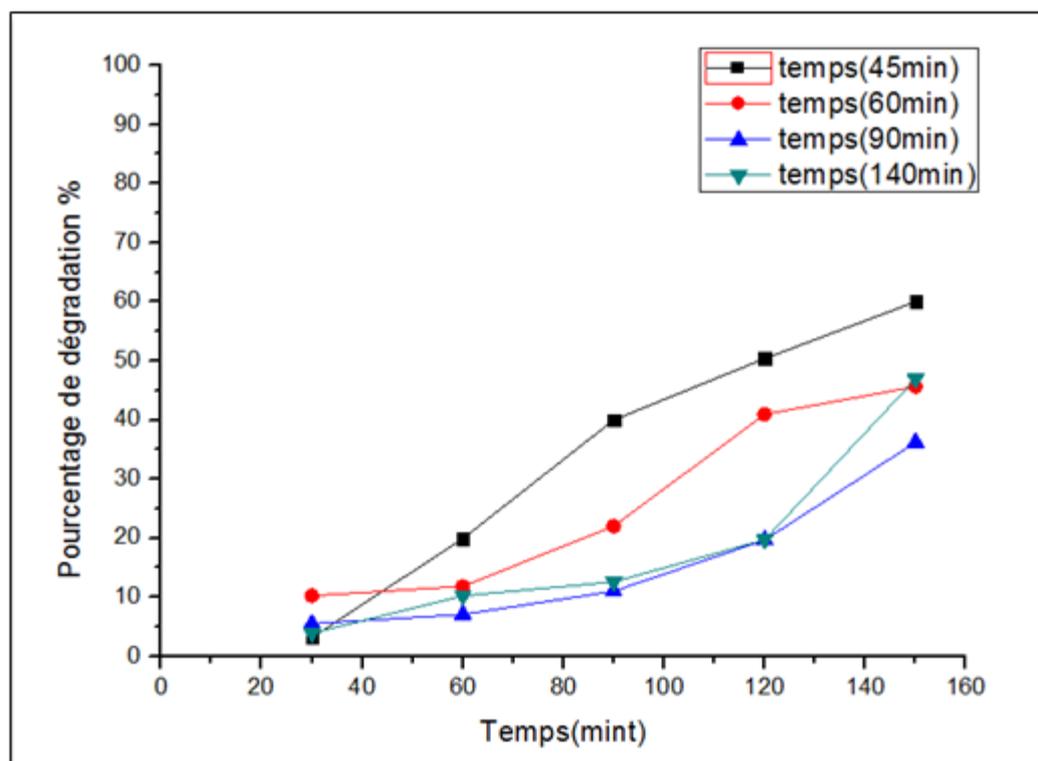


Figure III.8. Le taux de dégradation de BM sous l'irradiation à 665nm en présence de couche mince de ZnO pour différentes durées d'exposition

On observe une dégradation de grande amplitude, autour de 60%, obtenue pour le film préparé à 45min. Cependant la couche mince préparée à un temps de dépôts de 90min présente une faible activité de dégradation autour de 36%.

L'efficacité photocatalytique des films diminue avec l'augmentation du temps de dépôt. Nous concluons donc que pour un temps de dépôt 45 min la dégradation BM est optimale.

Rappelons que, habituellement, le modèle Langmuir - Hinshelwood (L - H) est le plus utilisé pour décrire la réaction de photodégradation de la cinétique des colorants pour les faibles concentrations ($C_0 < 10^{-3}$ M). La constante de la vitesse de réaction photocatalytique K_{app} a été calculée en représentant le rapport de la photodégradation de la figure III.9 en fonction de l'équation de pseudo premier ordre suivante :

$$\ln (A_0/A_t) = K_{app} t$$

Où A_0 est l'absorbance initiale de la solution de colorant BM et A_t est son absorbance à un instant t d'irradiation UV. Comme le montre la figure III.8 Les courbes obtenues sont linéaires avec des coefficients de corrélation de :

$R^2 = 0.993$, $R^2 = 0.889$, $R^2 = 0.80$, $R^2 = 0.913$ pour des temps de dépôt de 45, 60, 90, 140 min respectivement.

Ces droites montrent que la réaction de photodégradation mise en jeu dans ce travail obéit à

une cinétique du premier ordre. D'autre part et d'après la même figure, nous remarquons une augmentation de la quantité dégradée du BM avec la diminution du temps de dépôt

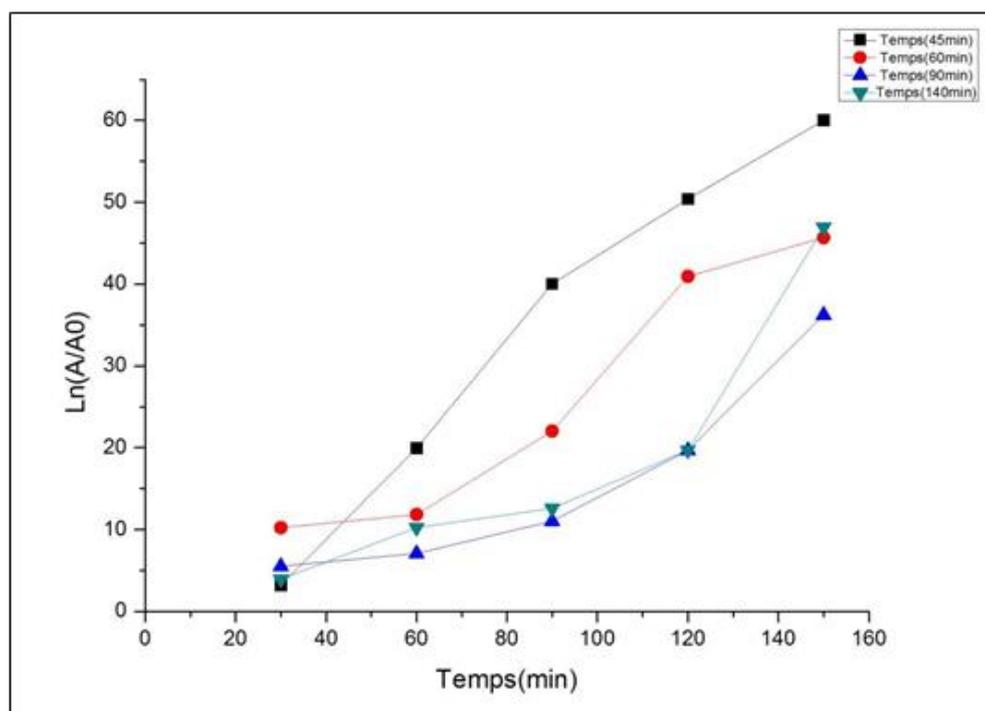


Figure III.9 L'étude cinétique de la dégradation photocatalytique de BM sous irradiation de en présence des couches minces ZnO en fonction du temps de dépôt

La figure III.10 montre que la valeur de la constante de réaction K_{app} est également diminué avec l'augmentation du temps de dépôt. La valeur maximale est obtenue pour les films déposés à 45min. Cette vitesse est 2.5, 2.7 et 1.8 fois que les films préparés à partir de 60,90,140 min respectivement.

Le tableau III.2 regroupent les constantes apparentes de vitesse et les temps de demi-réaction pour les différentes couches et à différent temps de dépôt.

Tableau III.2: Constantes apparentes de vitesse et temps de demi-vie de la dégradation photocatalytique du BM en présence des couches mince ZnO.

Temps de dépôt (min)	45	60	90	140
K_{app} (min^{-1})	0.0074	0.0029	0.0027	0.004
Temps dedemi-vie (min)	93.67	239.03	256.74	173.3

(Le tableau III.2) montre que les faibles temps de dépôt améliore la dégradation photocatalytique du BM.

Le temps de dépôt joue un rôle important sur la cinétique de dégradation. Une diminution du temps de dépôt favorise l'adsorption du polluant à la surface, ce qui entraîne une augmentation de la cinétique de dégradation.

Plusieurs recherches ont étudié le temps de dépôt sur l'efficacité photo-catalytique. Ces résultats indiquent que la vitesse de photo-dégradation augmente avec la diminution du temps de dépôt. Ce phénomène est basé sur le fait qu'un faible temps de dépôt améliorera la surface active totale et le nombre de sites de réaction sur la surface du catalyseur. En conséquence, le nombre de radicaux hydroxyle et super oxyde augmente aussi, ce qui facilite la dégradation des polluants organiques. L'efficacité photocatalytique des films augmente avec la diminution de temps de dépôt. On conclut donc que le temps de dépôt optimale du catalyseur est de 45 min.

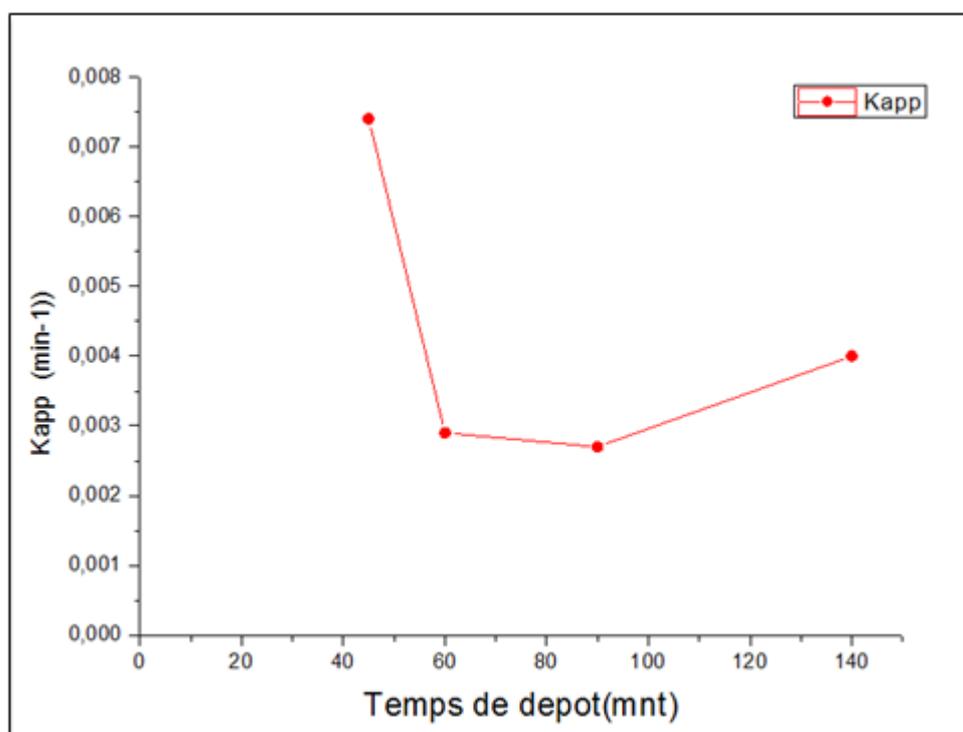


Figure III.10 : Variation de K_{app} en fonction du temps de dépôt

CONCLUSION GENERALE

Ce présent travail a porté essentiellement sur l'électrodéposition et la caractérisation d'un semi conducteur binaire. Le choix s'est porté sur l'oxyde de zinc, selon la littérature, ces propriétés peuvent être contrôlées et améliorées par les différents paramètres de déposition. L'objectif principal de ce travail était d'étudier de effet du temps de dépôt .

- L'analyse structurale menée par diffraction des rayons X, nous a permis de montrer que les dépôts de ZnO se cristallisent dans la structure hexagonale de type Wurtzite avec une orientation préférentielle (100) suivant l'axe a . Les diffractogrammes montrent un seul pic de diffraction très étroit et intense, pour un temps de dépôt de 45 min. Les valeurs obtenues du paramètre de maille a , sont très proches de la valeur théorique qui est $a = 3.2498\text{\AA}$.
- Les caractérisations morphologiques menées par MEB montre que la surface des couches déposées est uniforme (homogène) sur laquelle se distribuent des nano bâtonnets de forme hexagonales. La densité de ces nano bâtonnets augmente avec l'augmentations du temps de dépôt.
- La caractérisation optique par spectroscopie UV-visible a montré que les dépôts sont transparents à 90 % dans la région visible; Les valeurs du gap optique des nanostructures de ZnO sont aussi déterminées, elles croient avec le temps de dépôt et passe de 3,27 à 3,33 eV. D'autre part, L'étude par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) confirme également la présence de ZnO, par l'existence un pic de faible intensité à 624cm^{-1}

Enfin, L'évolution de l'activité photocatalytique des couches minces de ZnO élaborées est suivie à travers la variation de l'intensité de l'absorbance du bleu de méthylène (BM) irradié par la lumière UV en fonction du temps d'exposition. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de dégradation du BM par les couches minces ZnO diminue avec augmente du temps de dépôt. Le taux de dégradation du polluant (BM) est optimal pour un temps de dépôt de 45min.

En perspective, on peut dire qu'une poursuite de ce travail est nécessaire et des efforts doivent être faits pour optimiser d'avantage d'autre paramètres : une étude portant sur l'effet du pH, concentration de précurseurs... suivi par un approfondissement des caractérisations de la couche ZnO par d'autres techniques.

Références

Références Bibliographiques chapitre 1

- [1]. C.W. Bunn Proc. Phys. Soc. London, 47 (1935) 835.
- [2]. T. Monteiro, C. Boemare, M.J. Soares, E. Rita, E. Alves, Photoluminescence and Damage Recovery Studies in Fe-implanted ZnO Single Crystals, Journal. Appl. Phys, 93, pp. 8995–9000, 2003
- [3]. N. Boulares, K. Ggouri, N. Tabet, A. Lusson, F. Sibieude, Claude. J.A. Monty, XRD and Photoluminescence Studies of Pure and In O Doped ZnO Nanophases, Materials science forum, 480-481, pp. 393-398, 005.
- [4]. C.J. Lee, T.J. Lee, S.C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H. Lee, Field Emission From Well-aligned Zinc Oxide Nanowires Grown at Low Temperature, Applied Physics Letters, 81, pp. 3648– 3650, 2002.
- [5]. Bouchenak Khelladi Nesrine, Thèse de Doctorat, Université Abou Beker Belkaid Tlemcen, (2013).
- [6]. T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Physical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures, Cryst. Res. Technol. 35, 1193 (2000).
- [7]. M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch. H. Fischer, Optical properties of ZnO thinfilms: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition, App. Phys. Lett. 80, 3518 (2002).
- [8]. F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu. T. Z. Fahidy, On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films, J. Phys. D: Appl. Phys. 31, L71 (1998).
- [9]. Hafdallah Abdelkader, Ynineb Fayssal, Daranféd Warda, Attaf Nadhir, Aida Mohamed Salah, Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO:Al élaborées par spray ultrasonique, Nature and Technologie. N° 06, p. 25 (2012)
- [10]. Neil W. Ashcroft et N. David Mermin Physique des solides College Publishing (1976) ISBN 0-03-083993-9.
- [11]. W.J. Fan, X.B. Xia et al, Journal of Applied Physics, 99 (2006) 013702

-
- [12]. K. E. Knutsen, A. Galeckas, A. Zubiaga, F. Tuomisto, G.C. Farlow, B.G. Svensson, B. & A.Y. Kuznetsov *Phys. Rev. B*, 86(12) (2012)121203
- [13]. M. Abdellah Thèse de Doctorat Matériaux. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2004. Français. fftel-00012168f
- [14]. T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna *Opt. Mat.* 13 (1999) 239
- [15]. A. Moustaghfir, *Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate*, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2004).
- [16]. Site web :https://stringfixer.com/fr/Thin_film
- [17]. C. Ballif « Propriétés électriques et optiques de couches minces de WS₂ et MOS₂ en vue d'applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, École Polytechnique Fédérale, Lausanne, (1998).
- [18]. J. R. Arthur, « Specimen handling, preparation, and treatments in surface characterization », Plenum Publisher, New York, (1998)
- [19]. L. Yang, « Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu », Thèse de Doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale, France, (2012).
- [20]. Gonzalez-Valls, M. Lira-Cantu, Vertically-aligned nanostructures of ZnO for excitonic solar cells: A review, *Energy and Environmental Science*. 2 (2009) 19–34. <https://doi.org/10.1039/b811536b>
- [21]. H.Y. Bae, G.M. Choi, Electrical and reducing gas sensing properties of ZnO and ZnO–CuO thin films fabricated by spin coating method, *Sensors and Actuators B:Chemical*, 55(1999) 47-54.
- [22]. F. Paraguay, M.M. Yoshida, J. Morales, J. Solis, W. Estrada, Doping effects on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour, *Superficies y vacío*, (1999) 245-247.
- [23]. E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process, *J. Hazard.*

- Mater. 173 (2010) pp. 445-449.
- [24]. N.V. Kaneva, D.T. Dimitrov, C.D. Dushkin, Effect of nickel doping on the photocatalytic activity of ZnO thin films under UV and visible light, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) pp. 8113-8120
- [25]. Rajeev Kumar, Zerovalent Ag deposited TiO₂ for the efficient photocatalysis of methylene blue under UV-C light irradiation colloids and interface science communication 5(2015)1-4
- [26]. C. Karunakaran, P. Anilkumar, *J. Molecular Catal. A: Chem.* 2007, 265: 153-158.
- [27]. QOURZAL S., TAMIMI M., ASSABBANE A., AIT-ICHOU Y., *Comptes Rendus Chimie*, 2007, 10: 1187-1194.
- [28]. MILLS A., LEE S.-K., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1997, 108: 1-35.
- [29]. OFFMANN M. R., MARTIN S. T., CHOI W., BAHNEMANN D.W., *Chemical Reviews.*, 1995, 95: 69-96
- [30]. H. KAHINA, B. Salima "l'élaboration des matériaux photocatalytique actifs [31]P. Fernández-Ibàñez, F. J. de las Nieves, and S. Malato, —Titanium Dioxide / Electrolyte Solution Interface: Electron Transfer Phenomena, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 227, pp. 510–516, 2000.
- [31]. Piscopo, D. Robert, and J. V. Weber, —Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds: Part I. Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution, *Appl. Catal. B Env*, vol. 35, no. 2, pp. 117–124, 2001
- [32]. M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, —Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Res.*, vol. 44, no. 10, pp. 2997–3027, 2010
- [33]. J. Blanco, S. Malato, J. Nieves de las, and P. Fernandez, —method of sedimentation of colloidal semiconductor particles, *Eur. Pat. Appl. Eur. Pat. Off. Bull.*, vol. 21, pp. 101–737, 2001

- [34]. M. Muruganandham and M. Swaminathan, —Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process,|| Dye. Pigment., vol. 68, no.2–3, pp. 133-142., 2006.
- [35]. M. Muruganandham and M. Swaminathan, —TiO₂-UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: effect of operational parameters,|| J. Hazard. Mater. B, vol. 135, no. 1–3, pp. 78–86, 2006

Références Bibliographiques chapitre2

- [1].Mohamed Redha KHELLADI, these de doctorat, université Ferhat Abbas –Stif, 2012.
- [2].A.douayar, "contribution à l'étude des propriéte structurales, optique et électrique des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dope (fluor, indium, aluminium et néodyme)", thèse de doctorat, université Mohamed 5 (2013).
- [3].http://rdoc.univ-sba.dz/bitstream/123456789/2226/1/D_Phy_HAFSI_Zoulikha.pdf
- [4].Khaled Zhou"Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel' 'mémoire de master, Université Med Khider Biskra, 2013-2014.
- [5].Reungruthai Sirirak et al "Doping effect of Zn on structural and optical properties of CuO nanostructures prepared by wet chemical precipitation process" radiation physics and chemistry 190(2022)109788.
- [6].G. Orveillon, “Verres métalliques : conception, synthèse et caractérisation des propriétés magnétiques et de transport ER,” L’UNIVERSITE BORDEAUX 1, 2008.
- [7].Élaboration de couches minces de ZnO:V transparentes conductrices à basse pression et à pression atmosphérique pour applications photovoltaïques, Mémoire présenté pour l’obtention du grade de Maître es Sciences (M.Sc) en science de l’énergie et des matériaux, Ahmed Abderrahim BENSEKHRA, dépôt final le 13 Septembre 2020.
- [8].SCharles. Wiliams, Orvillia. Bechlund, A short course for Engineers and Scientists, JohnWiley et sons (1972).
- [9].Y. T. Nien, I. G. Chen, Journal of Alloys and Compounds, 471 (2009) 553.

Références Bibliographiques chapitre3

- [1]. A. Goux, T. Pauporté, D. Lincot. *Electrochim. Acta.*, 51 (2006), 3168.
- [2]. S. Ummartyotin, N. Bunnak, *Solid State Sciences* 14 (2012) 299.
- [3]. P. Uday Bhaskar, G. Suresh Babu, *Materials Chemistry and Physics* 134 (2012) 1106.
- [4]. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5 ed. John Wiley, New York, 1997.
- [5]. M. Dhanam, B. Kavitha, *Chalcogenide Letters* 6(2009) 299.
- [6]. Fei-Peng Yu, Sin-Liang Ou, Pin-Chuan Yao, *Journal of Nanomaterials* (2014)7
- [7]. O. Madelung. *Semiconductors Basic Data*. Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [8]. A. Goudarzi , G.M. Aval, R.Sahraei, H. Ahmadpoor, *Thin Solid Films* 516 (2008)
- [9]. K.Bouzid , *Elaboration et caracterisations des couches minces zno par pyrolyse-pulverisation par ultrasons et applications*, Thèse de Doctorat, Université de Ouargla
- [10]. R.chander, A.K raychaudhuri. *Solid State Commun.*, 14 (2008), 81
- [11]. K.S. Leschkies, R. Divakar, J. Basu, E. Enache-Pommer, J.E. Boercker, C.B. Carter, U.R. Kortshagen, D.J. Norris, E.S. Aydil. *Nano Lett.*, 7 (2007), 1793.

Résumé

L'oxyde de zinc a été élaboré sur un substrat d'ITO par électrodéposition. L'effet du temps de dépôt sur les propriétés des couches minces de ZnO ont été étudiés. Le ZnO électro déposé est de structure hexagonale de type Würtzite selon l'axe a (100). Ainsi, La transmission dans le visible de ces nanostructures est de l'ordre de 90%. Les valeurs de l'énergie de gap obtenues augmente avec l'augmentions du temps de dépôt et sont de l'ordre de 3,31 eV. Les images du MEB montre la morphologie des films est fortement liée aux différentes réactions du mécanisme de croissance. L'étude photocatalytique amontré quele taux de dégradation du polluant (BM) est optimal pour un temps de dépôt de 45min.

Mot clé : Couches minces, électrodéposition, Zno

Abstract:

Zinc oxide was prepared on an ITO substrate by electrodeposition. The effect of the deposit time on the properties of the ZnO thin layers has been studied. The electrodeposite ZnO is of a hexagonal structure of the Würtzite type according to the axis a (100). Thus, the transmission in the visible of these nanostructures is about 90%. The values of the gap energy obtained increases with the increases of the deposit time and are of the order of 3.31 eV. The MEB images show the morphology of the films is strongly linked to the different reactions of the growth mechanism. The photocatalytic study showed that the rate of pollutant degradation (BM) is optimal for a deposit time of 45min.

Key word: Thin films, electrodeposition, Zno.

التلخيص

تم تطوير أكسيد الزنك على ركيزة ITO عن طريق التوسع الكهربائي ZnO electrose . هو من هيكل سداسي لنوع Würtzite وفقاً للمحور (100) A تزداد قيم طاقة الفجوة التي تم الحصول عليها مع زيادة وقت الإيداع وحوالي 3.31 فولت. تُظهر صور MEB مورفولوجيا الأفلام ارتباطاً وثيقاً بردود الفعل المختلفة لآلية النمو. دراسة التحفيز الضوئي في المنبع القائلة بأن معدل تدهور الملوثات (BM) هو الأمثل لوقت الإيداع لمدة 45 دقيقة.

الكلمات المفتاحية: الطبقات الرقيقة، الكهرباء الترسيبية، أكسيد الزنك ZnO