

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Béjaïa -  
Faculté des Sciences Exactes  
Département de Chimie

## Mémoire de Master

Présenté par :

Zouheyr MAZOUZEN et Nassim BENABDESLAM

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie des Matériaux*

*Thème :*

**Synthèse de nanostructures de ZnO  
par voie chimique hydrothermale**

**Soutenu le : 22 / 06 / 2014**

**Devant le jury composé de :**

| Nom       | Prénom   | Département d'affiliation | Qualité      |
|-----------|----------|---------------------------|--------------|
| BEZZI     | A. Nacer | Chimie                    | Président    |
| BENKHODJA | Zahra    | Chimie                    | Examinatrice |
| HAMOUDI   | Souaad   | Chimie                    | Examinatrice |
| BARKA     | Fatiha   | Chimie                    | Encadreur    |

**2013-2014**

# *Remerciements*

*Au terme de ce travail, nous tenons, tout d'abord, à remercier le tout puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et surtout la santé pour réaliser ce travail.*

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements et notre profonde gratitude à notre promotrice M<sup>me</sup> Fatiha BARKA-BOUAIFEL d'avoir accepté de diriger ce travail et pour ses conseils qui ont été très utiles afin de le réaliser.*

*Nous remercions vivement monsieur le professeur Nacer BEZZI qui a accepté de nous faire l'honneur de présider notre jury de soutenance et mesdames Zahra Benkhodja et Souaad Hamoudi pour avoir accepté de juger notre travail.*

*Nos remerciements vont aussi à tous les enseignants du département Chimie de l'université de Bejaia et à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de notre mémoire de fin de cycle.*

# Liste des figures

|   |          |
|---|----------|
| <b>Figure I.1</b> représentation des structures de ZnO : (a) cubique NaCl, (b) cubique blende, (c) hexagonale wurtzite.   | 5        |
| <b>Figure I.2</b> : représentation de la structure wurtzite de ZnO.   | 6        |
| <b>Figure I.3</b> : Structure des bandes d'énergie de ZnO.  | 10       |
| <b>Figure I.4</b> : Transmission optique des films minces de ZnO.   | 11       |
| <b>Figure I.5</b> : présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces.   | 16       |
| <b>Figure I.6</b> : Représentation schématique du mécanisme de dégradation photocatalytique des composés organiques.  | 20       |
| <b>Figure II.1</b> : Image du microscope électronique à balayage (MEB).   | 25       |
| <b>Figure II.2</b> : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indice h, k et l.  | 26       |
| <b>Figure II.3</b> : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.  | 26       |
| <b>Figure II.4</b> : Diffractomètre utilisé pour la diffraction des rayons X.   | 27       |
| <b>Figure II.5</b> : Illustration montrant la définition de $\theta$ à partir de la courbe de diffraction des rayons X.   | 28       |
| <b>Figure II.6</b> : Image UV-Vis de type UV-1800   | 29       |
| <b>Figure II.7</b> : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible   | 29       |
| <b>Figure II.8</b> : Différents processus possibles mettant en jeu la recombinaison de paires électrons-trous (e-h).  | 31       |
| <b>Figure III.1</b> : Images MEB de nanostructure ZnO synthétisées avec différentes sources : <b>A</b> : ZnO avec chlorure de zinc et activation du verre, <b>B</b> : ZnO avec nitrate de zinc et activation du verre, <b>C</b> : ZnO avec acétate de zinc et activation du verre, <b>D</b> : ZnO avec nitrate de zinc sans activation. | 39       |
| <b>Figure III.2</b> : Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO synthétisées avec différentes sources.   | 41       |
| <b>Figure III.3</b> : Evolution du pic (002) en fonction de temps de réaction de ZnO synthétisé avec le nitrate de zinc à 94°C.   | 42<br>44 |
| <b>Figure III.4</b> : Spectre de transmission optique d'une couche mince de ZnO   | 47       |
| <b>Figure III.6</b> : Spectre électromagnétique.  |          |
| <b>Figure III.7</b> : Spectres UV-visible d'une solution aqueuse de RhB seule (A), et en présence d'un photocatalyseur ZnO en fonction de temps d'exposition à une irradiation solaire.   | 50       |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure III.8 :</b> Dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de RhB (5 $\mu$ M) sous irradiation du rayonnement solaire seule et en présence de ZnO. | 51 |
| <b>Figure III. 9 :</b> Cinétique de photodégradation de la RhB seule et en présence de ZnO en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire.              | 52 |
| <b>Figure III.10:</b> Structure chimique de la Rhodamine B  | 54 |

## Liste des tableaux

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau I.1 :</b> Propriétés des structures wurtzite et cubique de ZnO.   | 5  |
| <b>Tableau I.2:</b> Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.                                   | 7  |
| <b>Tableau I.3 :</b> Caractéristiques de l'oxyde de zinc.  | 8  |
| <b>Tableau III.1 :</b> tailles des grains des échantillons avec différentes sources et différentes temps de réaction à 94°C. | 43 |
| <b>Tableau III.2 :</b> propriétés physico-chimiques de la rhodamine B.   | 46 |

### Introduction générale

Au cours de ces dernières années, de nombreuses études et recherches sont consacrées aux nanomatériaux, qui ont reçu une énorme attention en raison de leurs applications en optique, en biologie, en médecine, etc... L'oxyde de zinc est actuellement l'un des matériaux les plus étudiés grâce à son vaste potentiel d'applications.

L'oxyde de zinc de formule chimique ZnO est un composé ionique et un matériau binaire de type (II-VI) non toxique en comparaison avec CdS. Il cristallise suivant trois structures différentes qui sont : l'hexagonale wurtzite, la cubique zinc blende et la cubique rocksalt (structure NaCl). Mais à température ambiante, la structure hexagonale wurtzite est la plus stable.

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type n et de largeur de bande 3,3 eV. Il n'absorbe pas la lumière visible, ce qui explique sa couleur blanche. Il est insoluble dans l'eau et il est soluble dans les solutions acides et basiques.

De nombreuses techniques permettent la croissance de dépôt ZnO telles que l'élaboration par voie chimique CVD (Chemical Vapor Deposition), l'élaboration par voie physique PVD (Physical Vapor Deposition) qui regroupe plusieurs méthodes parmi lesquelles on peut citer principalement l'évaporation, la pulvérisation sous toutes ses formes et l'ablation laser.

Ce travail a pour objectif l'élaboration des nanostructures ZnO par voie chimique « hydrothermale » et l'étude de ces propriétés (morphologiques, structurales, optiques et photocatalytiques)

La photocatalyse hétérogène fait aujourd'hui l'objet de nombreux développements pour le traitement de la pollution chimique et microbiologique. Son principe consiste à décomposer des molécules organiques par une succession de réactions photochimiques. Ces réactions de dissociation peuvent être initiées par une lampe à ultra-violets qui irradie la surface d'un matériau semi-conducteur. Néanmoins, le déficit majeur de nos jours est d'arriver à élaborer des semi-conducteurs actifs aux rayons solaires.

Ce mémoire de master contient deux chapitres et se termine par une conclusion générale :

- Le premier chapitre regroupe les résultats d'une recherche bibliographique mettant en évidence les principales propriétés de l'oxyde de zinc, ses applications et un aperçu sur les différentes techniques d'élaboration des couches minces ainsi que sur la photo-catalyse dans le domaine de la dépollution environnementale ainsi que les méthodes de caractérisation que nous avons utilisées dans ce travail.
- Le deuxième chapitre est relatif, en premier lieu, à l'élaboration et à la caractérisation des dépôts de ZnO synthétisés avec différentes sources par la méthode hydrothermale et, en second lieu à l'étude de la performance catalytique des nanofleurs de ZnO élaborées pour la photo-dégradation de la rhodamine B qui est un polluant typique dans l'industrie textile, sous irradiation du rayonnement solaire.

# Chapitre I

## Synthèse bibliographique de ZnO



## **I. Propriétés et Applications de l'oxyde de zinc**

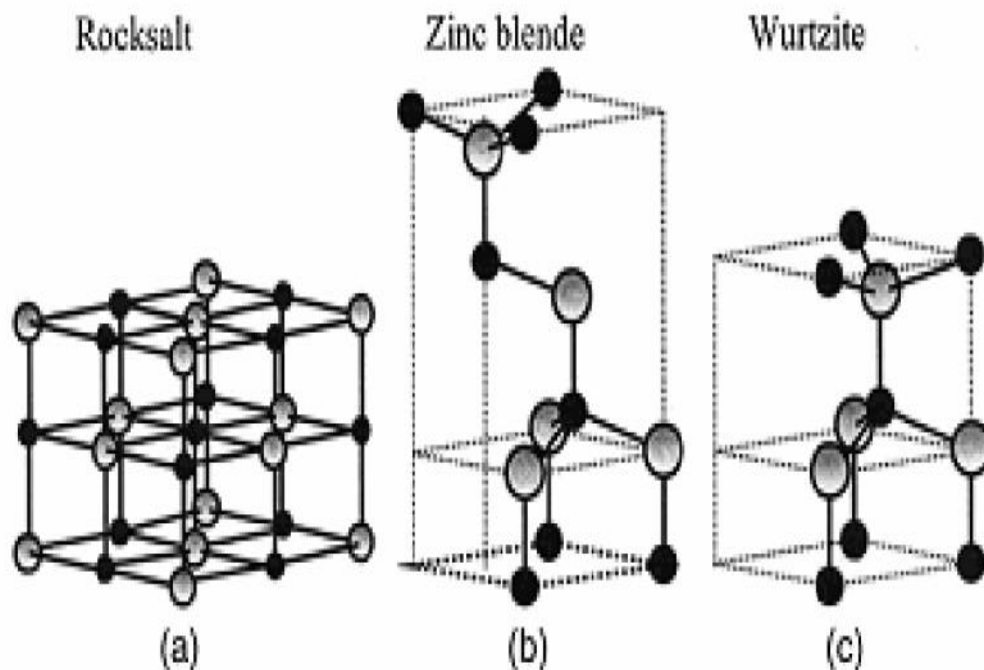
Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées, principalement, dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement, de nouvelles voies de recherches en optoélectronique, en photocatalyse, en énergétique et autres suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples.

### **I.1. Structure cristalline**

Les semi-conducteurs II-VI cristallisent soit dans la structure NaCl (CFC) soit dans la structure wurtzite (hexagonale).

L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral [1].

D'un point de vue cristallographique, l'oxyde de zinc ZnO peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes. La première est la structure cubique (Rock-Salt), qui apparaît sous des pressions très élevées, la seconde est la structure blende qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées, la troisième est la structure hexagonale stable dans les conditions normales [2]. Ces structures sont illustrées sur la figure I.1. C'est pour ces raisons qu'on va s'intéresser seulement aux deux dernières structures qui possèdent des énergies de formation très voisines. Le tableau (I.1) illustre la différence entre ces deux structures.



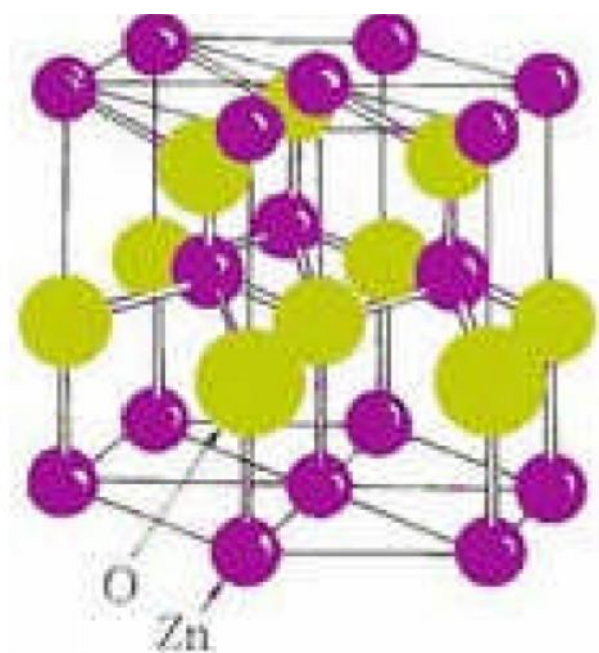
**Figure I.1** : représentation des structures de ZnO : (a) cubique NaCl, (b) blende, (c) hexagonale wurtzite

**Tableau I.1** : Propriétés des structures wurtzite et cubique de ZnO [3].

|                              | Structure wurtzite           | Structure cubique (blende) |
|------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| Paramètre de réseau (Å)      | a=3,24<br>c=5,20             | a= 4,28                    |
| Coordination (Z)             | 2                            | 4                          |
| Densité (g/cm <sup>3</sup> ) | 5,6                          | 6,9                        |
| Groupe spatial               | P <sub>6<sub>3</sub>mc</sub> | F <sub>m3m</sub>           |
| Conditions d'apparition      | Pression atmosphérique       | Haute pression 100 Kbar    |

ZnO cristallise selon la structure la plus stable, c'est-à-dire la structure wurtzite, dans laquelle les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact [4], et où les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (figure I.2). En fait l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique.

Le phénomène de la piézoélectricité rencontré dans le cas de ZnO par exemple est l'apparition d'une tension électrique à la surface des cristaux sous l'effet d'une contrainte mécanique lorsque la distance entre les proches voisins dans la direction C est plus petite que pour les autres voisins.



**Figure I.2** : représentation de la structure wurtzite de ZnO.

Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de  $0,11 \text{ \AA}$  dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique [5].

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau I.2, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [5], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde de zinc, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [6].

**Tableau I.2:** Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.

|                   |   |  |
|-------------------|---|--|
| Liaison covalente | Zn neutre : 1,31 Å  | O neutre : 0,66 Å  |
| Liaison ionique   | Zn <sup>+2</sup> : 0,70 Å<br>Zn <sup>+2</sup> : 0,78 Å<br>Zn <sup>+2</sup> : 0,60 Å | O <sup>2-</sup> : 1,32 Å (Pauling) [7]<br>O <sup>2-</sup> : 1,24 Å (Goldsmith) [8]<br>O <sup>2-</sup> : 1,38 Å (Shannon) [9] |

On dit que la formule de coordinnence est : L'empilement de la structure wurtzite de plans Zn et O successivement. La maille élémentaire est de type prismatique, constituée de:

- deux atomes de Zn occupant les sites :(0, 0, 0) et (1/3, 2/3, 1/2)
- deux atomes de O occupant les sites : (0, 0, 3/8) et (1/3, 2/3, 7/8)

L'oxyde de zinc appartient au groupe spatial P<sub>6<sub>3</sub>mc</sub> [10,11]. Il possède:

- un réseau primitif
- un axe hélicoïdal 6<sub>3</sub> d'ordre 6, parallèle à l'axe c, constitué d'une rotation de  $\pi/3$  autour de l'axe c plus une translation de  $1/2 c$ .
- un miroir perpendiculaire à l'axe b et parallèle au plan formé par les axes a et c.
- un plan de glissement c perpendiculaire à l'axe b, qui est la combinaison d'un miroir plan m et une translation de  $1/2 c$ .

D'autre part, ZnO appartient à la classe cristalline 6mm.

**Tableau I.3** : Caractéristiques de l'oxyde de zinc.

|   |  |
|---|--|
| Réseau  | Hexagonal, wurtzite  |
| Paramètre de la maille  | a= 3,2499 Å<br>c=5,2060 Å<br>c/a=1,6019                        |
| Distance entre O <sup>2-</sup> et Zn <sup>+2</sup> , les plus proches voisins | Suivant l'axe c : d=1,96 Å<br>Pour les trois autres : d=1,98 Å |
| Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique.                          | Zn <sup>+2</sup> =0,74 Å<br>O <sup>2-</sup> =1,24 Å            |

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation suivante :

$$0.225 < R_a/R_c < 0.414 \quad (\text{I-1})$$

Où  $R_a$  et  $R_c$  représentent respectivement, le rayon de l'anion et celui du cation.

L'origine de cette condition provient de la considération suivante:

- Pour une structure hexagonale compacte (H.C), on a :

$$R_a + R_c = 3/8 c \quad , \quad c/a = 1.6019 \quad (\text{I-2})$$

$$2R_a = a \quad (\text{I-3})$$

- Comme la structure HC dérive de la structure blende, on a aussi :

$$R_a/R_c < 0.414 \quad (\text{I-4})$$

## I. 2. L'énergie cristalline de cohésion [3,4]

L'énergie de liaison est l'énergie nécessaire pour former le cristal à partir des ions qui le composent pris à l'état gazeux. Ou bien c'est l'énergie totale de liaison des ions dans le cristal. En thermodynamique, cette énergie correspond à la quantité de chaleur échangée pendant la réaction chimique pour former le cristal. Cette quantité de chaleur est égale à la variation de l'enthalpie, donc on peut écrire :

$$E = H \quad (\text{I-5})$$

Cette énergie de liaison des cristaux ioniques comporte essentiellement deux termes, un terme qui représente l'énergie d'attraction et un autre terme qui représente l'énergie de répulsion.

$$E = E_{att} + E_{rep} \quad (I.6)$$

D'après l'approximation de Born-Mayer, l'énergie totale  $E$  en fonction de la distance  $r$  séparant les atomes les plus proches voisins est donnée par la relation suivante :

$$E = H - [Z^+ \cdot Z \cdot e^2 \cdot N_a \cdot M / r] + B \cdot \exp(-r / \lambda) \quad (I-7)$$

Où  $Z^+$ ,  $Z^-$  les nombres atomiques pour les deux types d'ions (cation et anion),

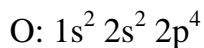
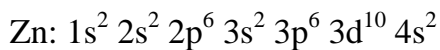
$M$  est la constante de Madelung. Elle permet de calcul le potentiel électrostatique créé à partir d'un ion de cristal par ensemble des autres ions, elle est sans unité.

$B$  est une constante, qui peut être déterminée en minimisant l'énergie  $E$  par rapport à  $r$ .

$\lambda$  peut être déterminé expérimentalement en faisant appel à la compressibilité des solides [3,4]. Dans le cas de ZnO on trouve que :  $E = -255.98$  Kcal/mol

### I.3. Structure électronique de bandes

Les structures électroniques de l'oxygène et du zinc donnent les configurations suivantes :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s du zinc constituent la bande de conduction.

La figure I.3 montre que ZnO est un semi conducteur à gap direct [12], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est située au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,3 eV. Elle permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et ces transitions sont radiatives. D'autre part, ZnO possède une énergie de liaison très large ( $\approx 60$  meV) qui est l'énergie plus large dans la famille des semi-conducteurs de type II-VI [13]. Ce qui nous permet de remarquer cette énergie même à la température ambiante.

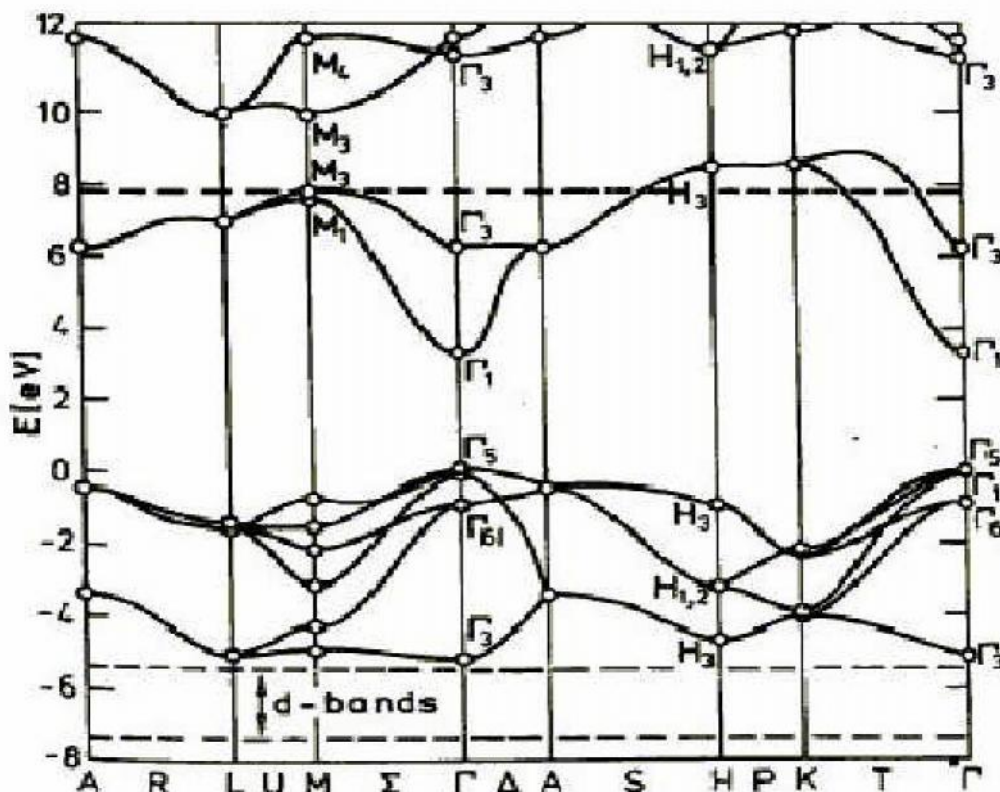


Figure I.3 : Structure des bandes d'énergie de ZnO [14]

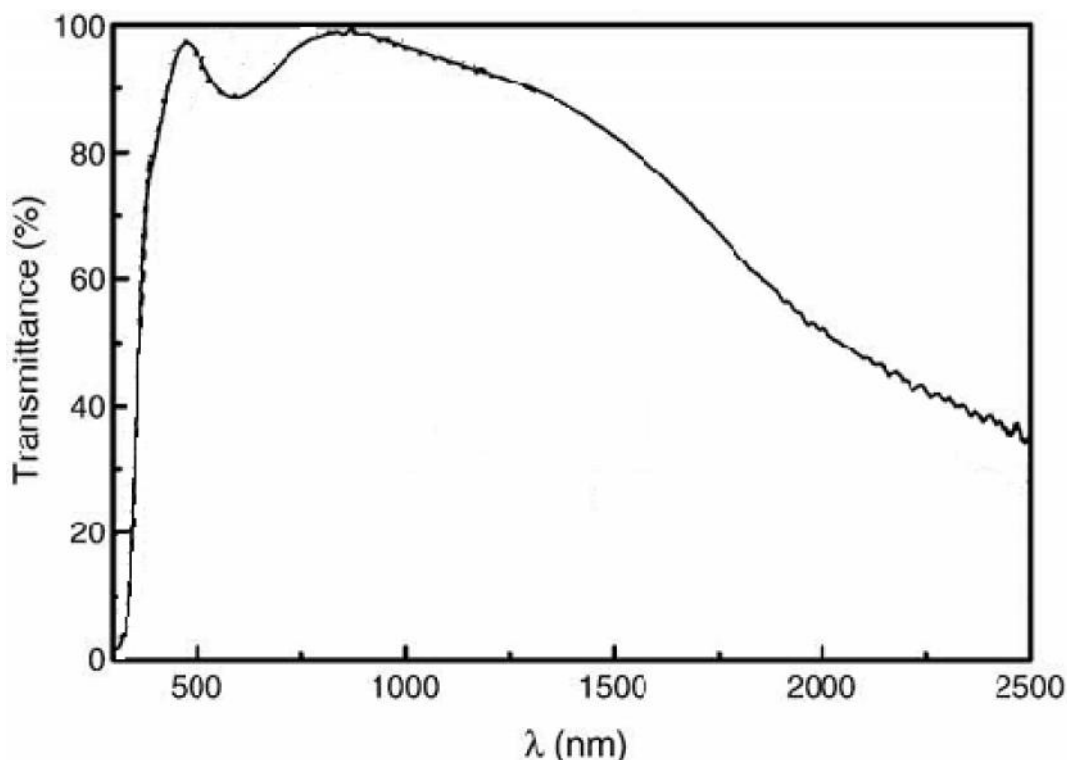
#### I.4. Propriétés optiques et photoluminescence

ZnO est un matériau transparent dans le visible. Il présente un intérêt considérable qui réside dans ses propriétés remarquables telles que la largeur de sa bande interdite, qui permet d'émettre de l'ultraviolet au visible. D'autre part, son gap direct induit des recombinaisons radiatives très efficaces [15].

En couches minces, on peut distinguer trois zones, selon le spectre de la réflexion et de la transmission de ZnO :

- Dans l'ultraviolet, il y a une absorption totale de la lumière par les électrons de la bande de valence qui transitent vers la bande de conduction. La transmission décroît rapidement et s'annule.
- Dans le visible, la transmission est élevée ; alors que l'absorption est très faible.
- Dans l'infrarouge, la zone d'absorption par les porteurs libres est marquée par une transmission faible à nulle et une réflexion élevée [16].

La courbe de la figure (I.4) [17] résume les différentes zones de transmission :



**Figure I.4 :** Transmission optique des films minces de ZnO [17]

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 550 nm). Dans les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène. Fons et *al* ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Les défauts présents dans ZnO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants:

- défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers) en présence des impuretés.
- défauts anti-structure c'est-à-dire les atomes du métal en position d'atomes d'oxygène ou vice-versa.



Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous, excitons,.....) [18].

### **I.5. Propriétés chimiques et catalytiques**

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [19].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme 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 [20], ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [21], ou la photodégradation de la rhodamine B [22] etc...

### **I.6. Propriétés physico-chimique de ZnO :**

L'oxyde de zinc se présente sous forme d'une poudre blanche dont les caractéristiques physico-chimiques sont les suivantes [23,24] :

- Masse molaire :  $M=81.37g$ .
- Température de fusion très élevée :  $1975^{\circ}C$ .
- Mode de réseau : hexagonal.
- Densité :  $d=5.06g/cm^3$ .
- Force de liaison chimique O-Zn :  $66Kcal/mol$ .
- Résistivité électrique : à  $1073^{\circ}K$ ,  $=67 \text{ .m}$  et  $1623^{\circ}K$   $=1.2.10^{-2} \text{ .m}$ .
- Température de vaporisation :  $1370^{\circ}C-1400^{\circ}C$ .
- Pression de vapeur : à  $1300^{\circ}C$ ,  $200N/m^2$ , à  $1400^{\circ}C$ ,  $400N/m^2$  et à  $1500^{\circ}C$ ,  $1387N/m^2$ .
- Solubilité : ZnO n'est pas soluble dans l'eau.
- Réaction avec l'oxyde de baryum:



- Il est soluble dans l'acide chlorhydrique et forme  $\text{ZnCl}_2$ .
- Il est soluble dans l'acide acétique et forme l'acétate de zinc de forme  $\text{Zn(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ .

### I-7- Les applications de l'oxyde de zinc

#### I-7-1- Utilisation de la poudre de ZnO

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. On l'utilise pour améliorer la conductibilité thermique et la résistance et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation [25]. En présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés électriques. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [26].

#### I-7-2- Utilisation de ZnO en couches minces

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [27], l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs de pression [28], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [29].

Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz [30]. Il est montré que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des amines de type diméthylamine et triéthylamine.

Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Les travaux réalisés par le laboratoire des matériaux inorganique (Université Blaise Pascal, France) montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly (éthylène-tétraphthalate) (PET) [31] ou le polycarbonate de bisphénol [32] contre la photodégradation.

### **II- Généralités sur les couches minces de ZnO**

Après une présentation des principales propriétés de l'oxyde de zinc et des nombreuses applications qui en découlent, nous portons notre attention sur quelques méthodes, parmi les plus utilisées, pour obtenir ce matériau sous forme de couches minces.

#### **II-1- Définition**

Une couche mince d'un matériau donne un empilement d'atomes dont l'épaisseur est fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres. La faible distance entre les deux surfaces limites (quasi-bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [10]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif, on néglige généralement le rôle des surfaces limites dans les propriétés tandis que dans le cas d'une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif. Donc plus l'épaisseur est faible plus cet effet de dimensionnalité est exacerbé.

#### **II-2- Propriétés structurales des couches minces de ZnO**

L'étude bibliographique de la structure des couches minces de ZnO a révélé qu'elles cristallisent dans le système hexagonal (wurtzite) avec une orientation

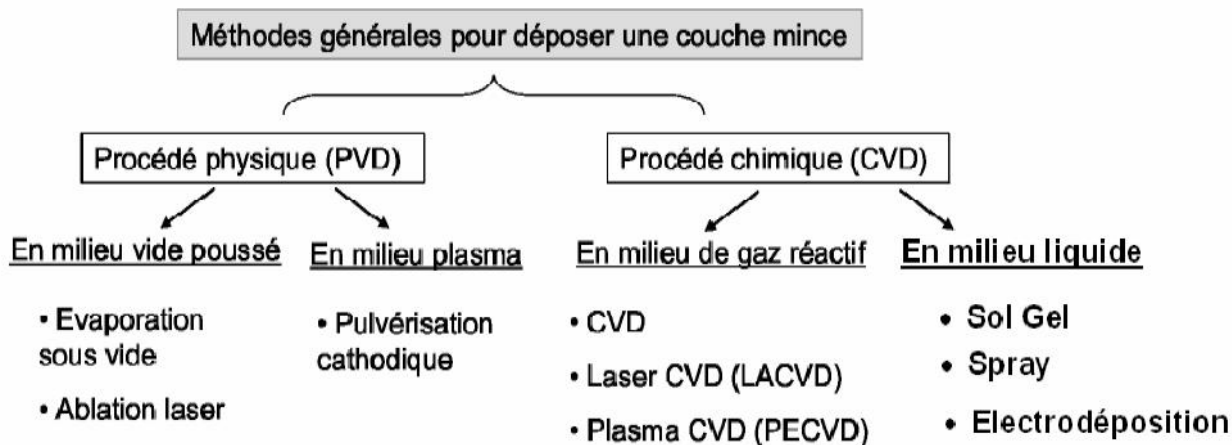
préférentielle suivant l'axe C. La structure des couches minces de ZnO est affectée par divers facteurs tels que la concentration de la solution, la température, la composition du bain d'électrolyse et le type de substrat sur lequel la couche est déposée [14,33].

### II-3-Méthodes de dépôt des couches minces de ZnO

Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur et par des procédés physiques ou chimiques.

Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution [34], l'électro-dépôt par synthèse électrochimique [2], la voie sol-gel. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » et les méthodes chimiques « CVD ».

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode chimique « hydrothermale » qui est devenue très populaire car elle est simple à mettre en œuvre, propre et écologique puisqu'elle utilise des solutions aqueuses et des températures inférieures à la température d'ébullition de l'eau [35].



**Figure I.5 :** présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces [4].

#### II.3.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) présentent beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Par exemple, les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler [36]. Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme les techniques CVD.

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche, on peut distinguer les trois étapes suivantes :

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

### II.3.1.1. L'évaporation sous vide

L'évaporation d'un matériau à déposer est obtenue en le chauffant par l'un des différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'un générateur à haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. Dans le but d'augmenter la vitesse de dépôt du film mince, l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa) [37].

Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes. Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire de donner au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [38].

### II.3.1.2. Ablation laser

L'ablation laser (PLD : *Pulsed Laser Deposition*) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électron-Volts).

Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [14]. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de

pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [39]. Dans ce contexte, Tomasini et al [40] ont montré que la conductivité et la transmission optique croissent avec la pression partielle d'oxygène. Ils ont expliqué ceci par l'augmentation de la réactivité de l'oxygène moléculaire incorporé dans les couches de ZnO. L'amélioration de la qualité des dépôts par cette technique est due à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [36].

L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et à son coût élevé.

### **II.3.1.3. La pulvérisation cathodique**

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) [13,14]. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [39].

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

### **II.3.2. Dépôts chimiques en phase vapeur**

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

- le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à

pression atmosphérique [41] ou à basse pression [42].

- le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) et récemment le dépôt électro-phorétique pour des films « nanofils » de ZnO [43].

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

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

### **II.3.2.1.Sol-gel**

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " gel ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique [24].

### **II.3.2.2. spray**

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air libre [44] et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, d'environ 50 Torr [45].

### II.3.2.3. Méthode hydrothermale

La qualification hydrothermale peut être appliquée à toute méthode mettant en œuvre une solution aqueuse à température moyenne, en générale inférieure à la température d'ébullition de l'eau.

Les nanostructures de ZnO étudiées sont préparées sur des lames de verre en utilisant une approche similaire à celle rapportée par Kokotov et Hodes. La technique est basée sur un processus chimique en deux étapes :

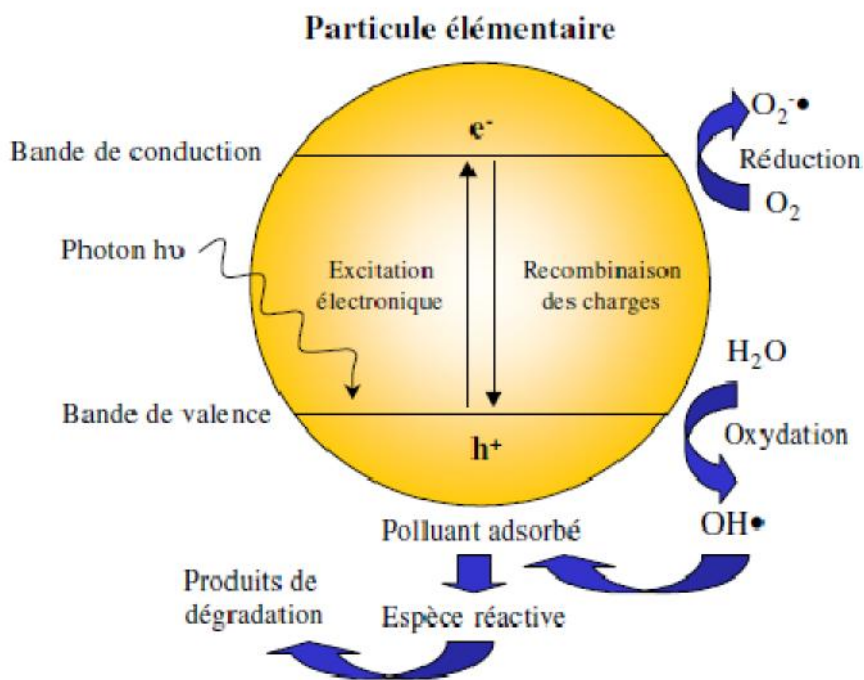
- ✚ Dans une première étape, l'interface de verre est traitée avec  $\text{KMnO}_4$  pour favoriser l'adhérence et la reproductibilité de la séquence de dépôt de ZnO.
- ✚ Dans la deuxième étape, les nanostructures de ZnO ont été synthétisées par voie chimique hydrothermale. Cette technique est basée sur le chauffage d'une solution aqueuse (nitrate de zinc, acétate de zinc ou chlorure de zinc, etc...) dans un mélange d'hydroxyde d'ammonium et d'éthanolamine pendant 40 min.

Des films blancs non transparents de ZnO sont formés sur l'interface de verre [21].

### III. Principe et mécanisme de la photocatalyse

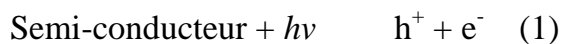
Il s'agit d'un processus catalytique hétérogène se produisant exclusivement à la surface d'un catalyseur. Un semi-conducteur ( $\text{TiO}_2$ , ZnO, ...) est activé sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique de longueurs d'onde s'étendant d'ultraviolets (~250 nm) jusqu'à la lumière visible (~800 nm) aux selon l'énergie de la bande gap. Ainsi, lorsque l'énergie fournie par le rayonnement est suffisante, l'électron de la bande de valence se déplace vers la bande de conduction formant ainsi un dipôle électronique (électron/trou). L'électron ( $e^-$ ) et le trou électronique ( $h^+$ ) réagissent avec les composés gazeux, tels que l'oxygène ( $\text{O}_2$ ) et la vapeur d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) adsorbés à la surface du semi-conducteur. Ces réactions conduisent à la formation des radicaux hydroxyles et d'ions superoxydes. Ces espèces, très réactives reconnues comme étant de puissants biocides, oxydent les composés organiques adsorbés à la surface du catalyseur [46]. (Voir la **figure I.6**)





**Figure I.6 :** Représentation schématique du mécanisme de dégradation photocatalytique des composés organiques

Les principales réactions qui ont lieu sont données ci-dessous [21]:



Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur, suivant les réactions :



Les radicaux hydroxydes formés participent également à la dégradation des polluants :



#### IV. Cinétique de la dégradation photo-catalytique

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est le plus souvent appliqué au photocatalyseur hétérogène et peut s'expliquer sur la base de la production d'électrons et de trous sur la surface du catalyseur pour former des radicaux réactifs.

Dans ce modèle, le recouvrement de la surface et la concentration initiale  $C_0$  du polluant sont reliés à sa constante d'adsorption selon l'équation suivante :

$$= K.C_0 / (1+K.C_0) \quad (1)$$

Dans le cas du modèle Langmuir-Hinshelwood, l'étape limitante est la réaction de dégradation du polluant sur le site actif situé à la surface du photo-catalyseur. La vitesse de cette réaction est donc donnée par l'équation suivante :

$$K. = K(K.C_0) / (1+K.C_0) \quad (2)$$

Ou,  $K$  représente la constante de vitesse de la réaction sur le site actif.

Dans le cas des solutions concentrées en polluant ( $C_0 > 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), le terme  $K.C_0$  est très grand devant 1, la réaction est d'ordre pseudo-zéro.

Dans le cas des solutions diluées en polluant ( $C_0 < 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), le terme  $K.C_0$  est négligeable devant 1. Par conséquent, la réaction est du pseudo-premier ordre.

Cette équation peut être simplifiée et transformée pour avoir une équation d'ordre apparent 1 :

$$C = C_0. \exp (-K.t) \quad (3)$$

$$\ln(C_0/C) = K.t \quad (4)$$

La variation de  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps est une droite. La pente de cette régression linéaire donne la constante de vitesse de premier ordre  $K$  [21].

## V. Les méthodes de caractérisation

Pour l'étude de caractérisation de ZnO, il est nécessaire d'utiliser différentes méthodes :

### V.1. Microscope à Balayage Electronique (MBE)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière. La MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui en réponse réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Son principe est basé sur l'interaction électron-matière qui résulte du bombardement de l'échantillon par un faisceau électronique. Ce dernier est généralement produit par un canon à électrons porté à une tension élevée (quelques dizaines de kV). Le microscope à balayage que nous avons utilisé est de type Phillips ESEM XL 30 de l'université de Tizi-Ouzou.



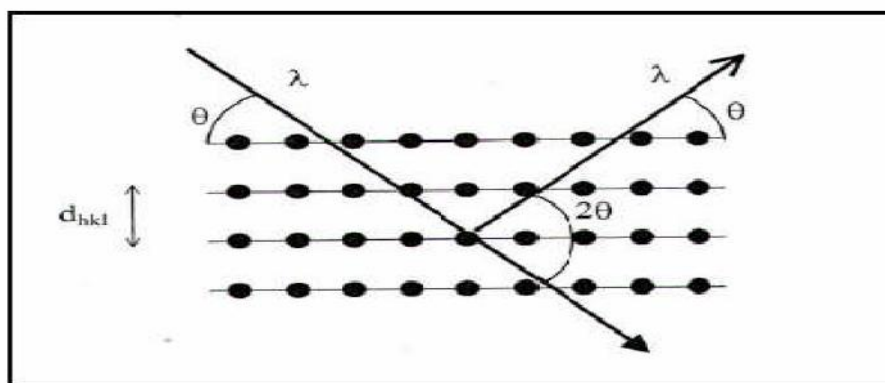
**Figure II.1** : Image du spectroscope électronique à balayage (MEB).

## V.2. Diffraction de rayons X [47]

La diffraction des rayons X permet d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographique des couches de ZnO.

- **Principe**

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou polycristallins). Cette étude a pour but de préciser la structure des couches (s'assurer de la formation de ZnO), de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte des dépôts. Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié.



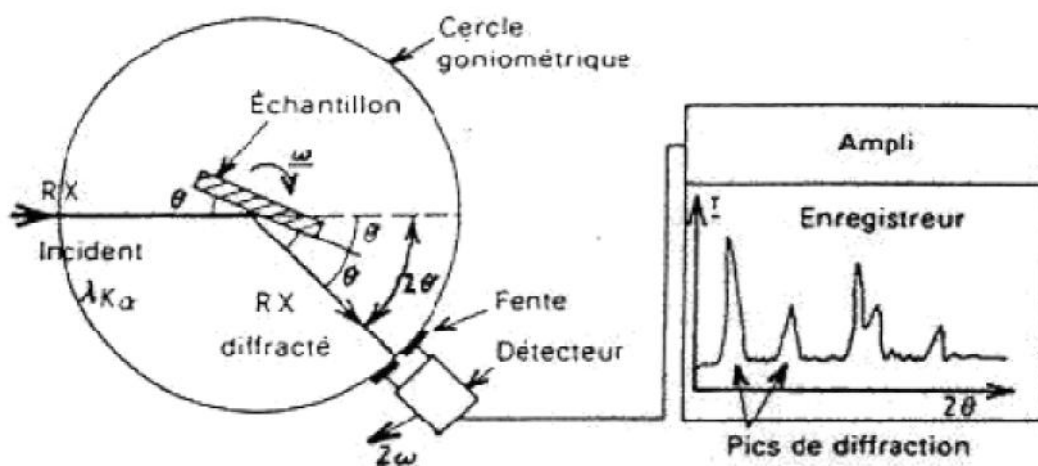
**Figure II.2 :** Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indice h, k et l [47]

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

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

Où :  $d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l).

$\theta$  est l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et enfin,  $\lambda$  est la longueur d'onde des photons X.



**Figure II.3 :** Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

Les rayons X incidents sont diffractés par l'échantillon et récoltés par le détecteur des photons X. Ce détecteur compte le nombre de photons reçus en fonction de l'angle  $2\theta$  formé entre le détecteur et le faisceau de rayons X incidents. On obtient ainsi des diagrammes de diffraction nous donnant l'intensité de photons diffractés (nombre de coups) en fonction de  $2\theta$ . La longueur d'onde des rayons X dépend de la nature de l'anticathode utilisée pour leur génération. Dans notre cas le diffractomètre utilisé est de type PanAnalytical opérant sous produits à partir d'une source de radiation  $CuK\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ . (voir la figure II.4)



**Figure II.4 :** Diffractomètre utilisé pour la diffraction des rayons X.

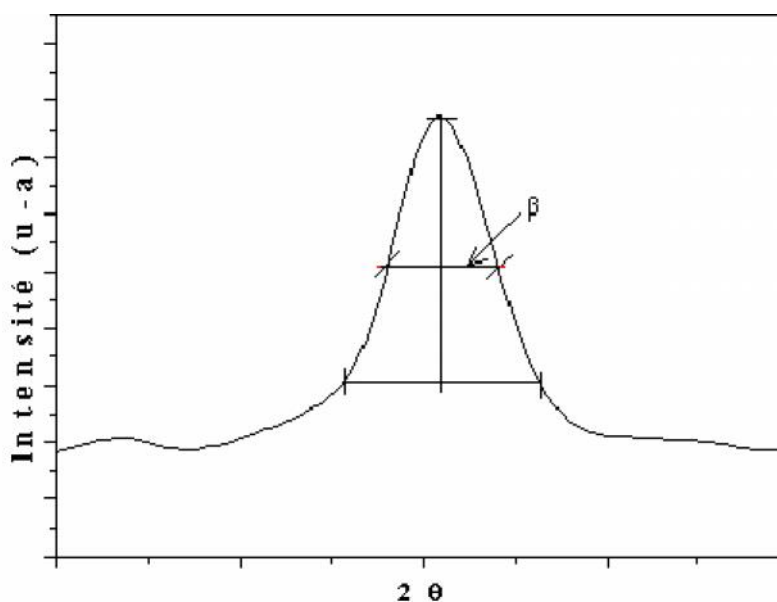
- **Taille des gains**

La taille des gains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [48, 49] :

$$D = (0.9 \lambda) / \Delta \cos \theta_{hkl}$$

Où :

$D$  est la taille des grains ( $[D] = \text{nm}$ ),  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayon X,  $\theta_{hkl}$  est l'angle de diffraction et  $\Delta$  est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (voir la figure II.5).



**Figure II.5 :** Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

### V.3. Transmission optique dans l'UV visible [50,51]

La spectrophotométrie renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

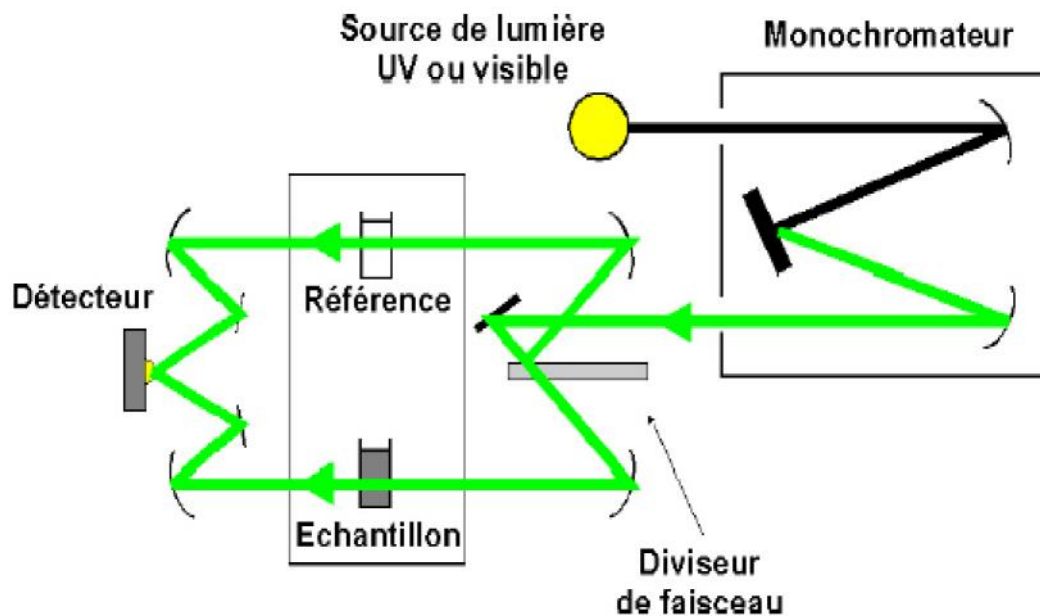
Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque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

Les spectres d'absorption optique des échantillons investis dans le cadre de notre travail sont réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type UV-1800 dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine allant de 190 nm à 1100 nm.(voir la figure II.6)



**Figure II.6 :** Image UV-Vis de type UV-1800

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm) et dont le principe est schématisé sur la figure II.7



**Figure II.7 :** Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre



#### V.4. La spectroscopie de photoluminescence (PL)

C'est une méthode d'analyse non destructive qui sert à examiner la structure électronique des matériaux semi conducteurs et isolants. Lorsque la lumière passe à travers le matériau une partie est absorbée et cédera son énergie au matériau, l'énergie du matériau augmentera et on dit alors que le matériau est excité. L'état excité est un état métastable, le matériau doit retourner dans son état d'équilibre en émettant de l'énergie sous forme de photon ( $h$ ) ou de chaleur (Phonons ou vibration du réseau). Une façon de dissiper cette énergie est par l'émission d'un photon ou luminescence. Dans le cas de la photo-excitation, cette luminescence est appelée photoluminescence. La photo-excitation induit la transition des électrons dans le matériau de l'état d'équilibre vers des états excités permis. Quand ces électrons retrouvent leur état d'équilibre, l'excès d'énergie est émis soit sous forme de lumière (processus radiatif) soit sous forme de chaleur (non radiatif) ou émission de phonon optique [52].

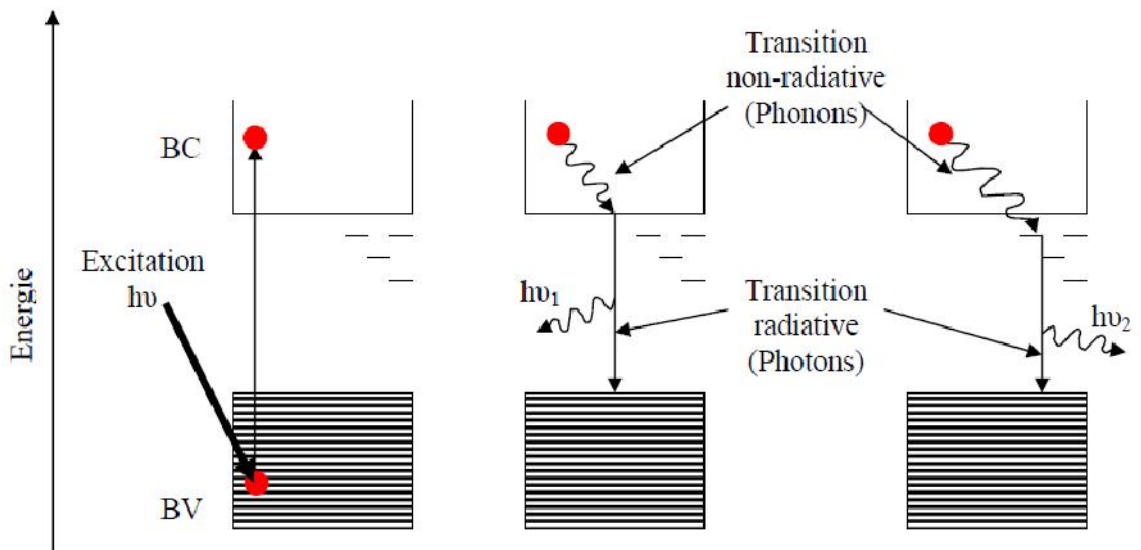


Figure II.8 : Schéma du principe de la photoluminescence.

#### V.5. Les applications de la spectroscopie de photoluminescence

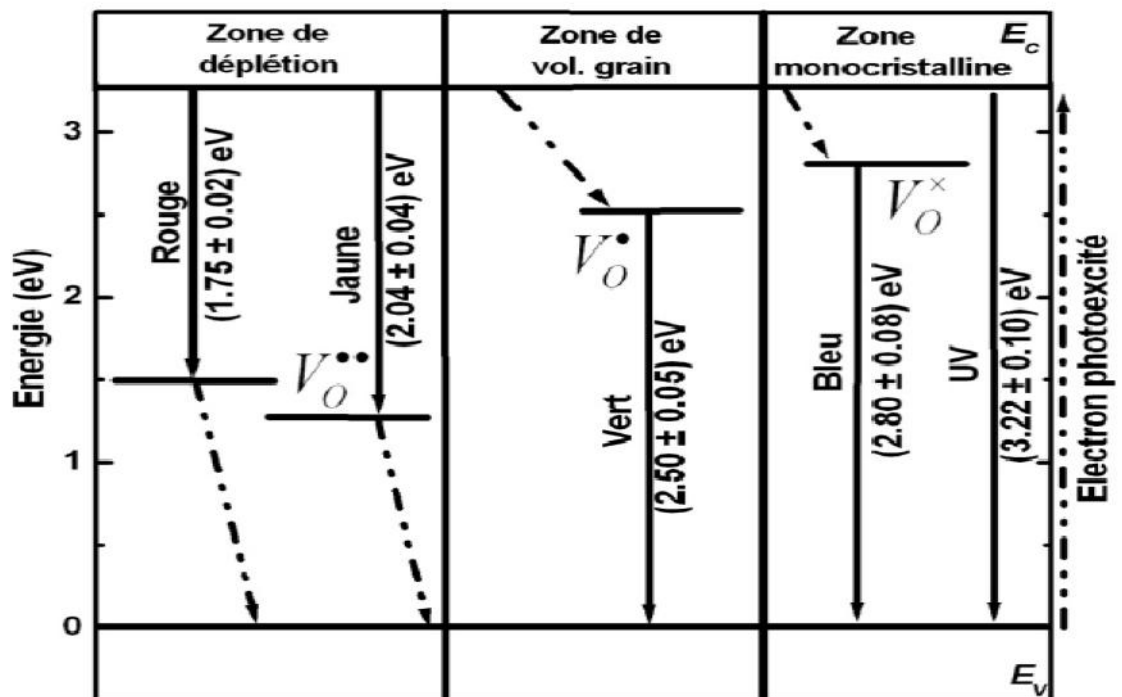
##### V.5.1. Détermination du gap

Dans un semi conducteur, La transition des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction est la transition radiative la plus commune. L'énergie du

photon émis est proportionnelle à la différence en énergie entre les deux bandes ou la largeur de la bande interdite.

### V.5.2 Détermination des défauts et niveaux d'impuretés

Les transitions radiatives dans les semi-conducteurs impliquent aussi des niveaux de défauts localisés (Fig. II.8). L'énergie de la photoluminescence associée avec ces niveaux peut être utilisée pour identifier des défauts spécifiques, et l'intensité de photoluminescence peut être utilisée pour déterminer leur concentration.



**Figure II.9 :** Différents processus possibles mettant en jeu la recombinaison de paires électrons-trous (e-h) [53].

### V.5.3 Mécanisme de recombinaison

Le retour à l'état d'équilibre, peut impliquer des processus radiatifs ou non radiatifs. La dépendance du signal PL en fonction de la température et l'intensité de l'excitation est en rapport direct avec le processus radiatif dominant dans le matériau. La spectroscopie PL est un outil très fort pour comprendre la physique des processus de recombinaison.

# Chapitre II

## Synthèse et caractérisation de nanostructures de ZnO

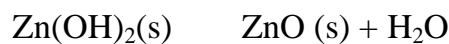
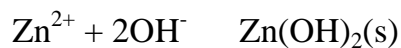
## I- Procédure de synthèse des nanostructures de ZnO

Les nanostructures de ZnO étudiées sont préparées sur des lames de verre en utilisant une approche similaire à celle rapportée par KoKotov et Hodes [54]. La technique est basée sur un processus chimique en deux étapes :

- ❖ Dans une première étape, l'interface de verre est traitée avec  $\text{KMnO}_4$  pour favoriser l'adhérence et la reproductibilité de la séquence de dépôt de ZnO.
- ❖ Dans la deuxième étape, les nanostructures de ZnO ont été synthétisées par voie chimique hydrothermale. Cette technique est basée sur le chauffage d'une solution aqueuse (nitrate de zinc, acétate de zinc ou chlorure de zinc) dans un mélange d'hydroxyde d'ammonium et d'éthanolamine pendant 40 min. Le rôle de l'éthanolamine/ammoniac est de complexer  $\text{Zn}^{+2}$  et d'ajuster le pH de la solution finale à 11. Dans des conditions de base, les ions de zinc réagissent avec les anions hydroxydes pour former l'oxyde de zinc. Des films blancs non transparents de ZnO sont formés sur l'interface de verre.

### I-1- Principe de la méthode hydrothermale

La méthode de synthèse de l'oxyde de zinc (ZnO) utilisée ici, repose sur des réactions chimiques simples :



Cette synthèse consiste à chauffer un précurseur d'oxyde de zinc  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à une température de  $94^\circ\text{C}$  en présence d'un minéralisateur, comme une base forte. Il est possible d'exercer un contrôle sur la réaction de précipitation de ZnO en maîtrisant les concentrations des différentes espèces présentes en solution, les conditions de pH et de température du milieu réactionnel mais aussi par l'action d'un complexant qui est éthanolamine.

## 1- Dissolution de $Zn^{2+}$ dans l'eau

Elle se fait selon la réaction ci-dessous :



Les molécules d'eau réagissent ici comme de véritables ligands car aux interactions dipolaires s'ajoute un effet donneur, l'oxygène de l'eau partage ses doublets électroniques avec les cases quantique vides de  $Zn^{2+}$ , les molécules d'eau sont coordonnées.

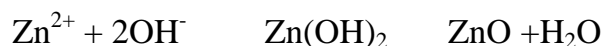
Après solvataion de  $Zn^{2+}$  par les molécules d'eau dipolaires, les complexes ainsi formés  $[Zn(OH_2)]^{2+}$  réagissent ensuite entre eux et subissent une réaction de condensation entre deux complexes métalliques coordonnés des molécules d'eau appelée réaction d'olation.

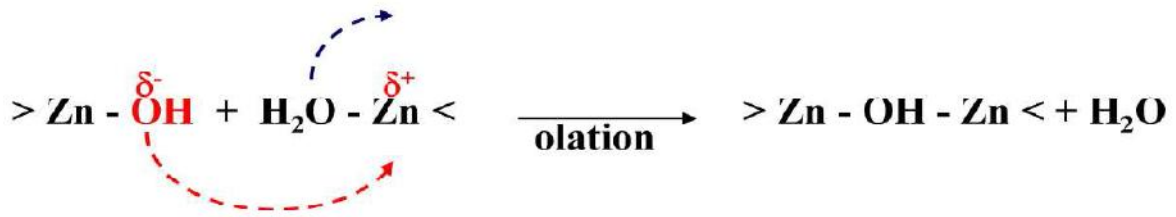
## 2- Condensation

La condensation des cations se fait en trois étapes :

- Une molécule d'eau, dont le pKa est abaissé par l'attraction électronique du métal, libère un proton.
- Puis, une molécule d'eau liée à un autre centre métallique se détache de celui-ci.
- Enfin, le doublet libre de l'hydroxyde formé dans la première étape vient compléter la lacune créée dans la seconde étape.

La cinétique dépend de la labilité de la liaison Zn-OH :





Pour que ZnO précipite, il faut donc que certaines molécules d'eau coordonnées perdent un proton, d'où l'ajout de base forte dans le milieu réactionnel et la première étape de chauffage.

- Contrôle de la précipitation :

Parmi les moyens qui permettent d'exercer un contrôle sur la précipitation, l'utilisation de complexant permet d'avoir une certaine maîtrise sur la cinétique de formation du solide.

Dans notre cas, nous avons utilisé l'éthanolamine qui forme avec le zinc des complexes peu stables. Ils subissent une dissociation thermique et s'en suit une libération lente et homogène d'ions OH<sup>-</sup> dans la solution.

## I-2- Les réactifs et produits utilisés

- ✓ Nitrate de zinc hexahydrate
- ✓ Chlorure de zinc
- ✓ Acétate de zinc
- ✓ 2-Butanol
- ✓ Éthanolamine
- ✓ Permanganate de potassium
- ✓ Hydroxyde d'ammonium
- ✓ Eau distillée

### **I-3- Nettoyage des substrats**

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Nous avons utilisé des substrats en verre, dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de ZnO propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats.

Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant et par la suite plongés dans un bain de piranha qu'est un mélange de  $H_2SO_4$  très concentré (97%) et de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  pendant 30 min puis longuement rincé à l'eau distillée.

### **I-4- Activation du substrat**

Il est possible de faciliter la croissance de nanostructures en amorçant la nucléation sur le substrat qui servira au dépôt. Cette nucléation consiste à former, sur la surface du substrat, une couche d'oxyde de manganèse en le trempant une vingtaine de minutes dans une solution de permanganate de potassium dans laquelle est ajouté du 2-butanol. La concentration en permanganate et la durée pendant laquelle le substrat est immergé vont influencer sur le taux de nucléation et donc sur la croissance de nanostructures de ZnO.

### **I-5- Dépôt de ZnO**

La croissance de nanofleurs de ZnO a été réalisée par la suspension d'une lame de verre nettoyée dans un bécher contenant 20 mL d'une solution aqueuse de  $KMnO_4$  (4,5 mM) et 50  $\mu$ L de 2-butanol pendant 20 min. Le substrat de verre a ensuite été retiré de la solution et rincé à l'eau déminéralisée. Cette étape d'activation a été suivie par l'immersion du substrat dans une solution aqueuse (nitrate de zinc, acétate de zinc ou chlorure de zinc) de concentration de 0,1 M, d'éthanolamine et 250  $\mu$ L de  $NH_4OH$  ont

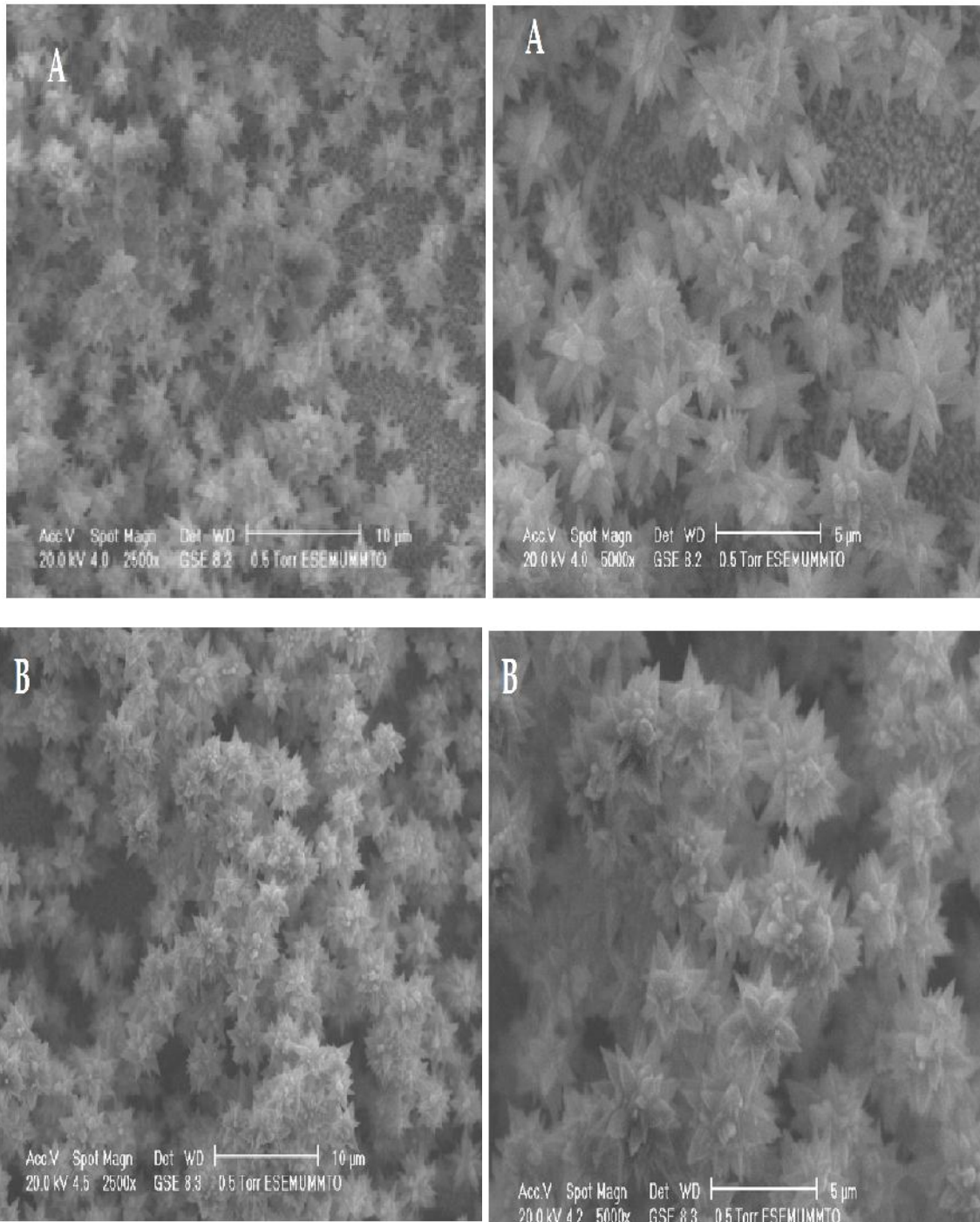
été ajoutés. L'interface a été chauffée pendant 40 min et enfin, le substrat a été rincé à l'eau distillée et séché à 100°C pendant 1 h.

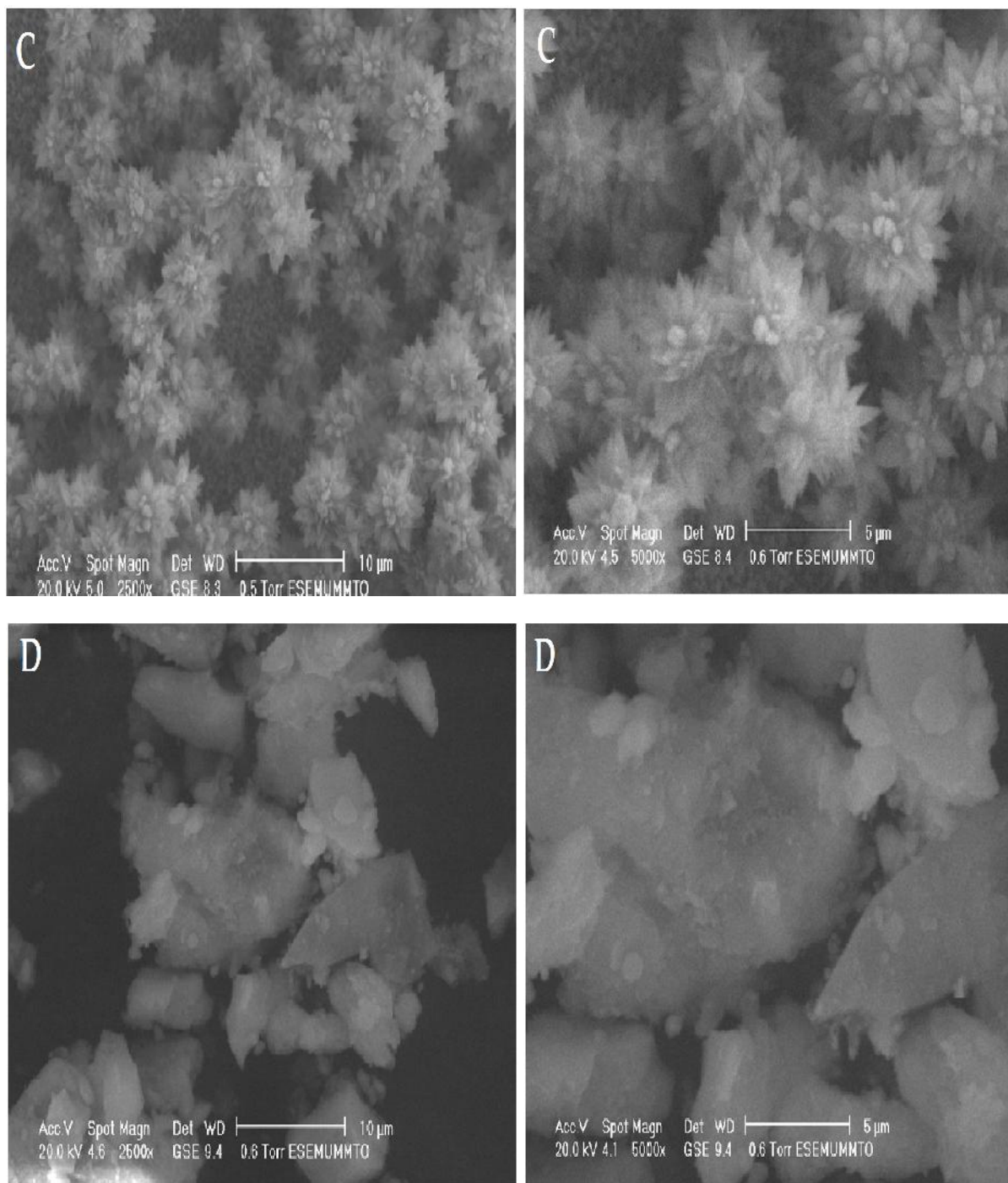


## II- Résultats et discussion

### II.1. Morphologie

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images sur la surface des échantillons avec une grande résolution.





**Figure III.1 :** Images MEB de nanostructure ZnO synthétisées avec différentes sources : **A** : chlorure de zinc avec l'activation de verre, **B** : nitrate de zinc avec l'activation de verre, **C** : acétate de zinc avec l'activation de verre, **D** : nitrate de zinc sans activation.

La figure (III.1) montre les images MEB des nanostructures ZnO synthétisées avec différentes sources et déposées sur un substrat de verre. Sur les images **A**, **B** et **C** (figure III.1) la surface de verre est recouverte de façon homogène de nanofleurs de ZnO.

Les films de nanostructures de ZnO sont composés de deux couches :

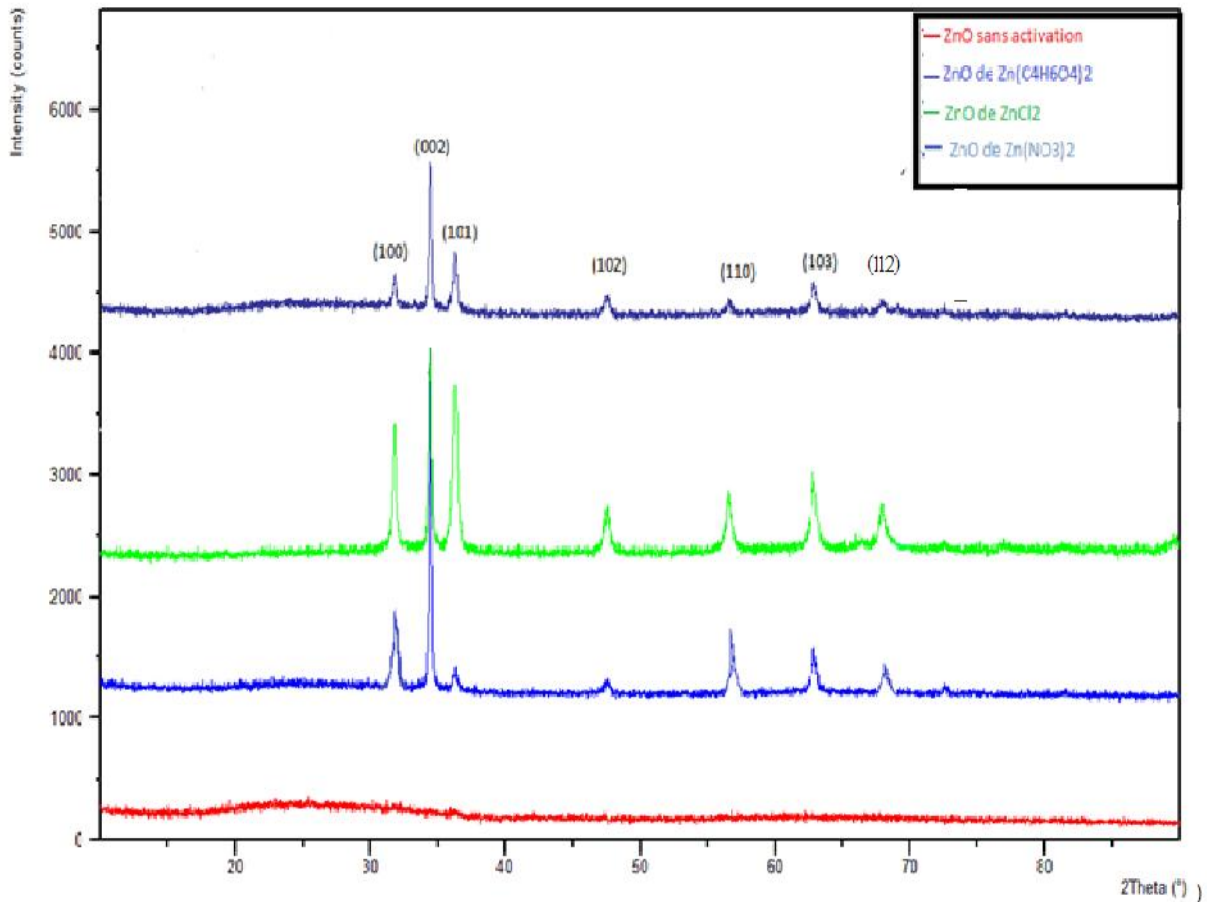
- Première couche : on a la formation de nanotiges (nanobatonnets) bien alignées verticalement sur l'interface de verre activé avec  $\text{KMnO}_4$ .
- Deuxième couche : on a des nanostructures de ZnO en forme de nanofleurs.

La densité de dépôt est très élevée sur toute la surface de verre due à la disponibilité des espèces actives (principalement les espèces Zn actives). Sur l'image **D** (figure III.1) aucune nanofleur n'a été observée sur la surface de verre, ce qui implique que la formation des films de ZnO est fortement dépendante des conditions d'activation du substrat avec  $\text{KMnO}_4$ .

## II-2- Etude structurale

La figure III.2 représente les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO obtenus avec différentes sources de ZnO (nitrate de zinc, chlorure de zinc et acétate de zinc). Dans chaque cas, sept pics prononcés apparaissent à  $2\theta = 31.82^\circ, 34.80^\circ, 36.49^\circ, 47.56^\circ, 57.16^\circ, 63.20^\circ$  et  $67.87^\circ$ . Ils sont attribués, respectivement, aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112). Ces résultats sont en accord avec la fiche ASTM de ZnO. Les paramètres de maille, déterminés à partir des positions des raies, sont :  $a = 3.242\text{\AA}$  et  $c = 5.1706$  . Ainsi, les résultats obtenus permettent d'affirmer que la structure de ZnO obtenue est polycristalline hexagonale wurtzite. Le pic de diffraction (002) est plus fin et aussi plus intense que les pics (101) et (100). Ceci indique que la forme cristalline est asymétrique. La forme des cristallites est prismatique cylindrique, avec une longueur orientée selon l'axe c plus grande que les dimensions de la base du prisme (axes du cristal, a et b). L'orientation préférentielle (002) n'est pas modifiée lors du changement de la source de ZnO. Cependant, l'évolution caractéristique de ce pic est uniquement en intensité et largeur à mi-hauteur.

Avec l'échantillon de ZnO déposé sur un substrat non activé, il y a absence de tous ces pics. Ce qui est expliqué par le fait que sans activation du substrat par  $\text{KMnO}_4$ , le dépôt de ZnO n'a pratiquement pas lieu.



**Figure III.2 :** Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO synthétisées avec différentes sources.

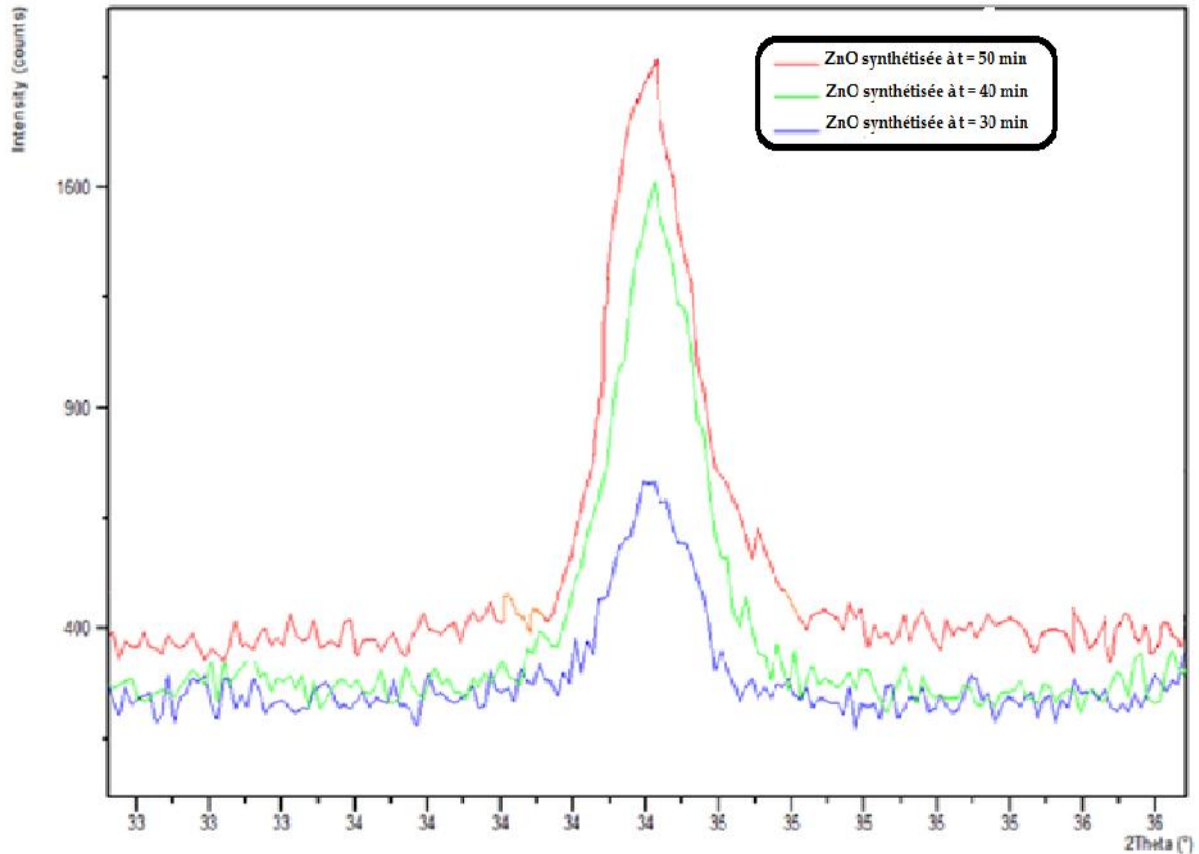
Les résultats représentés dans la figure III.3 vont nous permettre d'estimer l'influence de temps de réaction sur le paramètre de maille  $c$  et l'état de contrainte dans la couche.

Nous montrons la variation du pic (002) d'une couche mince de ZnO, (dont la source est le nitrate de zinc) en fonction du temps de réaction.

Lorsque le temps de réaction augmente, on assiste à une augmentation rapide de l'intensité du pic (002). En même temps, on constate l'affinement de ce pic et son

déplacement vers les grandes valeurs de l'angle c'est-à-dire la diminution de la distance inter-réticulaire.

Ces résultats traduisent une augmentation de la cristallinité du matériau et de la taille des grains.



**Figure III.3 :** Evolution du pic (002) en fonction du temps de réaction de ZnO synthétisé avec le nitrate de zinc.

### II-3- Détermination de la taille des grains

Les spectres des rayons X, réalisés sur les échantillons de ZnO synthétisés avec différentes sources et utilisant différents temps de réaction, ont permis de déterminer la structure ainsi que la taille des nano-cristaux de l'oxyde de zinc.

La taille des grains est calculée à partir de l'équation de Scherrer :

$$D = (0.9 \lambda) / (\Delta 2\theta) \cos \theta$$

Où :

$D$  est la taille des grains ( $[D] = \text{nm}$ ),  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayon X,  $\theta_{hkl}$  est l'angle de diffraction et  $\Gamma$  est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

Le tableau III.1 présente les différentes tailles calculées pour des échantillons avec différentes sources et différents temps de réaction. Nous constatons que la taille des grains varie en fonction de la source de ZnO. En effet, avec un temps de 40 min, la taille des grains obtenus avec l'acétate de zinc est supérieure à celle obtenue avec le chlorure elle-même supérieure à celle obtenue avec le nitrate de zinc.

Nous constatons aussi que la taille des cristallites augmente en fonction du temps de réaction.

**Tableau III.1 :** tailles des grains des échantillons avec différentes sources et différents temps de réaction.

| Source de ZnO    | Temps de réaction (min) | Plan (hkl) | Largeur à mi-hauteur (radian) | Angle de diffraction $\theta_{hkl} (^{\circ})$ | Taille des grains D (nm) |
|------------------|-------------------------|------------|-------------------------------|--|--------------------------|
| Nitrate de zinc  | 30                      | (002)      | $5,4077 \cdot 10^{-3}$        | 17,40  | 26,859                   |
| Nitrate de zinc  | 40                      | (002)      | $4,9716 \cdot 10^{-3}$        | 17,41  | 29,216                   |
| Nitrate de zinc  | 50                      | (002)      | $4,7972 \cdot 10^{-3}$        | 17,42  | 30,281                   |
| Chlorure de zinc | 40                      | (002)      | $4,0122 \cdot 10^{-3}$        | 17,46  | 36,213                   |
| Acétate de zinc  | 40                      | (002)      | $3,4888 \cdot 10^{-3}$        | 17,40  | 41,632                   |

#### II-4- Propriétés optiques

Le spectre UV-visible des couches minces de ZnO déposées par la méthode hydrothermale est représenté sur la figure III.4. L'échantillon est synthétisé avec le nitrate de zinc. Le temps de réaction est réduit à 15 min dans le but d'obtenir un film transparent.

Toute la couche est fortement transparente avec une transmission qui atteint 90% dans la gamme du visible. La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, correspond à l'absorption dans ZnO due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Cette région est exploitée pour déterminer l'énergie du gap optique. D'autre part, ce spectre présente des franges d'interférence dues à la réflexion multiple indiquant l'homogénéité des couches.

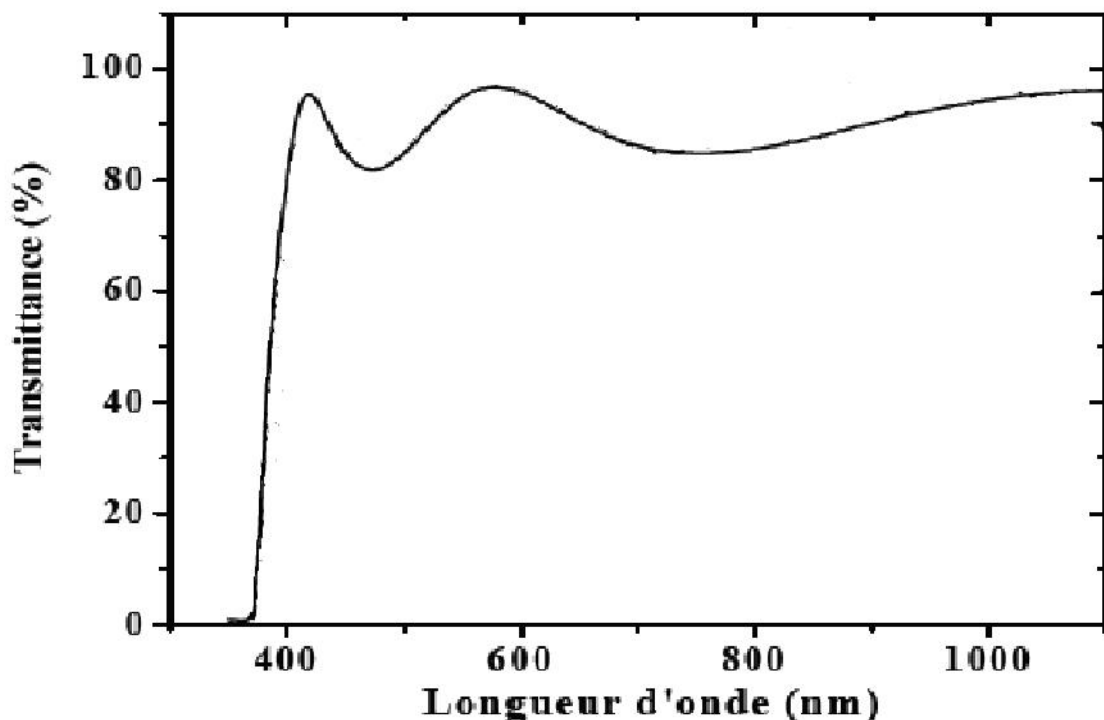


Figure III.4 : Spectre de transmission optique de couche mince de ZnO

Dans le cas d'une transition bande à bande directe, la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon est donnée par l'équation [21] :

$$(hv) = A (hv - E_g)^{1/2}$$

Où  $A$  est une constante et  $E_g$  est l'énergie du gap. La valeur de cette énergie du gap peut être déterminée par la variation de la courbe  $(hv)^2$  en fonction de l'énergie du photon  $(hv)$ . Ainsi la tangente de la courbe linéaire donnera une bonne estimation de l'énergie de la bande interdite pour cette transition directe.

## II.5. Photoluminescence

L'excitation de bande à bande de ZnO favorise le passage des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction laissant ainsi des trous dans la bande de valence.

Les trous migrent de la bande de valence vers des niveaux profonds, la recombinaison se produit entre les électrons provenant, soit de la bande de conduction, et les trous piégés sur des niveaux profonds. Fondamentalement la photoluminescence de ZnO est liée à la présence des trous dans la bande de valence.

La figure III.5 présente le spectre de photoluminescence de ZnO qui montre l'apparition de cinq pics.

Une forte émission UV présentée par le pic le plus intense énergétiquement qui apparaît à 3,22 eV ( $\lambda = 385$  nm) est due à la transition radiative de l'exciton libre par recombinaison directe d'un électron de la bande de conduction ( $E_c$ ), avec un trou situé à proximité du maximum de la bande de valence ( $E_v$ ).

Dans le visible on a une faible émission présentée par deux pics dans le bleu à 2,93 eV ( $\lambda = 423$  nm) et à 2,78 eV ( $\lambda = 446$  nm), et deux autres pics dans le vert à 2,52 eV ( $\lambda = 492$  nm) et à 2,46 eV ( $\lambda = 505$  nm). Ceci, est relié à l'émission due aux défauts dans ZnO qui est un oxyde non stœchiométrique contenant des lacunes d'oxygène ( $V_o$ ) et des interstitiels de zinc ( $Zn_i$ ). Ces défauts se forment pendant la transformation du nitrate de Zinc en ZnO durant le processus hydrothermal. Le nitrate de zinc lui est un réducteur dont la décomposition en composés plus stables nécessite de l'oxygène.

Du fait de l'évaporation rapide de l'eau, qui est la source d'oxygène dans le processus de croissance d'une part, et de la faible concentration de l'oxygène dans la solution près du substrat, ZnO est riche en Zn. Durant le processus hydrothermale, les lacunes



d'oxygène  $V_o$  sont produites, ceci signifie donc que ZnO formé à partir de la méthode hydrothermale de nitrate de zinc possède une densité de croissance de lacunes d'oxygène  $V_o$ .

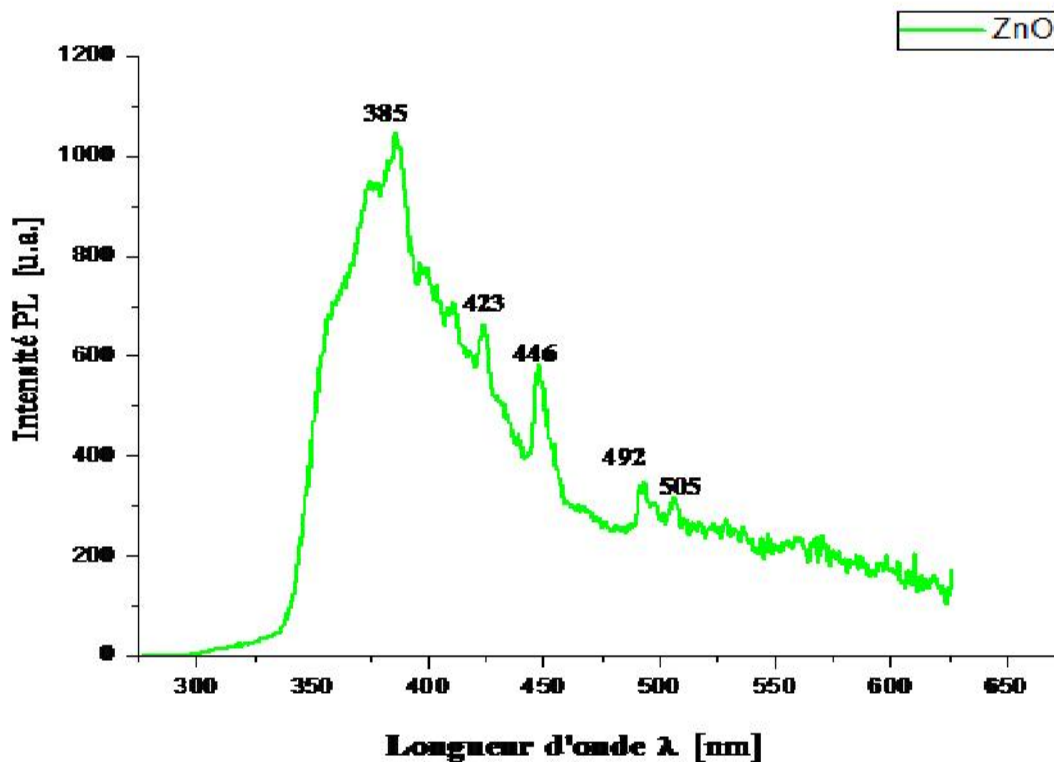


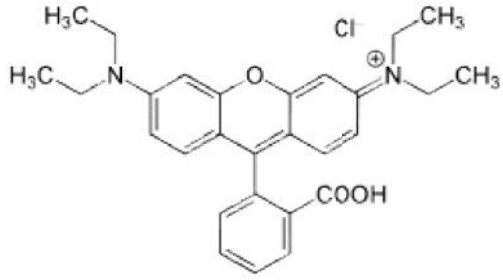
Figure III.5 : Spectre de photoluminescence de ZnO.

## II.6. Propriétés photocatalytiques de ZnO

La dégradation photocatalytique des molécules organiques, dans notre cas la rhodamine B un polluant typique rencontré dans l'industrie textile, est étudiée sous irradiation UV, visible ou solaire pour illustrer les propriétés photocatalytiques d'un semi-conducteur.

Le tableau (III.2) donne les propriétés physico-chimiques de la rhodamine B.

**Tableau III.2 :** propriétés physicochimiques de la rhodamine B

|                       |  |
|-----------------------|--|
| Structure             |  |
| Nom                   | Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium  |
| Apparence             | poudre rouge à violet  |
| Formule brute         | C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    |
| Masse molaire         | 479.01 ± 0.028 g/mol<br>C 70,21 %, H 6,52 %, Cl 7,4 %, N 5,85 %, O 10,02 %         |
| T° fusion             | 210-211 °C   |
| Solubilité dans l'eau | 50 g.L <sup>-1</sup> à 20 °C   |
| Masse volumique       | 0,79 g.cm <sup>-3</sup>  |

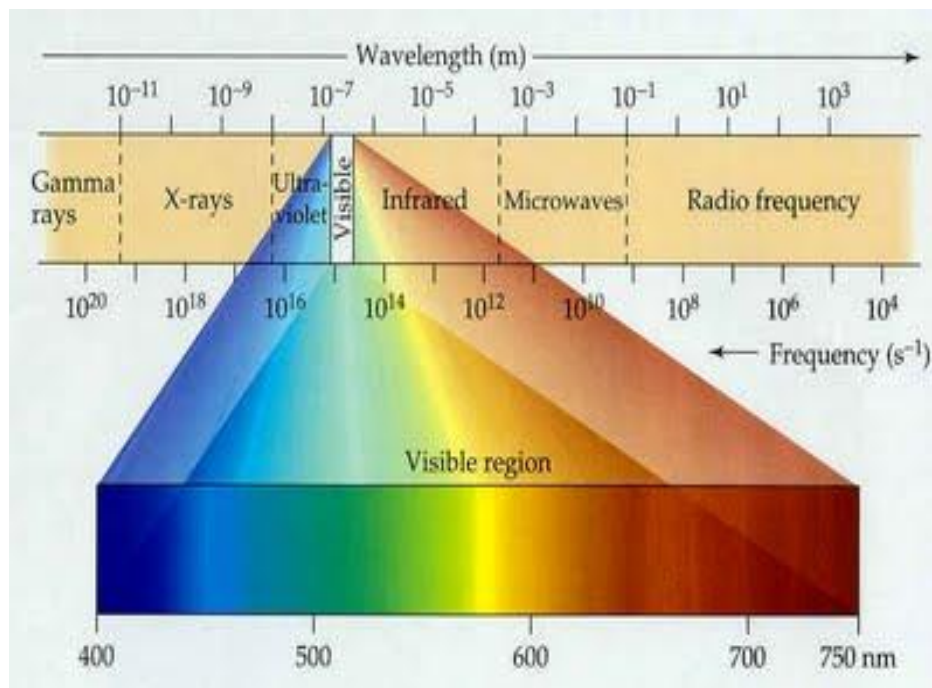
### II.6.1.Composition du rayonnement solaire

Le Soleil émet un rayonnement de type électromagnétique. La lumière blanche nous parvient en très peu de temps (elle met en moyenne environ 8 minutes et 19 secondes à nous parvenir) car elle se déplace à la vitesse de la lumière, soit 299 792 458 m/s.

Ce rayonnement constitue un spectre continu allant des ultra-violets à l'infrarouge en passant par le visible où il émet avec le maximum d'intensité. Cependant, en traversant la chromosphère du Soleil et l'atmosphère de la Terre, les atomes qui les composent absorbent certains photons.

Le rayonnement solaire qui atteint la terre est composé d'environ 3 % d'ultraviolets (UV), 55 % d'infrarouges (IR) et 42 % de lumière visible. Ces trois

parties du rayonnement correspondent chacune a une gamme de longueur d'onde. L'ultraviolet s'étend de 0,28 à 0,38  $\mu\text{m}$ , le visible de 0,38 à 0,78  $\mu\text{m}$  et l'infrarouge de 0,78 à 2,5  $\mu\text{m}$ .



**Figure III.6 :** Spectre électromagnétique.

Un photocatalyseur est d'autant plus intéressant que son activité photocatalytique est importante sous irradiation solaire étant donné qu'il utilise une énergie renouvelable et gratuite.

### II.6.2. Photodégradation de rhodamine B

Nous avons étudié la variation de l'intensité de pic d'absorption de la rhodamine B en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire, en absence et en présence d'un catalyseur qu'est l'oxyde de zinc.

La photodégradation a été suivie par spectrophotométrie UV-visible à des intervalles de temps réguliers.

L'efficacité de la photodégradation peut être déterminée par la variation de l'intensité du pic d'absorption à la longueur d'onde  $\lambda = 553$  nm caractéristique de la RhB.

Dans le cas des solutions diluées en polluant ( $C_0 < 10^{-3}$  mol. L<sup>-1</sup>), comme le cas de notre étude ( $C_0 = 5 \cdot 10^{-6}$  mol. L<sup>-1</sup>), la réaction est du pseudo-premier ordre. Par conséquent l'absorbance de la solution de RhB est liée au temps (t) d'exposition à l'irradiation solaire par la relation :  $\ln(A_0/A) = k.t$ .

La variation de  $\ln(A_0/A)$  en fonction du temps est une droite. La pente de cette dernière donne la constante de vitesse de premier ordre  $K$ .

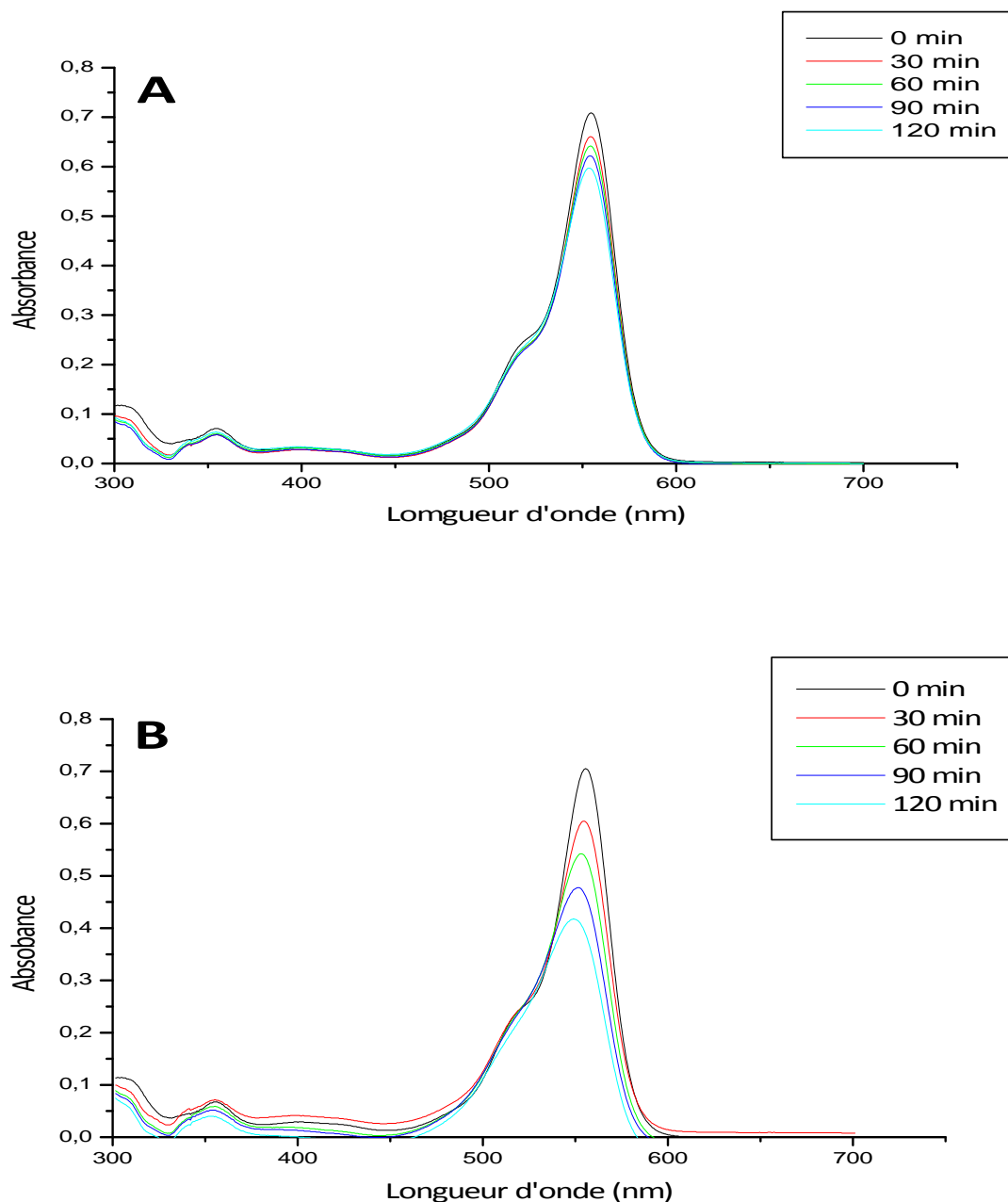
Où :  $A_0$  est l'absorbance initiale du polluant et  $A$  l'absorbance à l'instant  $t$ .

La **figure III.7** montre l'évolution des spectres d'absorption UV-visible d'une solution de 10 mL de rhodamine B de concentration initiale de 5  $\mu$ M, seule ou en présence de ZnO, en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire.

Nous avons d'abord irradié la solution de rhodamine B en absence de photocatalyseur. La variation de l'absorbance de cette solution à  $\lambda_{\max} = 553$  nm en fonction du temps d'irradiation est illustré sur la **figure III.7 A**.

Nous constatons qu'en absence de photocatalyseur, seulement 14% de la solution est dégradée après 120 minutes d'irradiation au rayonnement solaire.

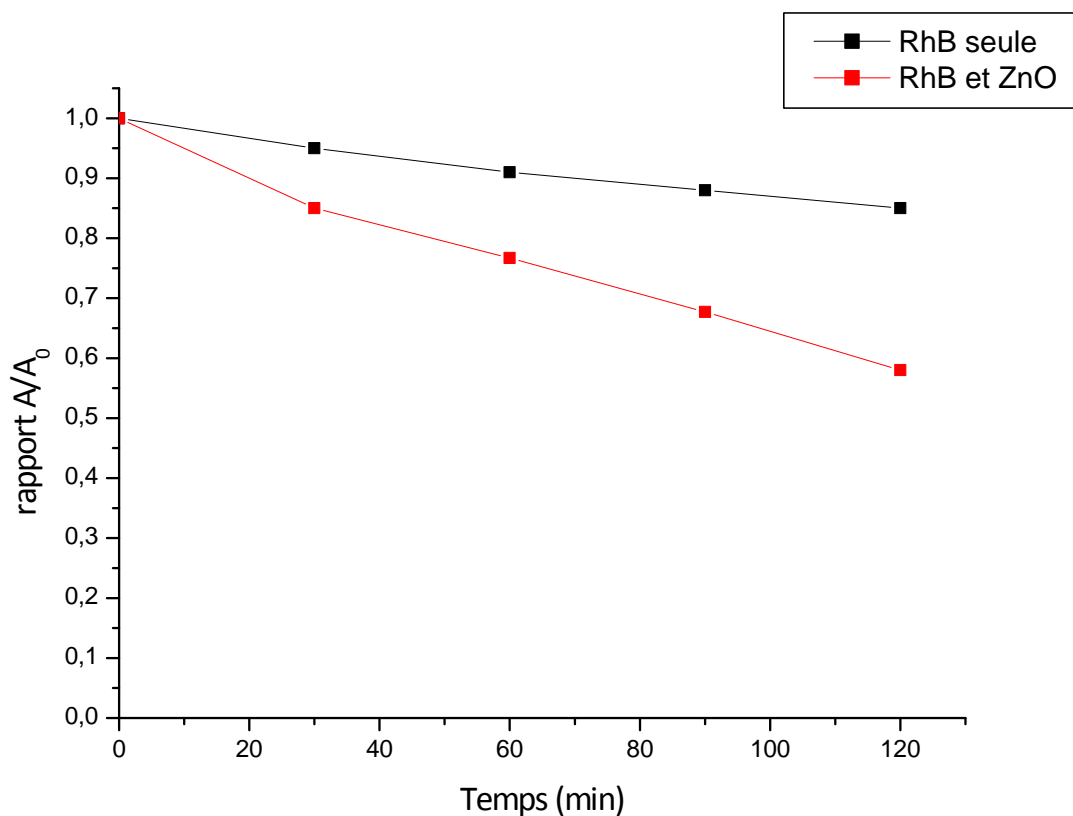
Ensuite, nous avons refait la même expérience en effectuant l'irradiation de la solution de rhodamine B en présence d'un substrat de ZnO. La diminution de l'absorbance à  $\lambda_{\max} = 553$  nm de la rhodamine B en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire est donnée sur la **figure III.7 B**. au bout de 120 minutes environ 43% de la rhodamine est dégradée.



**Figure III.7** : spectres UV-visible d'une solution aqueuse de RhB, (A) seule et (B) en présence d'un substrat photocatalyseur ZnO en fonction de temps d'exposition à une irradiation solaire.

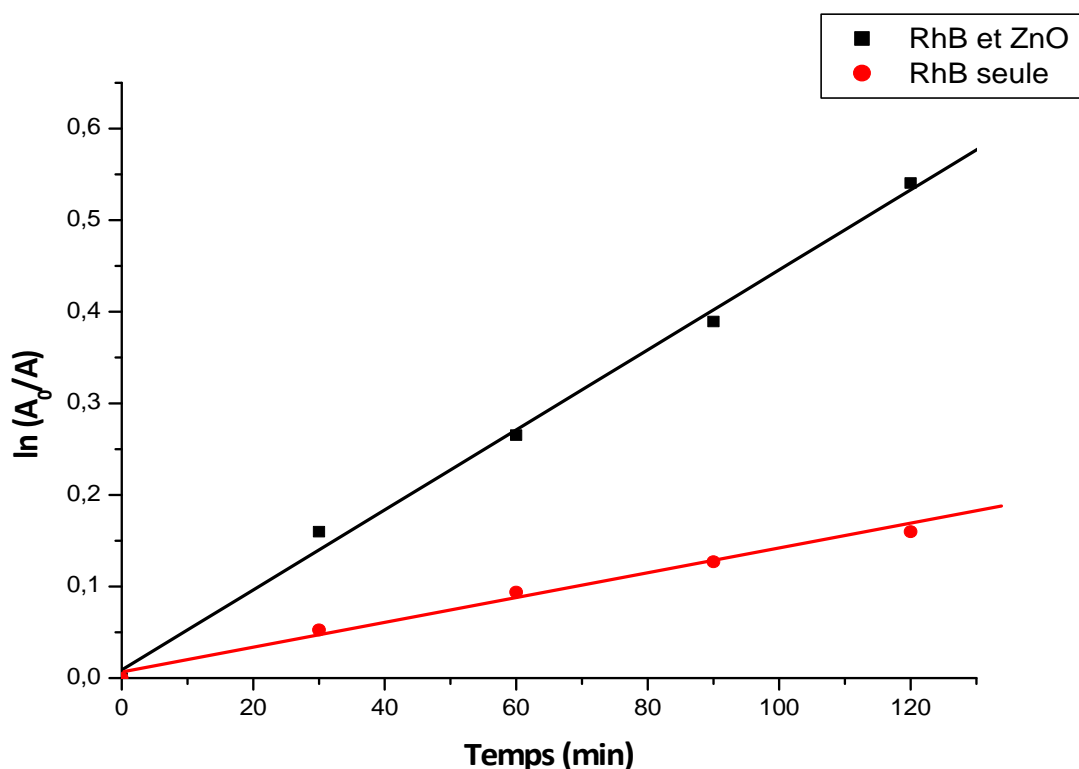
La **figure III.8** montre une diminution très faible du rapport  $A/A_0$  (presque égale à 1) de la solution de rhodamine B seule en fonction de temps de l'exposition au rayonnement solaire. Par contre en présence de ZnO dans la solution de rhodamine B cette variation montre une diminution importante du rapport  $A/A_0$  en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire.

Ces résultats illustrent la propriété photocatalytique de l'oxyde de zinc dans la réaction de décomposition de la rhodamine B.



**Figure III.8 :** Dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de RhB (5  $\mu\text{M}$ ) sous irradiation du rayonnement solaire seule et en présence de ZnO.

La **figure III.9** montre la cinétique de dégradation de la solution de rhodamine B en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire. Les résultats de cette dernière sont présentés sous forme de logarithme  $\ln(A_0/A)$ . On obtient des courbes linéaires. Ceci indique que la réaction de décomposition suit une cinétique de premier ordre. Une constante cinétique  $K = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  est déterminée pour la solution de rhodamine B en présence de ZnO. Pour la réaction de dégradation de la rhodamine B en absence de ZnO, une constante apparente de premier ordre estimée à  $8,25 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  est déterminée.



**Figure III.9 :** Cinétique de photodégradation de la RhB seule et en présence du photocatalyseur ZnO en fonction du temps d'exposition au rayonnement solaire.

### II.6.3. Mécanisme de la photodégradation

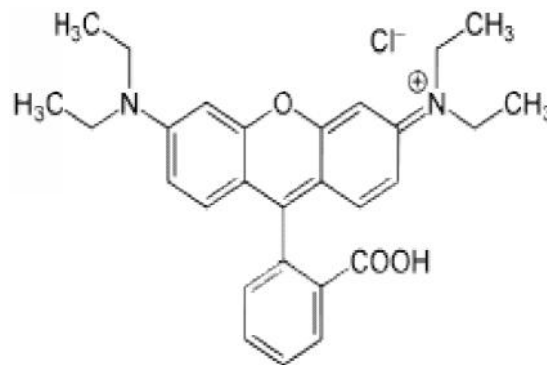
#### A- La photodégradation de la RhB seule :

L'altération des couleurs des objets exposés au rayonnement solaire résulte de la dégradation progressive des liaisons moléculaires sous l'action des photons de forte énergie. Les rayonnements dotés d'une telle action photochimique sont principalement les ultraviolets et dans une moindre mesure la lumière visible de courtes longueurs d'onde (violet, bleu). L'absorption du rayonnement solaire par les surfaces des objets engendre des élévations de température qui peuvent également activer des réactions chimiques susceptibles d'altérer la couleur de la rhodamine B dans notre cas.

Il est à noter que ce phénomène de dégradation affecte davantage les colorants organiques, dont les liaisons chimiques sont généralement moins stables que celles des pigments minéraux.

**B-** La dégradation photocatalytique de la RhB, dont la structure est donnée sur la **figure III.10**, implique les trois étapes suivantes :

- ❖ Lorsque l'énergie  $h\nu$  d'un photon est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite de ZnO ( $E_g$ ), un électron est excité de la bande de valence à la bande de conduction (CB) avec une production simultanée d'un trou dans la bande de valence (VB) et d'un électron dans la bande de conduction (BC).
- ❖ Les trous photogénérés peuvent être piégés par des groupes hydroxyles de surface ou l'eau adsorbée et produire des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ), qui sont connus comme la principale espèce oxydante.
- ❖ Les radicaux hydroxyles décomposent et souvent minéralisent les composés organiques adsorbés.



**Figure III.10:** Structure chimique de la Rhodamine B



## Conclusion

Nous avons synthétisé des nanostructures de ZnO par la méthode chimique hydrothermale. Les résultats du MEB ont révélé la formation de nanofleurs. La diffraction des rayons X a montré que la structure de ZnO obtenue est une structure hexagonale wurtzite.

L'étude de la réaction de la photodégradation de la RhB illustre la propriété photocatalytique de ZnO qui montre une assez bonne photoactivité. Dans le but d'améliorer l'efficacité photocatalytique de ZnO, différents traitements peuvent être adoptés. Le dopage cationique ou anionique de ZnO comme par l'iode par exemple peut renforcer son activité photocatalytique [21]. Les échantillons de ZnO dopés à l'iode (10 et 20% vol. d' $\text{HIO}_3$ ) donnent une dégradation photocatalytique renforcée de la rhodamine B. Une décomposition presque complète environ 90% de la rhodamine B est observée sous irradiation visible après 150 minutes et la constante de vitesse est déterminée ( $K = 7,1-7,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ).

## CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail de mémoire, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des nanostructures de ZnO avec différentes sources. Les échantillons ont été élaborés par voie chimique « hydrothermale » et les dépôts ont été effectués sur des substrats de verre.

La caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage a montré la formation d'une couche de nanofleurs de ZnO constituées de nanotiges dont les extrémités sont pointues déposées sur une première couche constituée de nanobatonnets. En outre, l'image MEB de l'échantillon non activé n'a pas montré de dépôt d'où la nécessité d'activer le substrat de verre avec  $\text{KMnO}_4$  avant de faire le dépôt pour obtenir la formation des nanofleurs de ZnO.

La caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX) a confirmé la formation des cristallites de ZnO de structure hexagonale type wurtzite. L'oxyde de zinc formé présente une certaine texture car les cristallites présentent une orientation préférentielle suivant l'axe [002]. La taille des cristallites de ZnO est grande et a été estimée en nanomètres (36 nm). Cette taille augmente lorsque le temps de réaction augmente.

La caractérisation par la mesure de l'absorption optique a permis de mettre en évidence la transparence dans le domaine du visible et une absorption importante dans l'ultraviolet avec un seul abrupte vers 380 nm.

La caractérisation par la mesure de la photoluminescence a permis d'observer une première bande de forte intensité dans le domaine ultraviolet centrée à 385 nm (3,22 eV) qui est due à une transition de la bande valence à la bande de conduction. La deuxième bande de faible intensité est située dans le domaine du visible présentée par deux pics dans le bleu à 2,93 eV ( $\lambda = 423$  nm) et à 2,78 eV ( $\lambda = 446$  nm), et deux autres pics dans le vert à 2,52 eV ( $\lambda = 492$  nm) et à 2,46 eV ( $\lambda = 505$  nm).

Elle est due à des transitions vers des défauts piégés dans la bande de valence qui peuvent être des lacunes d'oxygène ou, des atomes interstitiels de Zn.

Enfin, nous avons étudié l'activité photocatalytique des dépôts de ZnO pour la photodégradation de la rhodamine B sous irradiation du rayonnement solaire. Les échantillons de ZnO présentent des performances pour la photodégradation de rhodamine B. Environ 43% de la rhodamine B est dégradée après un temps d'irradiation solaire de 120 minutes.

Dans le but d'améliorer l'activité photocatalytique des semi-conducteurs différents traitements peuvent être adoptés :

- Faire déplacer l'absorption des semi-conducteurs vers les grandes longueurs d'onde (domaine visible), en introduisant des impuretés et des défauts dans la structure électronique de la bande interdite (par dopage anionique ou cationique par exemple).
- Fabriquer des semi-conducteurs composites, utiliser des métaux nobles pour faire des surfaces semi-conductrices hybrides etc...

**La liste des références bibliographiques :**

- [1] P.M. Martin, M. S. Good, Thin Solid Films, 379, pp. (2000), 253-258.
- [2] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, Thin, volume, année ?
- [3] M. Maache Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse (2005). Thèse ?
- [4] Géraldine HUERTAS « Etude de Nouveaux Matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces ? des Couches Minces Microbatteries au Lithium » Thèse de doctorat, année ? université ?
- [5] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France, (2002). Thèse ?
- [6] J. L. Deschanvres, B. Bochu et J. C. Joubert, J.Phy.I. III France 4, (1994)1243-1251.thèse ?
- [7] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, App. Surf. Sci. 167 (2000) 243-246.
- [8] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, Materials Science and Engineering B103 (2003) 9-15.
- [9] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics 80 (2003) 438-445.
- [10] T. Ait Ahcene, Thèse de magister, Université de Constantine., année ?
- [11] C. H. Lee, L. Y. Lin, Thin Solid films, App. Surf .Sci. 92 (1996) 163-166.
- [12] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. Solar Energy Materials & solar cell., revue? Volume? Année?
- [13] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, Materials Letters 57 (2002)573-579.
- [14] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).

- [15] J.T. Chen, J. Wang, R.F. Zhuo, D. Yan, J.J. Feng, F. Zhang, P.X. Yan, "The effect of Al doping on the morphology and optical property of ZnO nanostructures prepared by hydrothermal process", *Applied Surface Science* 255 (2009) 3959–3964.
- [16] J. EL GHOUL, "élaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO dopées Vanadium", Mémoire master, université de Tunis El MANAR (2007).
- [17] Y. LI, X. LIU, Y. ZOU, Y. GUO, "The growth morphology of ZnO hexangular tubes synthesized by the solvothermal method", *Materials Science-Poland*, Vol. 27, No. 1, 2009.
- [18] *The Oxide Handbook* Edited by G.V.Samsonov 1973.
- [19] *Handbook of chemistry and physics* Editor Robert C. Weast, Ph.D. 58<sup>th</sup> Edition 1977-1978.
- [20] H. Abdelkader « étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par Spray Ultrasonique », mémoire de magister, université de Mentouri- Constantine 2007.
- [21] B. Corea-Lozano, Ch. Cominellis, A. De battisti, *Journal of applied electrochemistry* (1996), 83-89.
- [22] S. Rabaste, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, (2000).
- [23] S. Liebus. Thèse de doctorat, université Claude Bernard - Lyon 1, (2000).
- [24] P. Jenouvrier, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, (2003).
- [25] J. Whao, K. H. Dahmen, H. Omarcy, L. M. Tonge, T. J. Marks, B. W. Wessels, C. r. Kannewurf, *Appl. Phys. Lett* 53, 1750 (1988).
- [26] M.K. Jayaraj, A. Antony and M. Ramachandran, *Bull. Mater. Sci.*, (2002), pp. 227–230.

## Références bibliographiques

---

- [27] J. Nishino, Shigeo Ohshio, and Kiichiro Kamata, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (1992). 3469-72.
- [28] J. D. H. Donnay and Helen.M.Ondik, *Crystal data. Inorganic Compounds*, Vol 2,3<sup>ème</sup> Edition JCPOS (1973).
- [29] T. Ait Ahcene, Thèse de magister, Université de Constantine, déjà citée ref 10
- [30] S. J. Chen, J.G.Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fa *Journal of Crystal Growth* 240 (2002) 467-472.
- [31] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988)., déjà citée ref 14
- [32] H. J. Michel., H. Leiste., K.D. Schiei-baiim., J. Halbritler. *Appl.Surf.Sci.* (1998),126-157.
- [33] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, *Thin*, déjà citée ref 2
- [34] M. Maache Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse (2005).thèse ?
- [35] Géraldine HUERTAS « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Microbatteries au Lithium » Thèse de doctorat.déjà citée ref 4
- [36] Benelmadjat Hannane, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", thèse magister, Constantine (2007).
- [37] A. Benzagouta, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [38] S. J. Chen, J.G.Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fa *Journal of Crystal Growth* 240 (2002) 467-472.
- [39] Yan-mei Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1992).

## Références bibliographiques

---

- [40] L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie-CIT (2001).
- [41] X. Wang, S. Yang, J. Wang, M. Li, X. Jiang, G. Du, X. Liu, R.P.H. Chang, J. Cryst. Growth, **226** (2001) 123.
- [42] J.Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi, Y. Zheng, J. Cryst. Growth, **243** (2002) 151.
- [43] J. Lu, Z. Ye, J. H. Huang, L. Wang, B. Zhao, App. Surf. Sci., **207** (2003)295.
- [44] M. S. Aida. Cours post graduation (2005) ?. Non ! cela ne peut pas être une ref (regarder d'où sont tirés ces cours (source d'origine))
- [45] S. Zerkout, Thèse de doctorat, Université de Constantine., année ?
- [46] G. K. Wehner, Phys.Rev. (1971) pp.690.
- [47] G.C.bond, "Heterogeneous catalysis, Principale?? and Applications", second edition, année ?
- [48] T.R. Rubin, J.G.Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, J.Am.Chem., **57** (1953) 2850.
- [49] H.Yoshiki, K.Hashimoto, A.Fujishima, J.Elctrochem.Soc., **142** (1995) 428.
- [50]M. Kokotov; A. Biller; G. Hodes, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4542.
- M. Kokotov; G. Hodes, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3847.
- Barka-Bouaifel, F. Thèse de Doctorat en cotutelle entre l'Université de Bejaia et l'université de Lille1, 2012.
- F. Barka-Bouaifel, B. Sieber, N. Bezzi, J. Benner, P. Roussel, L. Boussekey, S. Szunerits and R. Boukherroub, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 10982-10989.

## Références bibliographiques

---

F. Barka-Bouaifel, K. Makaoui, P.-Y. Jouan, X. Castel, N. Bezzi, R. Boukherroub, S. Szunerits, *RSC Adv.* 2 (2012) 12482-12488