

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ FERAHT ABBAS – SÉTIF1
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

THESE
Présentée Par

RAHAL FOUJIL

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option :Chimie Appliquée

THEME

Étude de l'effet de quelques paramètres sur l'électrodéposition des oxydes TiO_2 et ZnO et leurs applications dans la dégradation photocatalytique de colorants.

Soutenue le : 26 / 07 /2021 devant le Jury :

Fatiha Benghanem	Professeur	Université Ferhat Abbas - Sétif 1	Présidente
Djamila Abdi	Professeur	Université Ferhat Abbas - Sétif 1	Rapporteuse
Ahmed Bahloul	Professeur	Université Elbachir Elibrahimi -BBA	Examinateur
Laid Telli	Professeur	Université Mohamed Boudiaf - M'sila	Examinateur
Khadoudj Guessoum	MCA	Université Abderrahmane Mira-Béjaïa	Examinatrice
Saïfi Issadi	Professeur	Université Ferhat Abbas - Sétif 1	Examinateur
Djahida Haffar	Professeur	Université Ferhat Abbas - Sétif 1	Invitée
Malika Foudia	MCA	Université Ferhat Abbas - Sétif 1	Invitée

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents,

Ma famille,

Tous ceux qui m'ont soutenue.

Remerciements

Tout d'abord, je voudrais exprimer une sincère gratitude au professeur Djamila Abdi, pour m'avoir accueillie au sein de laboratoire de l'énergétique et d'électrochimie du solide (L.E.E.S) de l'Université Ferhat Abbas - Sétif 1 (UFAS). Sous sa direction, j'ai pu mener à bien l'étude sur l'élaboration et caractérisation des couches minces de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de titane, ainsi des tests de dégradation de quelques colorants. Elle m'a fait confiance pendant ces années, en me laissant prendre des initiatives. Ses conseils, et ses connaissances m'ont été très utiles, tout particulièrement lors de la rédaction des articles et de la préparation de ce manuscrit. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour la confiance, pour le soutien, l'encouragement et les conseils professionnels qui m'ont permis de relever le défi.

Je remercie Madame Fatiha Benghanem, Professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif 1, pour m'avoir fait l'honneur d'être la présidente de jury de cette thèse.

De même, je souhaiterais adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur Ahmed Bahloul, professeur à l'université Mohamed Elbachir Elibrahimi, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce manuscrit.

Mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance vont à monsieur Laid Telli, Professeur à l'université Mohamed Boudhiaf de M'sila, d'être parmi le jury et d'accepter de juger ce travail

Je tiens à remercier vivement, Docteur Khadoudj Guessoum, enseignante à l'université Abderrahmane Mira de Béjaïa, d'avoir accepté d'être membre du jury.

Un grand Merci à monsieur Saïfi Issadi, professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif 1, d'avoir accepté notre invitation, et de faire partie de ce jury.

Mes vifs remerciements à nos invités, madame Djahida Haffar et madame Malika Foudia, pour leurs présences.

Je tiens à remercier le staff du laboratoire et à leur tête madame Foudia, directrice du laboratoire L.E.E.S, d'avoir nous accueillir et de mettre à notre disposition le matériel et les produits nécessaires, pour accomplir ce travail.

Je remercie l'équipe du Laboratoire de Dosage, Analyse et Caractérisation en haute précision, pour la permission accordé afin de réaliser une partie de ce travail dans leur laboratoire.

Enfin, je remercie ma famille pour leur soutien et leur patience. Je remercie tous ceux qui m'ont soutenue de près ou de loin.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES	I
LISTE DES TABLEAUX	V
Introduction générale	1
Références bibliographiques	5
I. Chapitre 1 : Mise au point Bibliographique	6
I.1 Introduction	6
I.2 Pollution, impacts et procédés de dépollution	6
I.2.1 Les différents types de polluants	6
I.2.1.1 Les polluants réglementés	6
I.2.1.2 Les composés organiques volatiles (COV)	7
I.2.1.3 Les Produits Organiques Persistants (POP)	7
I.2.1.4 Les métaux lourds	7
I.2.1.5 Les Chlorofluorocarbones	7
I.2.2 Impacts et effets des différents polluants	8
I.2.2.1 Effet de serre et changement climatique	8
I.2.2.2 Destruction de la couche d’ozone	8
I.2.2.3 Les pluies acides	9
I.2.2.4 Effets sur les écosystèmes	10
I.2.2.5 Effets sur la santé	10
I.2.3 Procédés de dépollution	11
I.2.3.1 Les procédés biologiques	11
I.2.3.2 Les procédés physiques	11
I.2.3.3 Les procédés chimiques	12
I.2.3.4 Les procédés d’oxydation avancées	12
I.2.4 Photocatalyse hétérogène et les paramètres influençant	14
I.2.4.1 Effet de la concentration initiale des réactifs	15
I.2.4.2 Effet de la masse du catalyseur	16
I.2.4.3 Effet de la température	16
I.2.4.4 Effet du pH de la solution	16
I.2.4.5 Effet du flux photonique incident	16
I.2.4.6 Recombinaison et piégeage des charges photo-induites	17
I.3 Généralités sur les semi-conducteurs	17
I.3.1 La conductivité électrique d’un semi-conducteur	18

I.3.2	Notion de bande d'énergie	18
I.3.3	L'électrochimie des semi-conducteurs.....	19
I.3.4	Interface semi-conducteur et électrolyte	19
I.3.5	Couches d'accumulation, de déplétion et d'inversion	19
I.3.6	Les bandes plates	21
I.3.7	La jonction semiconducteur-électrolyte à l'obscurité et sous illumination	22
I.4	L'oxyde de zinc : propriétés, applications et procédés d'élaboration	23
I.4.1	Propriétés de l'oxyde de zinc	23
I.4.1.1	Propriétés physiques	23
I.4.1.2	Propriétés chimiques	23
I.4.1.3	Propriétés structurales	23
I.4.1.4	Propriétés électroniques	25
I.4.1.5	Propriétés optiques.....	25
I.4.1.6	Propriétés électriques	26
I.4.2	Applications de ZnO	27
I.4.2.1	Cellules solaires	27
I.4.2.2	Capteurs de gaz	28
I.4.2.3	Diodes électroluminescentes.....	28
I.4.2.4	Photocatalyseur	28
I.4.2.5	Photoactivité du ZnO	29
I.4.3	Procédés d'élaboration de ZnO.....	29
I.4.3.1	Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	30
I.4.3.2	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	30
I.4.3.3	La pyrolyse	30
I.4.3.4	Sol-gel.....	30
I.4.3.5	Méthode solvothermale et hydrothermale	31
I.4.3.6	Synthèse électrochimiques du ZnO en couches minces	31
I.5	Le dioxyde de titane : propriétés, applications et procédés d'élaboration	33
I.5.1	Propriétés de dioxyde de titane	33
I.5.1.1	Propriétés physiques	33
I.5.1.2	Structure cristalline	33
I.5.1.3	Propriétés électriques	33
I.5.1.4	Propriétés optiques et électroniques	34
I.5.2	Applications de dioxyde de titane TiO ₂	34

I.5.2.1	Les guides d'ondes.....	34
I.5.2.2	Photocatalyse hétérogène.....	35
I.5.2.3	Le phénomène de super-hydrophilicité.....	35
I.5.2.4	Les cellules solaires à colorant	35
I.5.3	Procédés d'élaboration de dioxyde de titane TiO ₂	36
I.5.3.1	Déposition chimique en phase vapeur	36
I.5.3.2	Déposition physique en phase vapeur.....	36
I.5.3.3	La pyrolyse	37
I.5.3.4	La méthode solvothermale.....	37
I.5.3.5	La méthode Sol-gel	37
I.5.3.6	La méthode de précipitation	37
I.5.3.7	Synthèse électrochimique de dioxyde de titane	38
I.6	Conclusion.....	39
	Références bibliographiques.....	40
II.	Chapitre 2 : Matériel, Techniques d'élaboration et de caractérisation.....	53
II.1	Introduction	53
II.2	Matériel et montage d'élaboration	53
II.2.1	Produits chimiques.....	53
II.2.2	La cellule électrochimique	53
II.2.3	Les électrodes.....	54
II.2.4	Le montage d'élaboration	55
II.3	Techniques d'élaboration et de caractérisation	55
II.3.1	Techniques électrochimiques.....	55
II.3.1.1	La voltampérométrie cyclique	56
II.3.1.2	La chronoampérométrie	58
II.3.1.3	L'impédancemétrie	59
II.3.2	Techniques physico-chimiques	60
II.3.2.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	60
II.3.2.2	La microscopie électronique à balayage (MEB).....	62
II.3.2.3	La microscopie à force atomique (AFM)	63
II.3.2.4	UV –Visible	64
II.3.2.5	Traitement thermique par recuit :	65
II.3.2.6	Tests de photodégradation	66

II.4 Conclusion.....	67
Références bibliographiques.....	68

III. Chapitre 3 : Élaboration des couches minces de ZnO, caractérisation et

application 70

III.1 Introduction 70

III.1.1 Diagramme de Pourbaix 70

III.1.2 Comportement électrochimique du support dans le milieu réactionnel..... 72

III.2 Élaboration des couches de ZnO/FTO à partir de différentes solutions précurseurs par voltampérométrie cyclique et leur caractérisation 73

III.2.1 Électrodéposition de ZnO sur FTO par voltampérométrie cyclique..... 73

III.2.2 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) 76

III.2.3 Analyse micrographique par la microscopie électronique à balayage MEB81

III.2.4 Analyse par la microscopie à force atomique (AFM)..... 82

III.2.5 Étude des films par UV-Visible 84

III.2.6 Étude photoélectrochimique par voltampérométrie 84

III.2.7 Étude photoélectrochimique par chronoampérométrie 86

III.3 Étude de l'influence du potentiel appliqué sur les couches de ZnO/FTO élaborées par chronoampérométrie..... 87

III.3.1 Dépôt des couches de ZnO/FTO par la chronoampérométrie..... 87

III.3.2 Caractérisation des couches élaborées par diffraction des rayons X 89

III.3.3 Analyse micrographique des dépôts par MEB : 90

III.3.4 Étude photoélectrochimique des dépôts par voltampérométrie 92

III.4 Étude de l'impact de la concentration du zinc de la solution précurseur sur les couches de l'oxyde de zinc déposé sur FTO 93

III.4.1 Élaboration des couches de ZnO/FTO par chronoampérométrie..... 94

III.4.2 Caractérisation des couches élaborées par diffraction des rayons X 95

III.4.3 Analyse micrographique par MEB 97

III.4.4 Étude photoélectrochimique par chronoampérométrie 100

III.4.5 Étude photoélectrochimique par l'impédancemétrie 101

III.4.6 Courbes de Mott-Schottky 103

III.5 Étude de l'influence du temps de déposition sur les couches de ZnO/FTO élaborées par la chronoampérométrie..... 105

III.5.1 Dépôt des couches de ZnO/FTO par chronoampérométrie..... 105

III.5.2	Caractérisation des dépôts par DRX	106
III.5.3	Analyse micrographique par MEB	109
III.5.4	Étude photoélectrochimique par chronoampérométrie	112
III.5.5	Étude photoélectrochimique par impédancemétrie :.....	113
III.5.6	Courbes de Mott-Schottky	115
III.6	Tests de dégradation des colorants par des couches de ZnO	117
III.6.1	Le mécanisme réactionnel.....	117
III.6.2	Tests de dégradation du bleu brillant sur des couches de ZnO.....	117
III.7	Conclusion.....	120
	Références bibliographiques.....	121
IV.	Chapitre 4 : Élaboration des couches de TiO₂, caractérisation et application	133
IV.1	Introduction	133
IV.2	Élaboration et caractérisation des couches de TiO ₂ sur FTO à différents pH	133
IV.2.1	Résultats d'élaboration des films par balayage du potentiel.....	133
IV.2.2	Caractérisation des couches élaborées par diffraction des rayons X :	135
IV.2.3	Analyse micrographique par la microscopie électronique à balayage.....	136
IV.2.4	Étude des films élaborés par UV-Visible.....	137
IV.2.5	Étude photoélectrochimique par chronoampérométrie	139
IV.3	Élaboration et caractérisation des films de TiO ₂ à plusieurs couches.....	140
IV.3.1	Élaboration des couches par chronoampérométrie	140
IV.3.2	Analyse micrographique par la microscopie électronique à balayage.....	141
IV.3.3	Caractérisation photoélectrochimique par chronoampérométrie	142
IV.4	Test de dégradation du méthyle orange par une couche de TiO ₂	143
IV.5	Conclusion.....	145
	Références bibliographiques.....	147
	Conclusion générale.....	152
	ANNEXE.....	156

LISTE DES FIGURES

Chapitre I :

Figure I-1 : principe de la photocatalyse sur un oxyde semi-conducteur.	14
Figure I-2 : Différentes situations d'équilibre d'une interface semiconducteur-électrolyte sous obscurité.	21
Figure I-3 : Comportement d'un semi-conducteur type n, à l'obscurité et sous éclaircissement.	22
Figure I-4 : Structure de type «würtzite» du ZnO.....	24
Figure I-5 : Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Würtzite.....	26
Figure I-6 : Structure cristalline de la phase anatase de dioxyde de titane : Sphères noires Ti. Sphères blanches O.	33

Chapitre II :

Figure II-1 : Schéma d'une cellule classique à trois électrodes.....	55
Figure II-2 : l'allure générale de la courbe voltampérométrique, et ses grandeurs caractéristiques.....	57
Figure II-3 : schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.....	59
Figure II-4: circuit équivalent d'un système électrochimique (schéma de RANDLES)	60
Figure II-5 : Principe de la loi de Bragg.....	61
Figure II-6 : Poire d'interaction MEB.....	63
Figure II-7 : Principe de fonctionnement d'une microscopie à force atomique.....	64
Figure II-8 : Schéma du principe du spectrophotomètre UV-visible, monofaisceau.....	65
Figure II-9 : Schéma d'un cycle thermique lors d'un recuit.....	66

Chapitre III :

Figure III-1 : Diagrammes de Pourbaix de Zn/H ₂ O à T=70°C à différentes concentrations.	72
Figure III-2 : Le comportement de l'électrode FTO (support de dépôt) dans une solution contenant KNO ₃ à différentes concentrations.	73
Figure III-3 : Le premier et le dernier cycle des Voltampérogrammes de formation des films de ZnO/FTO à V _b = 50 mV/s et à 70 °C, à partir de différentes solutions précurseurs: (a) Zn(NO ₃) ₂ et ZnCl ₂ 0,0025 M chacun, (b) Zn(NO ₃) ₂ 0,005 M, (c) ZnCl ₂ 0,005 M, (d) Zn(CH ₃ COO) ₂ 0.005 M.....	75

Figure III-4: Diffractogrammes de ZnO/FTO électrodéposés à $V_b = 50$ mV/s et à $T=70^\circ\text{C}$, à partir de : (a) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et de ZnCl_2 0,0025 M chacune, (b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,005 M, (c) ZnCl_2 0,005 M, (d) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,005 M.	77
Figure III-5 : Micrographies MEB des couches de ZnO/FTO obtenues à partir de : (a) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{ZnCl}_2$ (solution équimolaire), (b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, (c) ZnCl_2 , (d) $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	81
Figure III-6 : Images AFM de ZnO/FTO provenant de différentes solutions précurseurs : a) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{ZnCl}_2$ (solution équimolaire) ; b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; c) ZnCl_2 ; d) $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	82
Figure III-7 : Spectres (a) absorbance et (b) transmittance ; des films de ZnO préparés à partir de : (a) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{ZnCl}_2$ (solution équimolaire), (b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, (c) ZnCl_2 , (d) $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	84
Figure III-8 : Comportement photoélectrochimique dans K_2SO_4 0.1 M, des couches de ZnO préparées à partir de différentes solutions précurseurs: (a) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{ZnCl}_2$, (b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, (c) ZnCl_2 , (d) $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	85
Figure III-9 : Réponses des couches ZnO à l'obscurité et sous UV, sous différents potentiels dans 0,1 M K_2SO_4 : (a) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{ZnCl}_2$, (b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, (c) ZnCl_2 , (d) $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	86
Figure III-10 : Chronoampérogrammes relatifs à la formation des couches de ZnO, sous différents potentiels.	88
Figure III-11 : Diffractogrammes de ZnO déposé à partir d'une solution de nitrate 0.005 M à différents potentiels: (a) -0.8 V, (b) -1, V, (c) -1.2 V, (d) -1.4 V.	89
Figure III-12 : Micrographies par MEB des couches de ZnO déposées par la chronoampérométrie à différents potentiels : (a) -0.8 V, (b) -1 V, (C) -1.2 V, (d) -1.4 V.	91
Figure III-13 : Comportement électrochimique dans K_2SO_4 0.1 M, à l'obscurité et sous UV des films de ZnO préparés à différents potentiels: (a) -0.8 V, (b) -1 V, (c) -1.2 V, (d) -1.4 V.	92
Figure III-14 : Chronoampérogrammes d'élaboration des couches de ZnO obtenues à partir d'une solution de nitrate de zinc à différentes concentrations.	94
Figure III-15: Diffractogrammes des couches de ZnO, obtenues à partir d'une solution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ pour différentes concentrations: (a) 0.005 M, (b) 0.01 M, (c) 0.015 M, (d) 0.02 M.	96
Figure III-16 : Micrographies par MEB des films de ZnO/FTO déposés à différentes concentrations de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$: (a) 0.005 M, (b) 0.01 M, (c) 0.015 M, (d) 0.02 M.	99
Figure III-17 : Réponse photoélectrochimique, sous différents potentiels, des couches de ZnO/FTO obtenues à différentes concentrations.	100
Figure III-18: Diagrammes de Nyquist, à l'obscurité et sous UV, des couches de ZnO, préparées à partir d'une solution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ à différentes concentrations dans l'intervalle de fréquence allant de 100 Khz à 100 mhz ; à côté, les circuits équivalents.	102

Figure III-19 : Courbes de Mott-Schottky, à une fréquence de 100 Hz pour des couches de ZnO/FTO dans K ₂ SO ₄ 0.1 M.	104
Figure III-20 : Chronoampérogrammes d'élaboration des couches de ZnO, obtenues à partir d'une solution de nitrate de zinc à différents temps.	106
Figure III-21 : Diffractogrammes des dépôts de ZnO/FTO déposés à différents temps : (a) 30min, (b) 60 min, (c) 90 min, (d) 120 min.	107
Figure III-22 : Images par MEB des dépôts de ZnO/FTO, élaborés par chronoampérométrie à différents temps: (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min, (d) 120 min.	110
Figure III-23 : Réponses photoélectrochimiques à différents potentiels, à l'obscurité et sous UV des couches de ZnO/FTO élaborées à différents temps : (a) 30 min ;(b) 60 min ;(c) 90 min ;(d) 120 min.	112
Figure III-24 : Diagrammes de Nyquist à l'obscurité et sous UV, des couches de ZnO préparées à différents temps, à une gamme de fréquence allant de 100 Khz à 100 mhz, dans K ₂ SO ₄ 0.1 M ; à côté les circuits équivalents.	114
Figure III-25 : Courbes de Mott-Schottky à une fréquence de 200 Hz pour des couches de ZnO/FTO obtenues à différents temps.	116
Figure III-26 : Cinétique de dégradation du bleu brillant 5mg/l, sur ZnO, en fonction du temps, sous le rayonnement solaire.	118

Chapitre IV :

Figure IV-1 : Premier et dernier cycle des voltampérogrammes, à une vitesse de 50 mV/s, relatifs aux dépôts de TiO ₂ /FTO à partir des solutions dont le pH est différent.	134
Figure IV-2 : Courbe de DRX relatif au film de TiO ₂ élaboré à pH=1.8, (a) sans recuit ; (b) après le recuit à 450°C pendant 1 heure.	136
Figure IV-3 : Micrographies par MEB des films de TiO ₂ /FTO préparés à différents pH : (a) 1.6 ; (b) 1.8 ; (c) 2 ; (d) 2.2.	137
Figure IV-4 : Spectres UV-Visible des films de TiO ₂ /FTO préparés à différents pH : (a) transmittance ; (b) absorbance.	138
Figure IV-5 : Comportement photoélectrochimique au potentiel d'abandon des films de TiO ₂ élaboré à partir des solutions dont le pH est différent.	139
Figure IV-6 : Chronoampérogrammes de formation des films de TiO ₂ /FTO , à différents couches à -1.2V.	140
Figure IV-7 : Micrographies par MEB des films de TiO ₂ /FTO à nombre des couches différents : (a) et (b) une couche ; (c) et (d) deux couches.	141

Figure IV-8 : Diagrammes par EDX du pourcentage des constituants du film TiO ₂ /FTO à deux couches.	142
Figure IV-9 : Comportement photoélectrochimique sous différents potentiel des films de TiO ₂ à nombre des couches différents : (a) une couche ; (b) deux couches ; (c) trois ; (d) cinq couches.	143
Figure IV-10 : Absorbance de la solution de MO photodégradé, sur un film de dioxyde de titane à différents temps.	144

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I :

Tableau I-1: Rayons atomiques et ioniques des atomes de Zn et O dans ZnO..... 25

Chapitre III :

Tableau III-1 : Conditions expérimentales de synthèse d'oxyde de zinc, par la voltampérométrie cyclique à différents potentiels. 74

Tableau III-2 : Épaisseurs (d) et vitesses de croissance (V), des films obtenus par voltampérométrie, à partir des différentes solutions. 76

Tableau III-3 : Coefficient de texture des films ZnO/FTO à partir des différentes solutions 78

Tableau III-4 : L'intensité (I) des pics, les paramètres de maille (a et b) et la taille des cristallites (t) selon l'orientation préférentielle pour les films de ZnO obtenus de : (1) une solution équimolaire de Zn(NO₃)₂ et de ZnCl₂, (2) Zn(NO₃)₂, (3) ZnCl₂, (4) Zn(CH₃COO)₂.. 80

Tableau III-5 : Tailles moyennes des particules (t_{MEB}) obtenues par analyse MEB, pour les films de ZnO déposés à partir des différentes solutions..... 82

Tableau III-6 : Valeurs de R_q, d'asymétrie et de courbure pour les films de ZnO obtenus à partir de différentes solutions précurseurs. 83

Tableau III-7 : Conditions expérimentales de synthèse d'oxyde de zinc par la chronoampérométrie à différents potentiels. 87

Tableau III-8 : Taille des grains (t) des films obtenus à différents potentiels..... 91

Tableau III-9 : Conditions expérimentales de synthèse d'oxyde de zinc, par la chronoampérométrie, à partir des solutions dont la concentration en Zn est différente. 93

Tableau III-10 : L'épaisseur (d) des différents films de ZnO/FTO, électrodéposés à différentes concentrations. 95

Tableau III-11 : Les paramètres de maille (a,c et a/c) et la taille des cristallites (t) pour les films de ZnO, obtenus à différentes concentrations. 97

Tableau III-12 : Coefficient de texture des films ZnO/FTO pour différents temps. 97

Tableau III-13 : Tailles moyennes des particules (t_{MEB}) des films de ZnO, déposés à partir des différentes solutions, dont la concentration en Zn²⁺ est différente. 99

Tableau III-14 : Valeurs de transfert de charge R_{tc}, des films de ZnO/FTO électrodéposés à différentes concentrations. 102

Tableau III-15 : Valeurs des potentiels des bandes plates et de nombres de donneurs de ZnO/FTO élaborés à différentes concentrations. 104

Tableau III-16 : Conditions expérimentales de synthèse de ZnO sur FTO par la chronoampérométrie à différents temps.	105
Tableau III-17: quantité de charge (Q), surface des films et les épaisseurs des films de ZnO/FTO déposés par la chronoampérométrie à différents temps.	106
Tableau III-18 : Coefficient de texture (CT_{hkl}) de ZnO/FTO préparés à différents temps... 108	
Tableau III-19 : Les paramètres de maille (a, c et c/a) et la taille des cristallites ($t_{Sherrer}$) de ZnO obtenus à des temps différents.	109
Tableau III-20 : Tailles moyennes des particules, obtenus par analyse MEB, pour les films de ZnO obtenue à différents temps.	111
Tableau III-21 : Valeurs de la résistance de transfert de charge R_{tc} pour deux potentiels, à l'obscurité et sous UV, des couches de ZnO élaborées à différents temps	115
Tableau III-22 : Valeurs des potentiels des bandes plates et de nombres de donneurs des différentes couches de ZnO/FTO élaborées à différents temps.	116
Tableau III-23 : Valeurs d'absorbance du bleu brillant à différents temps.	118
Tableau III-24 : l'ensemble des tests photocatalytiques, et le rendement aboutit après 220 min d'irradiation.....	119

Chapitre IV :

Tableau IV-1 : Valeurs de gap par rapport à λ_{max} des films de TiO ₂ élaborés à des pH différents.....	139
--	-----

Malgré l'amélioration constante de l'industrie chimique et de ses procédés, elle est toujours sans cesse, confrontée aux difficultés de gestion, des effluents et des produits usagés qu'elle produit. Certains de ces produits et en particulier, de nombreux composés organiques toxiques pour l'environnement, contenus dans les effluents industriels, sont rejetés dans les eaux naturelles sans qu'ils soient détruits systématiquement, par des procédés de traitement biologique, physique et chimique [1,2]. Toutefois l'oxydation par les procédés classiques demeure souvent partielle, vu la faible réactivité des oxydants utilisés dans ces méthodes, ce qui a conduit les chercheurs à étudier d'autres procédés plus efficaces. Ces technologies d'oxydation sont regroupées sous le terme de procédés d'oxydation avancés (POA) [3]. La photocatalyse hétérogène est l'une de ces technologies, elle est basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et induire des réactions d'oxydoréduction [4]. Parmi ces semiconducteurs, on trouve la famille des oxydes, qui suscitent un engouement important dans des domaines très variés, à l'image de l'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO₂), qui sont très étudiés à l'état massif. Grâce à leurs propriétés catalytiques, physicochimiques, électronique, piézo-électriques, optiques, optoélectronique, ils trouvent donc, leurs applications dans plusieurs domaines d'industrie chimique et pharmaceutique, et surtout dans le domaine de la photocatalyse [5]. Mais, le problème de la récupération du photocatalyseur, qui se trouve à l'état massif, après mise en suspension aqueuse pour le traitement, reste encore un des freins majeurs, à la large diffusion de cette technique. Pour cela, la fixation du photocatalyseur sur un support solide, sous forme de couches minces, peut présenter une solution, pour remédier à ce problème, et éviter ainsi, l'étape de filtration pénalisante, dans le procédé photocatalytique. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique, d'une telle couche mince, sont fortement liées aux procédés d'élaboration et aux paramètres de déposition. De ces paramètres, dépendent les propriétés électriques, optiques et physiques, que l'on souhaite obtenir. En conséquence il est important de bien maîtriser, le procédé d'élaboration du matériau, et les paramètres qui peuvent influencer sur sa qualité, pour obtenir les résultats escomptés en fonction de l'application recherchée.

Différents procédés technologiques peuvent être utilisés, pour déposer les oxydes semiconducteurs, en couches minces tels TiO₂ et ZnO; des méthodes chimiques qui consistent à élaborer la matière par réaction chimique, et des méthodes physiques qui consistent à élaborer le film, par extraction de la matière provenant d'une cible. Notre choix s'est porté sur la synthèse électrochimique [6]. C'est une technique qui figure parmi les techniques utilisées,

pour former des films minces des oxydes semiconducteurs de haute qualité. C'est une méthode peu coûteuse, elle offre de nombreux avantages, elle nous permet entre autre de contrôler plusieurs paramètres, tels : la densité de courant, le potentiel, le domaine de balayage, la vitesse de déposition, ce qui peut rendre possible le contrôle des caractéristiques des films réalisés. L'étude a porté aussi sur les effets de quelques paramètres physiques et chimiques, lors de l'élaboration comme la structure cristalline, l'épaisseur des films, la taille des grains, l'orientation préférentielle, ainsi que sur la morphologie, la rugosité, la symétrie, l'aplatissement, le comportement photoélectrochimique et enfin des tests photocatalytiques sur des colorants.

Le but de ce travail est focalisé sur l'électrodéposition des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) et du dioxyde de titane (TiO₂), sur des supports de verre ordinaire, sur lesquels est préalablement déposée une couche conductrice, constituée en dioxyde d'étain dopé au fluor (FTO), ainsi que leurs caractérisations structurales, micrographiques, photoélectrochimiques et optiques, en vue de leurs utilisations dans le domaine de la photocatalyse. Afin d'élaborer les couches minces, nous avons opté pour deux méthodes électrochimiques, à savoir la voltampérométrie et la chronoampérométrie. Pour la caractérisation structurale, la technique de la diffraction des rayons x (DRX) a été utilisée. La microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM), sont les deux techniques exploitées, afin de visualiser et décrire la morphologie des couches, et d'analyser la symétrie et quantifier le degré d'aplatissement.

A cet effet cette thèse a été subdivisée en quatre chapitres organisés comme suit :

Le premier chapitre, donne des rappels théoriques, sur le phénomène de la pollution, les principaux agents responsables de la pollution et leurs effets néfastes sur la santé de l'être humain et sur l'écosystème. Les diverses méthodes biologiques, physiques et chimiques appliquées, dans la dépollution ont été décrites, en mettant l'accent sur La photocatalyse hétérogène, l'une des méthodes récemment découverte, basée essentiellement sur les matériaux semi-conducteurs, dont le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc, occupent une place primordiale. Les propriétés et les applications de chaque oxyde ont été avancées. Les méthodes d'élaborations ont été décrites, en mettant en évidence les méthodes électrochimiques.

Le deuxième chapitre, sera consacré à la présentation du matériel nécessaire, pour l'élaboration des couches de ZnO et de TiO₂, puis à la description du montage électrochimique. On y retrouve également les différentes techniques électrochimiques utilisées pour la

déposition, et la caractérisation photoélectrochimique des couches en question, en l'occurrence la voltampérométrie, la chronoampérométrie et l'impédancemétrie. De la même façon, nous introduisons des notions sur les autres méthodes employées, dans l'analyse et la caractérisation des oxydes obtenus, à savoir la méthode de diffraction des rayons x (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), et la technique de spectroscopie ultraviolet-visible (UV).

Le troisième chapitre traitera, l'élaboration des couches de l'oxyde de zinc, sur le verre conducteur (FTO). Il s'agit principalement, d'une étude de l'impact de quelques paramètres physicochimiques, lors de la déposition, sur les couches synthétisées. En variant à chaque fois un paramètre, tout en gardant les autres paramètres constants. Les couches obtenues, soumises par la suite à des différentes caractérisations. En premier temps nous allons jouer sur la nature de la solution précurseur, puis nous procéderons à l'étude de l'effet du potentiel, après à l'impact de la concentration des ions de zinc dans la solution précurseur, et enfin la répercussion de la durée de déposition, sur les caractéristique des dépôts. L'effet de chaque paramètre, est suivi à chaque fois par une caractérisation structurale par (DRX), en mettant l'accent sur la structure cristalline, la taille des grains, l'orientation préférentielle des cristallites et l'épaisseur des films. L'analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB), consiste à visionner la morphologie, et décrire l'état de la surface, en terme de la forme générale, et l'estimation de de la taille moyenne des particules. La technique de la microscopie à force atomique AFM a été utilisée pour estimer la rugosité, voir la topographie des films, et évaluer ainsi, le degré de symétrie et d'aplatissement des surfaces. Le comportement photoélectrochimique des oxydes réalisés, va être étudié, par le biais de la voltampérométrie, la chronoampérométrie et l'impédancemétrie. Enfin, en dernier lieu nous avons réalisé des essais de dégradation de quelques colorants sur certains échantillons élaborés, sous une source lumineuse.

Le quatrième chapitre, sera dédié à la réalisation et à la caractérisation de deux séries des couches de dioxyde de titane (TiO_2), sur le verre conducteur (FTO). Au départ, nous allons étudier l'effet du pH, puis nous procéderons à l'investigation de l'impact de nombre de dépôts, pour chaque couche. La réalisation des différentes couches se fera par voie électrochimique, et leurs caractérisation par différentes méthodes, structurale par (DRX), afin d'identifier la structure cristalline. L'analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB), sera utilisé pour investiguer la morphologie et décrire l'état de la surface. Le comportement

Introduction générale

photoélectrochimique des couches, sera étudié ensuite, dans un bain électrolytiques, à l'obscurité et sous illumination UV. On finira par un test de dégradation de méthylorange sur une couche de l'oxyde de titane, sous une source UV.

Une conclusion générale, résumera l'ensemble des résultats obtenus, au cours de ce travail, suivie par des perspectives.

Références bibliographiques

- [1] E. Barriuso, R. Calvet, M. Schiavon, G. Soulas, Les pesticides et les polluants organiques des sols, *Etude et Gestion Des Sols*. 3 (1996) 279–296. http://de992.ispfr.net/afes/egs/EGS_3_4_BARRIUSO.pdf.
- [2] M.-O. Simonnot, V. Croze, Procédés de traitements physiques et chimiques des sols pollués, *Techniques de l'Ingénieur*. 33 (2008) 1–18. [see_the_document_in_the_desktop_folder_Techniques_de_lingenieur](#).
- [3] F. Zavisla, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Revue Des Sciences de l'eau/Journal of Water Science*. 22 (2009) 535–564. <https://doi.org/10.7202/038330ar>.
- [4] R. Huchon, Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports ("médiats") - Application à la conception d'un photoréacteur pilote, Lyon 1, 2006.
- [5] A. Kolodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Zinc oxide-from synthesis to application: A review, *Materials*. 7 (2014) 2833–2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>.
- [6] D. Zane, F. Decker, G. Razzini, Characterization of electrodeposited TiO₂ films, *Electrochimica Acta*. 38 (1993) 37–42. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)80007-M](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)80007-M).

I. Chapitre 1 : Mise au point Bibliographique

I.1 Introduction

Ce chapitre sert à constituer une base théorique aux chapitres suivants. Ainsi, en premier lieu, nous allons expliquer le phénomène de la pollution, citer ses impacts et les différents procédés de dépollution. Puis, nous procédons à la description des semiconducteurs, les matériaux clés dans le domaine de la photocatalyse, en mettant l'accent sur les deux oxydes largement utilisés, à savoir l'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO₂), par la description de leurs propriétés, leurs applications et les méthodes d'élaborations, en insistant sur la méthode électrochimique.

I.2 Pollution, impacts et procédés de dépollution

La pollution peut être définie comme étant la dégradation d'un écosystème ou de la biosphère par l'introduction, généralement humaine, de contaminants physiques, chimiques ou biologiques, ou de radiations altérant le fonctionnement de cet écosystème. Elle peut concerner l'atmosphère, l'eau ou le sol et même l'espace n'est pas épargné. La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et perturbe la vie aquatique.

Les durées de vie des différentes substances dans l'atmosphère sont extrêmement variables, ce qui explique que les problèmes de pollution se situent sur des échelles de temps et d'espace très variables. La durée de vie dans l'atmosphère de quelques polluants est donnée sur deux ordre, les polluants primaires que l'on trouve à l'endroit de l'émission tels que : CH₄, CO, SO₂, O₃. Et Les polluants secondaires qui ne sont pas émis, mais qui résultent de la transformation physico-chimique des polluants primaires au cours de leur séjour dans l'atmosphère. Par exemple, l'ozone résulte de réactions chimiques impliquant notamment les oxydes d'azote et les composés organiques volatiles (COV) [1].

I.2.1 Les différents types de polluants

I.2.1.1 Les polluants réglementés

Sont des polluants actuellement réglementés dans plusieurs pays, et font l'objet de mesures continues dans l'air réalisées par les associations de surveillance de la qualité de l'air à savoir SO₂, CO, NO₂, O₃, les particules PM10, C₆H₆, et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

I.2.1.2 Les composés organiques volatiles (COV)

Les COV regroupent une multitude de substances et ne correspondent pas à une définition très rigoureuse. Les hydrocarbures appartiennent aux COV et on fait souvent l'amalgame à tort. Ceci est sans doute dû au fait que l'on exprime souvent les COV en hydrocarbures totaux (notés HC), en équivalent méthane ou propane, ou par rapport à un autre hydrocarbure de référence.

Il est fréquent de distinguer séparément le méthane (CH₄) qui est un COV particulier, naturellement présent dans l'air des autres COV pour lesquels on emploie alors la notation COVNM (Composés Organiques Volatils Non Méthaniques).

I.2.1.3 Les Produits Organiques Persistants (POP)

Ce sont des résidus industriels souvent toxiques, mutagènes et cancérigènes, qui interfèrent avec notre système hormonal et sexuel. La liste la plus communément admise est la suivante : Trichloroéthylène (TRI), Trichloroéthane (TCE), Tetrachloroéthylène, Dioxines et furanes (Diox), Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), Polychlorobiphényles (PCB) et Hexachlorobenzène (HCB). Ils sont semi-volatiles et circulent plus ou moins bien dans l'air, en fonction de la température de celui-ci.

I.2.1.4 Les métaux lourds

En général les métaux dont le poids atomique est supérieur à celui du fer sont considérés comme métaux lourds. Ces métaux sont parfois également désignés par le terme de métaux traces ou d'éléments traces métalliques. On peut citer les métaux lourds suivants : As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn. Chaque métal possède des caractéristiques et un impact propre. Ils sont tous toxiques, ont une durée de vie très grande et une conductivité électrique élevée. Ces derniers ne posent pas seulement un problème pour la pollution de l'air, mais aussi pour celle de l'eau et des sols [2].

I.2.1.5 Les Chlorofluorocarbones

Les chlorofluorocarbones ou les CFCs, également connus sous le nom de Fréons, sont non toxiques, ininflammables et non-cancérogènes. Les CFCs sont largement répandus comme liquides réfrigérants dans la réfrigération et les climatiseurs, comme dissolvants dans les décapants pour les cartes électroniques en particulier, en tant qu'agents de soufflage dans la production de mousse (par exemple extincteurs), et comme propulseurs en aérosols. Ces gaz présentent un inconvénient majeur : ils se transforment en chlore et fluor sous l'effet des rayons UV du soleil. Ces deux éléments sont notamment

responsables de la destruction de la couche d'ozone et participent aux émissions de gaz à effet de serre [3].

I.2.2 Impacts et effets des différents polluants

On classe souvent les effets de la pollution en fonction de l'échelle qui les concerne. À l'échelle local : par exemple odeurs, effets des particules, du benzène, ... sur la santé. À l'échelle mondiale : par exemple effet de serre, couche d'ozone en passant par des phénomènes régionaux ou continentaux tels les pluies acides ou pollution photochimique [4–6].

I.2.2.1 Effet de serre et changement climatique

L'effet de serre avant tout est un phénomène naturel de piégeage par l'atmosphère du rayonnement de chaleur émis par la terre sous l'effet des rayons solaires. Il induit une température sur Terre bien supérieure à celle qui régnerait en son absence. Il y a tout un groupe de gaz essentiel responsables de ce phénomène présents dans l'atmosphère, dont la vapeur d'eau, le CO₂, CH₄ et N₂O. C'est parce que les teneurs atmosphériques de ces gaz sont naturellement très faibles que les émissions dues aux activités humaines sont en mesure de les modifier sensiblement, entraînant, a priori, un renforcement de l'effet de serre, et par suite, des modifications possibles du climat.

Des études ont montré que les concentrations en CO₂, CH₄, et N₂O ont augmenté fortement par rapport à leurs niveaux de l'ère préindustrielle. L'homme, par ailleurs, a introduit de nouveaux gaz à effet de serre très puissants dans l'atmosphère : les chlorofluorocarbones (CFC) également responsables de la destruction de la couche d'ozone [7].

En plus de CO₂, CH₄, N₂O, CFC, considérés comme principales substances ayant un important impact sur l'effet de serre il y a les gaz rejetés par les avions, et localisés dans les hautes couches de la troposphère.

I.2.2.2 Destruction de la couche d'ozone

La couche d'ozone localisée dans la stratosphère filtre à l'extérieur les rayonnements dans la partie ultra-violette (UV) du spectre qui est préjudiciable aux cellules. Sans ozone, la vie sur Terre ne serait pas ce qu'elle est aujourd'hui. La découverte d'un trou dans la couche d'ozone au-dessus de l'antarctique et son association avec les CFCs synthétiques a amené le monde à agir pour protéger la couche d'ozone (protocole de Montréal en 1979). Bien que les phénomènes naturels puissent causer la perte provisoire de l'ozone, le chlore et le brome libérés des composés synthétiques tels que les CFCs sont maintenant

considérés comme cause principale de cet amincissement. Les émissions de CFCs représentent environ 80% de l'amincissement total de l'ozone stratosphérique. Les autres substances responsables de la réduction de la couche d'ozone sont le tétrachlorure de carbone, le méthyle chloroforme, les halons (produits extincteurs), le bromure de méthyle, les HCFC (potentiels d'amoinissement de la couche très inférieur aux CFC). C'est seulement à partir de la période 2000-2005 (protocole de Montréal respecté) que l'on voit dans la stratosphère une diminution des produits responsables de la destruction de l'ozone. La diminution de la couche d'ozone devrait donc se poursuivre encore quelques années : d'après les modèles, le déficit d'ozone sous nos latitudes serait alors de 10 % environ et ne pourrait pas être comblé avant une cinquantaine d'années. Cette restauration de la couche d'ozone pourrait être retardée ou menacée si quelques pays, notamment les grands pays en développement (Chine, Inde, Brésil...), ne respectaient pas totalement les accords internationaux de limitation des produits chimiques incriminés. Néanmoins, la destruction de la couche d'ozone, compte tenu de la réduction des émissions de CFC, n'apparaît plus comme un problème environnemental prioritaire à l'heure actuelle. Notons que pendant la période de confinement dû à la pandémie du COVID19, La réduction de la pollution de l'environnement et la diminution du trou de la couche d'ozone semble être l'un des aspects positifs majeurs de cette pandémie [8,9].

I.2.2.3 Les pluies acides

"Les pluies acides" est un terme utilisé pour décrire toute forme de précipitation acide (pluies, neige, grêles, brouillard). Le dioxyde de soufre et les oxydes d'azote sont les principales causes des pluies acides. Ces polluants s'oxydent dans l'air pour former de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique, ou des sels. On les retrouve dans les nuages et les précipitations. Ceci concoure à des dépôts acides et à l'acidification accrue des pluies par rapport à celles résultant de la seule présence de gaz carbonique dans l'air. D'autres polluants peuvent contribuer aux pluies acides, notamment l'acide chlorhydrique émis par incinération de certains déchets plastiques, ou l'ammoniac des activités agricoles.

Les pluies acides modifient les équilibres chimiques des milieux récepteurs. Ceci peut se répercuter par des atteintes sur la faune et la flore aquatique, des carences nutritives engendrant des chutes de rendement et des lésions visibles chez les végétaux, ainsi que des jaunissements et la défoliation des arbres.

Ceci incite à la vigilance sur l'évolution future des rejets liés aux combustibles fossiles ou à l'intensification de certaines pratiques agricoles (émissions d'ammoniac).

I.2.2.4 Effets sur les écosystèmes

Le dépérissement soudain des arbres constaté semble relever de causes tout à fait inhabituelles. On considère que la pollution atmosphérique est l'un des nombreux éléments participant aux dépérissements forestiers. En effet la présence de polluants dans l'atmosphère et principalement la pollution acide et l'ozone à proximité de certains sites générateurs de pollution comme les usines, grosses infrastructures routières, devient une cause incontestable de baisse de rendement des terres agricoles et parfois la contamination par l'accumulation des métaux, comme le plomb en bordure de route. L'acidification des lacs et des cours d'eau entraîne une destruction parfois irréversible de la vie aquatique. Outre le problème d'eutrophisation, la baisse du pH provoque la mise en solution de métaux contenus naturellement dans le sol, comme l'aluminium, toxique à l'état dissous pour presque la totalité des organismes vivants. Les métaux lourds contaminent également à la fois les sols et les réserves d'eau douces. Leur accumulation dans les sols et les eaux laissent craindre une contamination de la chaîne alimentaire.

I.2.2.5 Effets sur la santé

Les effets sur la santé ayant été les plus étudiés sont les effets à court terme liés à des concentrations élevées. Les conséquences à long terme d'une exposition à un niveau de pollution plus faible ont également été menées et étudiées. Les effets des polluants les plus courants sont présentés ci-dessous:

- Particules : plus les particules sont fines plus elles pénètrent profondément dans l'appareil respiratoire et plus leur temps de séjour y est important. Elles irritent le système respiratoire humain et peuvent contribuer au déclenchement de maladies respiratoires aiguës.

- SO₂ : il entraîne une inflammation des bronches avec un spasme qui provoque une altération de la fonction respiratoire.

- NO : est un gaz irritant pour les bronches, il réduit le pouvoir oxygénateur du sang.

- NO₂ : NO₂ est toxique et pénètre profondément dans les poumons.

- COV : certains composés organiques tels que les aromatiques, les oléfines provoquent des irritations des yeux. Les aldéhydes sont de puissants irritants des muqueuses. Certains COV tels que le benzène, sont cancérigènes.

- CO : il se fixe sur l'hémoglobine du sang. Le phénomène est irréversible. On connaît les accidents mortels liés à l'inhalation de CO lors du fonctionnement défectueux de chauffe-eau.

– Ozone : est un oxydant puissant. C'est un irritant des yeux, de la gorge et des bronches. Ses effets sont majorés par l'exercice physique.

– POP : Les conséquences de la présence de POPs qui ont pu être observées sur les animaux sont les suivantes : stérilité plus fréquente et baisse de l'effectif des populations, dysfonctionnements hormonaux, déficiences du système immunitaire, anomalies de comportement, tumeurs et cancers, graves malformations congénitales. Chez l'homme il cause de graves problèmes : troubles du système nerveux, augmentation de cas de stérilité et diminution de la production de lait chez les mères, augmentation des maladies type diabète.

I.2.3 Procédés de dépollution

Les méthodes utilisées sont classées selon 3 catégories principales : les procédés physiques, biologiques et chimiques.

I.2.3.1 Les procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés en particulier pour le traitement des eaux résiduaires urbaines. Le traitement des contaminants repose sur l'utilisation de microorganismes qui dégradent les polluants organiques en composés moins toxiques ou les minéralisent en dioxyde de carbone, eau et sels inorganiques. Ces techniques peuvent être utilisées in situ ou ex-situ sous des conditions aérobies ou anaérobies [10]. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité.

I.2.3.2 Les procédés physiques

Des opérations physiques ou mécaniques permettent un prétraitement de l'eau brute. L'adsorption sur le charbon actif est très répandue. De nombreux adsorbants sont retenus par le charbon ainsi transformé. Ses propriétés ont été largement utilisées pour la purification de l'air et la dépollution des eaux potables, en particulier pour le traitement des polluants organiques et inorganiques. Des études ont aussi montré qu'il est possible d'immobiliser des ions métalliques tels que le cuivre, le zinc, le cadmium ou le chrome. Le principal handicap d'un tel traitement réside dans le fait que les polluants sont concentrés sur le charbon actif qui doit être traité ultérieurement afin de le régénérer. De plus, le coût du charbon actif est relativement élevé [11].

Elle existe d'autres technologies dites membranaires permettent la séparation de particules, de molécules ou d'ions entre deux phases [12]. La membrane est constituée d'une couche mince d'une matière permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances sous l'action d'une force motrice de transfert. Cette force peut provenir de la convection ou de la diffusion des molécules induites par un gradient de champ électrique, de concentration, de pression ou encore de température.

I.2.3.3 Les procédés chimiques

Les traitements chimiques peuvent être classés selon 2 groupes : les méthodes de récupération qui consistent à précipiter, complexer ou coaguler et les méthodes d'oxydation.

La clarification par «coagulation-floculation-décantation » est l'un des procédés les plus utilisés. Il permet l'élimination des matières en suspension. Les matières colloïdales sont coagulées par un apport en sels minéraux de fer ou d'aluminium. Il y a formation de floes qui entraînent les particules coagulées [13]. L'autre technique de récupération est la précipitation dont le principe est l'ajout d'un agent chimique qui permet de rendre insoluble l'espèce chimique à traiter que l'on peut ensuite récupérer par filtration.

On ce qui concerne les méthodes d'oxydation classique, il existe deux voies majeures d'oxydation classique, en l'occurrence la chloration et l'ozonation. Elles sont surtout appliquées à la désinfection, étape commune à tous les traitements de l'eau. Le chlore et l'ozone agissent sur les métaux, les matières organiques et inactivent les bactéries.

Pour la chloration on utilise le chlore l'un des produits utilisés pour la désinfection de l'eau potable où il est employé essentiellement sous forme de chlore gazeux ou d'hypochlorite de sodium appelé communément eau de Javel. Dans l'eau, le chlore libre est présent sous trois formes acido-basiques: l'acide hypochloreux (HOCl), l'ion hypochlorite (ClO⁻) et l'ion chlorure (Cl⁻) [14]. Pour l'ozonation, on emploie l'ozone qui se décompose rapidement au contact de l'eau en milieu alcalin pour former notamment des radicaux hydroxyles, ces radicaux formés, du fait de leur haute réactivité, oxydent un grand nombre de composés L'ozone possède en outre la capacité de détruire les microorganismes, ce qui lui confère un grand intérêt en tant que désinfectant [15].

I.2.3.4 Les procédés d'oxydation avancées

L'oxydation par des procédés classique demeure souvent partielle, et de nombreux sous-produits de dégradation peuvent être toxiques et ne peuvent donc pas être directement traités par des procédés biologiques. Il a aussi été souvent observé que les

polluants toxiques et les polluants non biodégradables sont caractérisés par une haute stabilité chimique et par une forte difficulté à être totalement minéralisés. La faible réactivité des oxydants utilisés dans les méthodes d'oxydation classique a conduit les chercheurs à étudier plusieurs procédés plus efficaces, ces technologies d'oxydation sont regroupées sous le terme de procédés d'oxydation avancés (POA). L'activation catalytique et/ou photochimique du processus utilisée dans le but d'obtenir une oxydation totale et une minéralisation complète des polluants organiques [16].

Ces procédés reposent sur la production efficace d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement le radical hydroxyle HO•, à température et pression ambiantes. Le radical hydroxyle présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux car il répond à un ensemble de critères d'exigence en particulier, par la non sélectivité.

Dans ces procédés, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène seuls ou combinés sont les réactifs oxydants les plus utilisés. À l'obscurité ou sous un rayonnement UV ou Visible, ces composés engendrent in-situ, des entités très réactives dotées d'un pouvoir oxydant élevée.

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation du radical hydroxyle, l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Dans ce qui suit on distingue les procédés photochimiques des autres [17].

I.2.3.4.1 Procédés non photochimiques

Parmi les procédés d'oxydation non photochimiques, nous pouvons distinguer différentes classes de procédés : les procédés d'oxydation avancée en phase homogène (peroxonation (O_3/H_2O_2), réaction de Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2), les procédés physiques (la sonochimie et la radiolyse) et enfin les procédés électrochimiques (electro-Fenton et oxydation électrochimique).

I.2.3.4.2 Procédés photochimiques

Les procédés d'oxydation avancés photochimiques permettent la production continue et efficace de radicaux hydroxyle généralement par la photolyse d'un solvant (H_2O) et/ou d'un additif (H_2O_2 , O_3) ou bien par l'excitation d'un semi-conducteur. Parmi ces méthodes on cite :

La photolyse de H_2O_2 (H_2O_2/UV), la sonophotocatalyse, la photolyse de l'ozone (O_3/UV), la photo-peroxonation ($O_3/H_2O_2/UV$), la photolyse UV-V de l'eau (H_2O/UV), la réaction de photo-fenton et la photocatalyse hétérogène [17].

I.2.4 Photocatalyse hétérogène et les paramètres influençant

Étymologiquement, le terme photocatalyse est issu de trois mots grecs : *phôtos* (lumière), *kata* (vers le bas ou l'arrière) et *lysis* (dissolution ou décomposition). La photocatalyse est donc l'action d'une substance nommée «photocatalyseur» qui augmente, sous l'action de la lumière, la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible sans intervenir dans l'équation bilan de la réaction.

De nos jours, le terme photocatalyse se réfère plus spécifiquement à la «photocatalyse hétérogène» dans laquelle le photocatalyseur est un semi-conducteur (le plus souvent le dioxyde de titane, et non une molécule ou un complexe métallique de transition [18].

La photocatalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur (ex. TiO_2 , ZnO), qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction. En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires d'électron-trou se créent dans le semi-conducteur (des trous dans la bande BV et des électrons dans la bande BC), ce qui correspond au schéma du principe montré dans la figure ci-dessous (Figure I-1) :

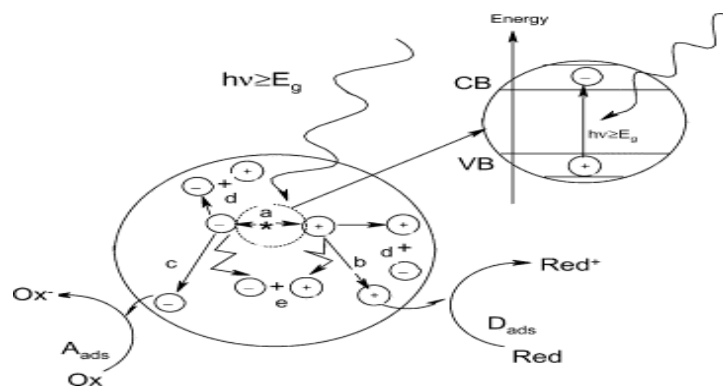


Figure I-1 : principe de la photocatalyse sur un oxyde semi-conducteur.

La photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure. Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes [19].

1. Transfert des molécules de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface à travers la couche limite.
2. Adsorption en surface du semi-conducteur.

3. Réaction de la molécule adsorbée.
4. Désorption des produits de réaction.
5. Transfert de produits de la couche limite vers la solution.

Une réaction de photocatalyse hétérogène peut être globalement assimilée à une réaction d'oxydoréduction se produisant à la surface d'un semi-conducteur. Ce dernier est activé par des photons caractérisés par une énergie qui varie d'un semi-conducteur à l'autre.

Par ailleurs, les capacités de traitement par procédés photocatalytiques sont un enjeu primordial pour envisager une application industrielle par voie solaire et pour définir les caractéristiques de ces procédés, il est nécessaire d'évaluer l'importance ainsi que le rôle des différents paramètres influençant cette activité.

La cinétique de dégradation d'un polluant par la photocatalyse hétérogène dépend de plusieurs paramètres physiques jouant un rôle essentiel dans cette phénomène, à savoir les conditions opératoires telles que la température, le pH, la concentration d'oxygène de la solution, la nature du catalyseur et sa concentration, la nature du rayonnement (densité de flux et plage spectrale) les caractéristiques du polluant telles que la concentration et la nature de ce polluant. Ci-après on développe l'ensemble de ces paramètres et leurs influences sur le phénomène en question [20].

I.2.4.1 Effet de la concentration initiale des réactifs

La concentration et la nature des polluants influent considérablement sur la vitesse de dégradation du polluant. En présence d'une faible concentration en polluant, la vitesse de réaction est proportionnelle à cette concentration. Dans ce cas c'est le régime cinétique défini par l'ordre 1 par rapport à la concentration. Par contre, pour une concentration plus élevée, la vitesse de réaction atteint un palier (ordre 0) et devient indépendante de la concentration [21]. La présence de ce palier est due à une saturation du catalyseur en polluant couplée à la présence des sous-produits générés durant le processus photocatalytique. Ceci engendre une diminution de la vitesse de réaction due à une cinétique fortement limitée par le processus de photoexcitation.

Des études précédentes ont montré qu'une compétition entre les polluants initiaux et les sous-produits induit la limitation de l'efficacité du procédé photocatalytique. Cette limitation est d'autant plus accentuée que le catalyseur est saturé.

I.2.4.2 Effet de la masse du catalyseur

La vitesse de dégradation dépend de la concentration en catalyseur tant qu'elle n'atteint pas une valeur optimale de concentration. Cependant, au-delà de cette valeur, la vitesse de réaction se stabilise et devient indépendante de la concentration en catalyseur. Ce palier correspond à une valeur optimale de concentration pour laquelle le catalyseur absorbe la totalité des photons incidents. Elle dépend principalement de l'épaisseur du trajet optique, des propriétés optiques et morphologiques des particules et de la nature du rayonnement. Pour réaliser une étude de fonctionnement d'un procédé, il est donc nécessaire de définir une concentration optimale de catalyseur pour laquelle toute la lumière incidente est absorbée [22].

I.2.4.3 Effet de la température

En réalité, le processus photocatalytique n'est pas activé thermiquement (par une source de température) mais c'est l'énergie lumineuse qui induit à cette augmentation et Généralement, l'augmentation de la température favorise la recombinaison des porteurs de charge et le processus de désorption des espèces réactives adsorbées, entraînant une diminution de l'activité photocatalytique. Ceci est conforme à l'équation d'Arrhenius, pour laquelle la constante de vitesse apparente du premier ordre K_{app} devrait augmenter linéairement avec $\exp(-1/T)$ [23,24].

I.2.4.4 Effet du pH de la solution

Le pH est un paramètre important dans la cinétique des réactions photocatalytiques, et peut entraîner une amélioration de l'efficacité de la photo-élimination des polluants organiques, car il dicte les propriétés de charge de surface du photocatalyseur et la taille d'agrégats qu'il forme. Ainsi, la surface d'un semi-conducteur de type n tels que, le dioxyde de titane ou de l'oxyde de zinc restera chargée positivement lorsque pH est inférieur au point de charge nulle ($pH < PCN$). Cette charge influence sur l'adsorption des polluants sur le catalyseur. L'oxyde semi-conducteur aurait une oxydation plus élevée à pH plus bas mais un excès de H^+ c.-à-d. à pH très bas peut diminuer la vitesse de réaction [25,26].

I.2.4.5 Effet du flux photonique incident

La photocatalyse étant un procédé basé sur l'utilisation de la lumière, le flux photonique à l'origine de l'activation du photocatalyseur est l'un des paramètres clés influençant directement les vitesses de réaction [27].

À faible densité de flux lumineux la vitesse de réaction est directement proportionnelle au flux photonique incident. Dans ce cas, la production d'espèce radicalaire est d'ordre 1 par rapport à la densité de flux. Au-delà d'une certaine valeur du flux photonique, la vitesse s'évolue en fonction de la vitesse carrée du flux Φ . Cette transition est due à une surproduction d'espèces photogénérées par rapport aux réactions d'oxydoréduction de surface favorisant les phénomènes de recombinaisons des charges.

Pour des densités de flux encore plus élevées, la vitesse de réaction devient indépendante de densité de flux. Cela a été expliqué par une saturation du catalyseur, mais également par une recombinaison rapide des charges photogénérées vis-à-vis de l'oxydation du polluant. Pour une utilisation optimale, le rendement du catalyseur devient important dans le cas où la vitesse de réaction est proportionnelle au flux photonique incident.

I.2.4.6 Recombinaison et piégeage des charges photo-induites

La recombinaison de la paire (e^- , h^+) peut avoir lieu à l'intérieur du volume du semiconducteur ou à sa surface et s'accompagne d'un dégagement de chaleur, créant ainsi une perte d'énergie. Étant donné que ce sont les réactions d'oxydation et de réduction intéressantes pour le domaine de la dépollution, cette recombinaison doit être évitée le plus efficacement possible [28]. Le piégeage des électrons-trous rend la photocatalyse plus efficace. Parce que la recombinaison est un phénomène très rapide (quelques nanosecondes), la vitesse du piégeage doit être élevée. La vitesse requise étant plus rapide que celle de la diffusion, les pièges doivent être pré-associés à la surface du catalyseur avant la photo-excitation [29].

I.3 Généralités sur les semi-conducteurs

Le semi-conducteur est un matériau à l'état solide ou liquide qui conduit l'électricité à température ambiante mais moins aisément qu'un métal conducteur. Aux basses températures, les semi-conducteurs purs se conduisent comme des isolants, à des températures élevées ou en présence de lumière ou d'impuretés la conductivité des semi-conducteurs s'accroît fortement pouvant même devenir comparable à celle des métaux.

Par ailleurs, on souligne qu'il existe deux types de semi-conducteurs ; Semi-conducteur intrinsèque qui est un cristal pur comme le silicium ou le germanium, où tous les atomes sont arrangés selon une configuration géométrique symétrique où chaque atome est lié à quatre autres atomes. Dans ce type de semi-conducteur le niveau de fermi se trouve au milieu de la bande interdite [30]. Le deuxième type, s'agit d'un semi-conducteur

dit dopé ou extrinsèque lorsqu'on substitue dans le cristal certains atomes par d'autres atomes (impuretés) d'un autre élément. Le dopage est un autre moyen d'augmenter la conductivité électrique du semi-conducteur. On distingue deux types n et p.

I.3.1 La conductivité électrique d'un semi-conducteur

Dans un semi-conducteur pur, les électrons périphériques d'un atome sont mis en commun avec les atomes voisins pour établir des liaisons covalentes qui assurent la cohésion du cristal. Ces électrons périphériques dits électrons de valence ne sont pas libre pour transporter le courant électrique. Pour produire des électrons de conduction on expose les électrons périphériques à la température ou à la lumière afin de rompre les liaisons covalentes, les électrons sont alors mobiles. Les défauts ainsi créés appelés "trous" ou "lacunes" participent au flux électrique. On dit que ces trous sont des porteurs d'électricité positive. Ces lacunes expliquent l'augmentation de la conductivité électrique des semi-conducteurs avec la température ou sous la lumière.

I.3.2 Notion de bande d'énergie

Selon le concept de bande d'énergie qui est par définition un ensemble de niveaux d'énergie, on distingue trois types de bandes d'énergie. La bande de valence (BV) qui contient les niveaux d'énergie les plus bas, la bande de conduction (BC) qui contient les niveaux d'énergie les plus élevés et la bande interdite (BI) appelé aussi *gap* qui ne contient aucun niveau d'énergie et sert de frontière entre la bande de valence et la bande de conduction. La largeur de la bande interdite joue un grand rôle dans l'interprétation des propriétés électriques des matériaux. Ainsi les solides sont classés électriquement en trois catégories :

- Les conducteurs pour qui la bande de valence et de conduction se coupent. Dans ce cas l'application d'une faible tension est suffisante pour faire passer un très grand nombre d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction où ils seraient des porteurs de charges.
- Les isolants qui sont caractérisés par une large bande interdite d'environ 5 eV ou plus et une bande de conduction qui ne contient aucun électron.
- Les semi-conducteurs qui sont caractérisés par une bande interdite inférieure à celle des isolants et les électrons occupent les niveaux d'énergie qui sont dans la bande de valence au zéro absolu.

I.3.3 L'électrochimie des semi-conducteurs

La naissance de l'électrochimie des semi-conducteurs en tant que nouvelle branche de l'électrochimie est due à deux principaux facteurs. Premièrement, le nombre de réactions électrochimiques intervenant à la surface de contact électrolyte-électrode s'effectuent de fait, sur une surface présentant des propriétés semi-conductrices avec toutes les particularités inhérentes aux matériaux de ce genre. La mise en évidence du mécanisme de ces réactions et la conduite de ces processus ne deviennent possible qu'à condition d'une étude électrochimique des semi-conducteurs. Deuxièmement, dans la technique même de fabrication de matériaux semi-conducteurs utilisés dans les appareils radiotechniques et les piles solaires...etc., un rôle important qui revient à des phénomènes qui sont électrochimiques de par leur nature. On notera notamment l'attaque chimique et l'attaque anodique des semi-conducteurs, la déposition de minces couches de métal sur la surface des semi-conducteurs [31].

I.3.4 Interface semi-conducteur et électrolyte

Quand un semiconducteur est mis en contact avec un électrolyte il s'établit un équilibre thermodynamique qui modifie les densités de charges libres de part et d'autre de l'interface de façon à égaliser les potentiels électrochimiques. Il se forme une zone de charge d'espace dans le semiconducteur dans laquelle se développe un champ électrique puissant. L'épaisseur de cette zone de charge d'espace dépend de la densité de charges et de la constante diélectrique par l'intermédiaire de la loi de Poisson. Il est possible de perturber l'équilibre en polarisant le semiconducteur par rapport à la solution. La densité de charges mobiles étant généralement beaucoup plus importante dans la solution que dans le semiconducteur. L'essentiel de la polarisation sert à modifier la courbure des bandes dans le semiconducteur. Le potentiel de bandes plates est atteint lorsque cette courbure s'annule. Ce potentiel marque la frontière entre la région d'appauvrissement et la région d'accumulation [29,31].

I.3.5 Couches d'accumulation, de déplétion et d'inversion

Pour bien comprendre la structure de l'interface semi-conducteur | électrolyte et les différentes couches qui peuvent exister dans ce système il nous faut d'abord pour simplification, étudier les différents types de régions chargées dans un semi-conducteur dans les systèmes triphasés semi-conducteur | isolant | métal, où tout transfert de charges peut être négligé.

Chapitre 1 : Mise au point bibliographique

Si les niveaux de fermi sont égaux dans le semi-conducteur et le métal, aucune de deux phases n'est chargée. L'absence de régions chargées dans le semi-conducteur entraîne l'absence de champ électrique. Les niveaux d'énergie sont donc constants, et cette situation est dite de *bandes plates*.

Considérons maintenant, par exemple un semi-conducteur de type n, dans un des systèmes triphasés décrits ci-dessus. Si on charge le métal positivement en abaissant son niveau de fermi par rapport à celui de semi-conducteur, nous allons créer dans le semi-conducteur une région de charges négatives. Pour ce faire nous transportons des électrons qui sont les porteurs majoritaires du sein du cristal vers la surface où ils vont s'accumuler. Nous appellerons *couche d'accumulation* la région de l'interphase dans laquelle il y a accumulation des porteurs majoritaires. Cette accumulation de charge se traduit par une courbure de bandes vers le bas pour un semi-conducteur de type n, et vers le haut pour un semi-conducteur de type p.

Toujours avec un semi-conducteur de type n, considérons ce qui se passe si on charge le métal négativement en augmentant son niveau de fermi par rapport à celui du semi-conducteur. Comme précédemment, nous allons créer dans le semi-conducteur une région positivement chargée. Les porteurs majoritaires étant les électrons, ceux-ci vont se déplacer de surface vers le sein du cristal, laissant derrière eux un réseau quasi-homogène de donneurs. On appelle *couche d'appauvrissement* la région de l'interphase appauvrie en porteurs majoritaires et dans laquelle la région chargée est un réseau quasi-homogène de dopants chargés. Cet appauvrissement entraîne une courbure de bande vers le haut pour un semi-conducteur de type n, et vers le bas pour un semi-conducteur de type p (Figure I-2) [32].

Lors d'un appauvrissement très profond, les porteurs minoritaires (dans le cas présent les trous) peuvent contribuer à la charge positive du semi-conducteur, créant ainsi une *couche d'inversion* dans laquelle l'accumulation des trous transforme localement le type du semi-conducteur de type n en p. dans ce cas, le niveau de fermi est proche de l'énergie de la bande de valence.

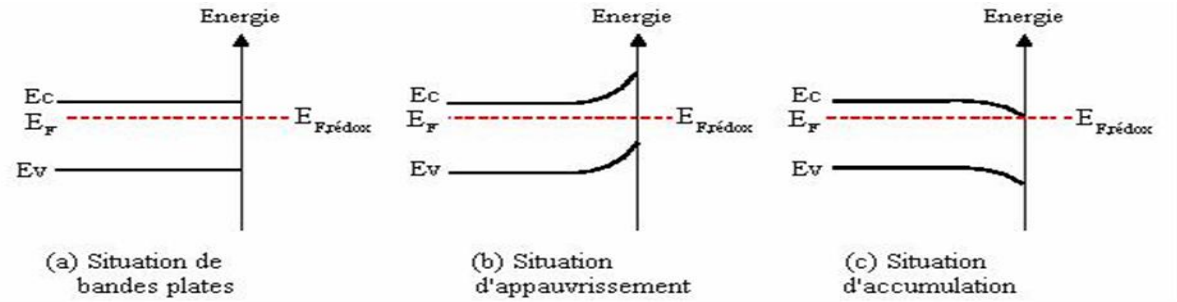


Figure I-2 : Différentes situations d'équilibre d'une interface semiconducteur-électrolyte sous obscurité.

I.3.6 Les bandes plates

Le potentiel de bandes plates apparaît ainsi comme la donnée expérimentale qui permet d'établir les diagrammes de niveaux d'énergie électroniques, pour chaque semi-conducteur au contact d'une solution donnée.

La méthode expérimentale généralement adoptée pour effectuer la détermination du potentiel des bandes plates repose sur l'étude des variations de la capacité différentielle de la couche de charge d'espace, C_{SC} en fonction du potentiel V . Cette capacité obéit en effet dans le domaine de V qui correspond à la situation de déplétion de semi-conducteur en surface à une relation simple appelée relation de Mott-Schottky donnée par la formule suivante [33] :

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0N} \left(V - V_{bp} - \frac{K_B T}{e} \right) \quad (1)$$

C_{sc} = capacitance de la charge de la couche d'espace ; ϵ = constant diélectrique du semi-conducteur ; ϵ_0 : permittivité du vide ; N : densité du donneur ; V : potential appliqué ; V_{bp} : potentiel des bandes plates ; K_b : constante de Boltzman ; e : charge élémentaire ; T : température absolue.

Le graphe correspondant à la relation précédente doit être une portion linéaire, dans le domaine de déplétion dont l'extrapolation à : $1/C_{SC} = 0$ fournit la valeur de V_{BP} . La pente de la droite de Mott-Schottky est positive pour un semi-conducteur de type n, et négative pour un semi-conducteur de type p.

D'autre part, en connaissant la constante diélectrique ϵ du semi-conducteur, la relation précitée permet de déterminer expérimentalement la valeur de cette concentration caractéristique du dopage du semi-conducteur utilisé [34].

I.3.7 La jonction semiconducteur-électrolyte à l'obscurité et sous illumination

Lorsque la surface d'un semi-conducteur de type n est mise au contact d'une phase (liquide, gaz ou métal), le niveau de Fermi d'un semi-conducteur de type n s'égalise avec le potentiel redox ou le potentiel appliqué à la surface. Les niveaux d'énergie des bandes de conduction (BC) et de valence (BV) subissent une courbure, qui suit le déplacement du niveau de Fermi, tout en maintenant constante la hauteur du gap d'énergie. Cette courbure entraîne une redistribution des charges dans la zone de charge d'espace du semi-conducteur.

Lorsqu'on éclaire la surface du semiconducteur avec une lumière d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite, les photons sont absorbés en créant une paire électron-trou qui se sépare sous l'effet du champ électrique existant dans la zone de charge d'espace. Cela se traduit par l'apparition d'un photopotential ΔV_{ph} qui a pour effet de diminuer la courbure des bandes à la surface du semiconducteur [29].

Si l'électrode semi-conductrice est reliée à une contre-électrode par un circuit extérieur, un photocourant pourra circuler dans ce circuit à la condition que les porteurs minoritaires arrivant à la surface du semiconducteur passent en solution par l'intermédiaire d'une réaction électrochimique avec les ions présents dans l'électrolyte.

La forme générale de la caractéristique intensité-potential d'une jonction semiconducteur-électrolyte est donnée par la figure ci-dessous (Figure I-3). Dans l'obscurité, la jonction agit comme une diode. Le courant dû aux porteurs majoritaires (courant cathodique pour un semiconducteur de type n, anodique pour le type p), est analogue à celui d'une électrode métallique, tandis que le courant des porteurs minoritaires est quasiment nul [35].

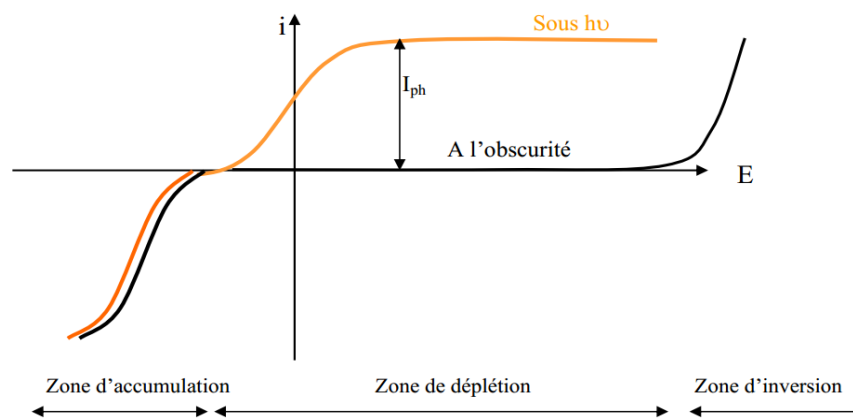


Figure I-3 : Comportement d'un semi-conducteur type n, à l'obscurité et sous éclairage.

I.4 L'oxyde de zinc : propriétés, applications et procédés d'élaboration

I.4.1 Propriétés de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche communément appelée zinc blanc ou blanc de zinc non soluble dans l'eau. L'oxyde de zinc est présent dans la nature sous forme de zincite, minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable, car il permet de réduire les coûts de production.

I.4.1.1 Propriétés physiques

L'oxyde de zinc se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche à froid, mais il devient jaune à chaud. La coloration est réversible avec la température. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de largeur de bande 3,37 eV. Il n'absorbe donc pas la lumière visible, ce qui explique sa transparence. Sous la forme de poudre, la lumière est réfléchi à la surface de chaque cristal, et le matériau est donc perçu comme blanc. Néanmoins, des lacunes d'oxygène peuvent se former dans ce matériau, surtout à haute température, ce qui explique que l'oxyde de zinc vire au jaune lorsqu'il est chauffé. Cet effet est appelé thermochromie.

I.4.1.2 Propriétés chimiques

L'oxyde de zinc est quasiment insoluble dans l'eau. Néanmoins, il s'agit d'un oxyde amphotère qui est soluble dans les solutions acides pour former des ions de Zn^{2+} et basiques pour produire $Zn(OH)_4^{2-}$ [36]. L'oxyde de zinc se réduit par ailleurs en zinc gazeux et en dioxygène sous pression ambiante et à une température de 1975 °C [37].

I.4.1.3 Propriétés structurales

Le ZnO est un composé qui se présente naturellement dans un état cristallin ayant plusieurs formes allotropiques : Structure de type *rocksalt* (forme cristalline de NaCl), *blende* et *wurtzite*. Cette dernière structure du ZnO qui nous intéresse dans notre étude, est celle de la wurtzite est largement privilégiée et la structure la plus stable thermodynamiquement dans les conditions normales de température et pression.

Chapitre 1 : Mise au point bibliographique

Donc dans les conditions ambiantes, l'oxyde de zinc cristallise dans une structure hexagonale de type Würtzite appartenant au groupe spatial $P6_3mc$, avec pour paramètres de maille $a = b = 3,250 \text{ \AA}$ et $c = 5,207 \text{ \AA}$ et $\beta = 120^\circ$ (Figure I-4) [38,39].

Elle est formée par l'empilement de plans d'atomes d'oxygène chargés négativement et de plans d'atomes de zinc chargés positivement. Plus précisément, elle est composée de deux sous-réseaux interpénétrés de type hexagonal compact translattés l'un par rapport à l'autre le long de l'axe c . Chaque atome d'oxygène ou de zinc est directement relié à 4 autres atomes différents. Le coefficient de translation est noté u et vaut 0.375 dans le cas idéal. Le positionnement des atomes se fait de la manière suivante [37]:

Atomes de zinc : $(0 ; 0 ; 0)$ et $(1/3 ; 2/3 ; 1/2)$

Atomes d'oxygène : $(0 ; 0 ; u)$ et $(1/3 ; 2/3 ; 1/2+u)$ avec $u=0.375$

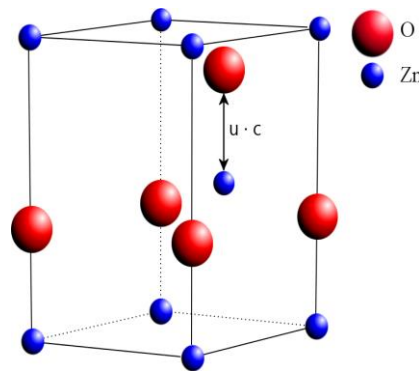


Figure I-4 : Structure de type «würtzite» du ZnO.

Le positionnement des atomes se fait de la manière suivante :

Atomes de zinc : $(0 ; 0 ; 0)$ et $(1/3 ; 2/3 ; 1/2)$

Atomes d'oxygène : $(0 ; 0 ; u)$ et $(1/3 ; 2/3 ; 1/2+u)$ avec $u=0.375$.

Dans le tableau ci-dessous (Tableau I-1), les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion sont indiquées, là où 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, laissant des espaces vides de rayon de $0,95 \text{ \AA}$. 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, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [40].

Chapitre 1 : Mise au point bibliographique

Tableau I-1: Rayons atomiques et ioniques des atomes de Zn et O dans ZnO.

Liaison covalente	Zn neutre : 1.31 Å°	O neutre : 1.31 Å°
Liaison ionique	Zn ²⁺ : 0.70 Å° Zn ²⁺ : 0.78 Å° Zn ²⁺ : 0.60 Å°	O ²⁻ : 1.32 Å° (Pauling) [41]. O ²⁻ : 1.24 Å° (Goldsmith). O ²⁻ : 1.38 Å° (Shannon) [42].

Il est utile de rappeler que, les cristaux d'oxyde de zinc se présentent sous de nombreuses formes, en particulier en aiguilles longues ou courtes de section hexagonale, en disc, en fils, en bâtons, en paillettes et autres.

I.4.1.4 Propriétés électroniques

Le ZnO est un semiconducteur dont la largeur de la bande interdite est de 3,37 eV. La valeur de ce gap, comme tous les semi-conducteurs, varie en fonction de la température. Ce gap est direct ce qui permet au ZnO d'émettre des photons provenant de la transition entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence.

L'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction laissant un trou chargé positivement, Ces deux particules interagissent par une force coulombienne analogues à celles de l'atome hydrogénoïde [43] formant ainsi une quasi-particule nommée exciton caractérisé par son rayon de Bohr 2,87 nm et son énergie de liaison 60 meV. Dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct, cette particule est un exciton qui est relativement libre par rapport au réseau, les transitions correspondantes sont celles provenant du bas de la bande de conduction vers la bande de valence. La présence d'excitons peut s'étudier par la recombinaison excitonique qui peut être détectée par photoluminescence.

L'intérêt des excitons provient de leur neutralité électrique qui permet en principe d'exciter indéfiniment des paires électrons-trous, en s'affranchissant de l'effet du principe d'exclusion de Pauli rencontré dans le cas d'électrons seuls. En utilisant les propriétés des excitons, Il est possible de concevoir différentes structures à des fins applicatives comme les structures à LASER à émission stimulée ou encore des structures permettant la formation de condensats d'excitons.

En outre, la présence de champ électrique intense dans les dispositifs à semi-conducteur peut conduire à la modification du réseau (effet piézoélectrique), de la structure électronique (courbure de bande).

I.4.1.5 Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un semiconducteur du groupe AII-BIV, transparent dont l'indice de réfraction sous sa forme massive est égal à 2. Sous forme de couche mince, son indice

de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20. Le ZnO fortement dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (Transparent Conductive Oxide). Il possède une bande interdite directe d'environ 3,3 eV à 300°K (Figure I-5), ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite. Il n'absorbe donc pas la lumière visible, ce qui explique sa transparence. Sous la forme de poudre, la lumière est réfléchiée à la surface de chaque cristal, et le matériau est donc perçu comme blanc. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [44,45]. Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc peuvent être mesurées par différentes méthodes telles que l'absorption optique, la transmission, la réflexion ou encore la photoluminescence. Grâce à ces propriétés de nombreuses applications peuvent être envisagées.

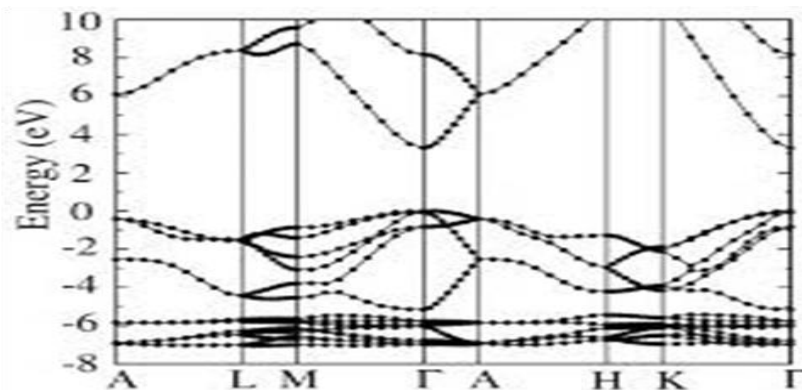


Figure I-5 : Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Würtzite

I.4.1.6 Propriétés électriques

Le ZnO est un matériau semiconducteur nativement de type n, il existe deux hypothèses sur le caractère n du semiconducteur. Soit ce caractère est dû à la non-stœchiométrie du matériau par un manque d'oxygène [46]. Soit elle s'explique par la présence d'hydrogène au sein du semiconducteur [47]. Aussi, pour chaque matériau, il existe une grandeur qui mesure l'aptitude d'un matériau à conduire l'électricité qu'il soit conducteur, semiconducteur ou isolant : la résistivité ρ (ou conductivité σ). La résistivité est une propriété intrinsèque du matériau. L'unité usuelle de la résistivité est le $\Omega \cdot \text{cm}$ ou $\text{S}^{-1} \cdot \text{cm}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour la conductivité). À partir du modèle de Drude, la résistivité prend la forme suivante (équation 2) :

$$\sigma = 1/\rho = nq\mu \quad (2)$$

Où μ est la mobilité des porteurs de charge ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), n représente la concentration des porteurs de charge (cm^{-3}), et q est la charge élémentaire ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C).

La résistivité d'un matériau peut être mesurée par diverses méthodes telles que l'effet Hall qui permet de remonter à la mobilité des porteurs de charge μ et à la concentration des porteurs n . Dans le cas de ZnO, les électrons possèdent une mobilité de l'ordre de $300 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante [48].

Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc 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 conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau, ces valeurs sont très dépendantes des paramètres technologiques et en particulier des traitements thermiques [40,49].

I.4.2 Applications de ZnO

Le ZnO est un composé inorganique et vu ses propriétés remarquables trouve ses applications dans de nombreux domaines [50]. Entre autres, on le trouve dans l'industrie du plastique en tant qu'agent de durabilité. Vu la largeur de sa bande interdite : 3,37 eV et de plus, tout comme le dioxyde de titane il offre une protection contre les rayonnements ultraviolets (UV), ainsi qu'à la chaleur, il est employé dans les crèmes solaires comme agent d'absorbance aux UV. Du point de vue des propriétés électriques, le ZnO possède une résistivité variante avec le champ électrique soumis (varistance). Les varistances sont employées par exemple, dans les systèmes de parafoudre. En effet, une varistance est un matériau qui lors d'une surtension, compense le gain de tension par une diminution de sa résistance pour permettre la libération des charges accumulées (court-circuit). Ainsi, la tension diminue pour retrouver sa valeur initiale. Sa couleur blanche fait qu'il est aussi employé comme pigment dans les peintures. Sa propriété d'absorption dans le domaine de l'ultraviolet, permet de conserver de manière plus pérenne la coloration de peintures. D'autre part, l'oxyde de zinc présente un effet piézoélectrique et il trouve de nombreuses applications à l'image des Transducteurs acoustiques [51,52]. On détaille ci-dessous quelques applications qui prennent l'ampleur ces dernières années.

I.4.2.1 Cellules solaires

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

bande de conduction. Actuellement, la plupart des cellules solaires sont réalisées à partir de silicium. L'oxyde de zinc peut servir d'électrode transparente sur la couche supérieure pour permettre le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière [53].

I.4.2.2 Capteurs de gaz

Avec le développement de l'industrie, et des nouvelles recommandations environnementales et de sécurité, les capteurs de gaz font l'objet de travaux de recherche depuis quelques années. Les capteurs à semi-conducteur sont constitués d'une couche sensible au gaz à détecter. Le paramètre mesuré est généralement la résistance électrique du capteur, qui dépend de la composition de l'atmosphère qui l'entoure. Le ZnO peut faire apparaître différentes nanostructures (nanoparticules, nanotubes, nanofils), et ainsi offrir une morphologie adaptée au gaz à détecter en surface. Ceci fait de l'oxyde de zinc un bon candidat pour des applications de détection [54].

Le principe de la détection de gaz sur un matériau semiconducteur est basé sur des réactions d'oxydation et de réduction entre les molécules d'oxygène et de gaz conduisant à la variation de la résistance électrique du matériau. Les gaz à détecter peuvent être H₂, O₂, O₃, CO₂, NH₃, Cl₂, NO₂, CO et autres [55].

I.4.2.3 Diodes électroluminescentes

A l'inverse de la cellule solaire, le principe de la diode électroluminescente (LED) consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. À l'instar de GaN et grâce à sa large bande interdite (3,37 eV), l'oxyde de zinc trouve également sa place dans la réalisation de diodes électroluminescentes. Le ZnO a quelques avantages. On cite entre autre sa grande énergie de liaison de l'exciton (60 meV) contre 21 meV pour le GaN, lui conférant ainsi de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante [53].

I.4.2.4 Photocatalyseur

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur son principe inclut les étapes suivantes [56].

- Création de paires électron-trou : Lorsque le photocatalyseur est soumis à un rayonnement dont l'énergie égale ou supérieur à celle de la bande interdite, un électron passe de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a alors la création d'un trou dans la bande de valence et la libération d'un électron dans la bande de conduction.

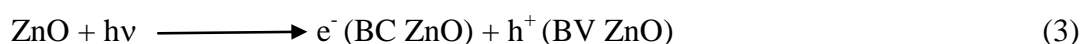
- Séparation des électrons et des trous : La durée de vie des paires électrons-trous est très courte et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur et pour que la photocatalyse soit efficace, il faut éviter la recombinaison. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges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

- Réactions d'oxydation et de réduction : Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Le photocatalyseur est au cœur du processus. Plusieurs semi-conducteurs ont une largeur de la bande interdite suffisante pour permettre la photocatalyse on cite à titre d'exemple : TiO_2 , SnO_2 , ZnS et ZnO .

La photocatalyse par ZnO est utilisée en général pour la dégradation des composés organiques, dans la purification de l'air, le traitement de l'eau, la décoloration d'effluents aqueux colorés et dans l'élimination des odeurs et le revêtement autonettoyant de surfaces et même pour la désinfection et de destruction de cellules, dans le traitement antibuée et entre dans la fabrication des matériaux autonettoyants [57–59].

I.4.2.5 Photoactivité du ZnO

L'oxyde de zinc est caractérisé par la présence du phénomène de photoactivité. Quand ZnO est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de sa bande interdite ($h\nu \geq E_g$), il y a une absorption de ces photons avec une création de paires électron-trou qui se dissocient en électrons libres e^- dans la bande de conduction et en trous h^+ dans la bande de valence de ZnO (équation 3) :



Ces électrons libres peuvent être utilisés directement pour créer de l'électricité dans une cellule solaire photovoltaïque ou pour provoquer des réactions photocatalytiques, pour dépolluer l'air et de l'eau. Mentionnant encore un autre phénomène particulier qui a été découvert récemment c'est la superhydrophilicité qui consiste à piéger les trous sur la surface de l'oxyde en causant une super mouillabilité qui confère à cet oxyde utilisé dans le vitrage l'appellation des surfaces intelligentes ou autonettoyantes.

I.4.3 Procédés d'élaboration de ZnO

En modifiant les conditions de synthèse, une grande variété de morphologies et de tailles d'oxyde de zinc nanométriques peuvent être obtenue : en forme d'agrégats, des nanoparticules sphériques, des nanofils, nanotubes, nano-fleurs, des nano-étoiles ou des

nano-disques. Cette versatilité aboutit à des propriétés différentes qui peuvent répondre aux besoins spécifiques pour des applications catalytiques, électroniques ou biomédicales [50].

I.4.3.1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Dans cette méthode, les films sont formés à partir de la phase gazeuse mais sans transformation chimique de précurseur. Seules les substances qui sont stables dans la phase gazeuse peuvent être dirigées vers le substrat. Généralement la technique PVD utilise l'évaporation thermique dans laquelle l'élément s'est évaporé dans un creuset et déposé sur un substrat [60,61].

I.4.3.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Dans l'industrie céramique le procédé de dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse consiste à mettre en contact un ou plusieurs composés volatils précurseurs du matériau à déposer, soit avec la surface à recouvrir soit avec un autre gaz au voisinage de cette surface de façon à provoquer directement sur le substrat une réaction chimique donnant au moins un produit solide défini et stable. Ce procédé nécessite systématiquement un apport d'énergie pour activer la réaction chimique et favoriser l'adhérence du dépôt. Ainsi, on peut produire des films minces de l'oxyde de zinc de cette technique [62].

I.4.3.3 La pyrolyse

On peut également obtenir des couches de l'oxyde de zinc par la technique de dépôt par la pyrolyse qui est très proche de celui de CVD, mais ici la solution qui contient des composés réactifs est vaporisée puis projeté à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique. Ainsi, l'expérience peut être réalisée à l'air libre au contraire du procédé CVD qui demande le vide. Il y a d'autres méthodes pour la réalisation des couches minces de l'oxyde de zinc qui sont basées sur une déposition à la phase vapeur. On cite, le Sputtering, l'épithaxie moléculaire, l'implantation ionique ...etc. [63].

I.4.3.4 Sol-gel

Le principe de base de la méthode Sol-gel (solution / gélification) est le suivant : une solution liquide (appelée le sol) à base de précurseurs organométalliques se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. Elle permet la réalisation d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes

(monolithes, films minces, poudres...) en utilisant une chimie douce conduisant à des matériaux très purs et stœchiométriques. Cette méthode entraîne la formation des films minces de l'oxyde de zinc, par l'hydrolyse et condensation des alkoxydes ou non-alkoxyde de zinc [64].

I.4.3.5 Méthode solvothermale et hydrothermale

Cette méthode emploie dans une réaction chimique un intermédiaire aqueux (hydrothermale) ou organique (solvothermale), à une température relativement basse [65–68]. La solvothermale peut contrôler la taille des grains, la morphologie des particules et la phase cristalline par la régulation de la composition de la solution, de la température, de la pression et par les propriétés des solvants.

I.4.3.6 Synthèse électrochimiques du ZnO en couches minces

On appelle couche mince, un revêtement dont l'épaisseur peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres. Ces revêtements modifient les propriétés du substrat sur lesquels ils sont déposés. Ils sont principalement utilisés [69,70]:

- Dans la fabrication de composants électroniques tels des cellules photovoltaïques 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 en servant de barrière thermique, le chromage c'est un exemple.
- Pour modifier les propriétés optiques d'objets. On cite en particulier, les revêtements décoratifs ou modifiant le pouvoir réflecteur de surfaces (verres anti-reflets ou miroirs).

L'intérêt des couches minces provient de la particularité de ces propriétés physico-chimiques acquises par le matériau en question. C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie et connaissent un développement de plus en plus accéléré depuis ces deux dernières décennies. Comme il a été rapporté dans la littérature, la nature du processus et la technique utilisées pour la synthèse, ont un impact important sur la nature et sur les différentes caractéristiques de couches minces de ZnO [71]. En 1996, deux méthodes alternatives pour l'électrodéposition de ZnO ont été introduites: La méthode à l'oxygène dissous développée par Peulon et Lincot [72], et la méthode au nitrate de zinc développée par Izaki et Omi [73]. La quantité d'activité de recherche associée à des méthodes de croissance similaires à faible coût et à basse température pour les matériaux ZnO a considérablement augmenté depuis lors néanmoins

le schéma de base pour produire du ZnO dans tel processus est généralement commence par une réduction électrochimique de nitrate NO_3^- , Dans la méthode au nitrate de zinc, tandis que dans la méthode de l'oxygène dissous, c'est du gaz O_2 qui a fait barboter dans la solution pour produire des ions hydroxyde OH^- , puis les ions OH^- réagissent avec les ions zinc Zn^{2+} pour éventuellement former du ZnO. Les ions Zn^{2+} sont déjà présents dans la méthode au nitrate de zinc, mais dans la méthode à l'oxygène dissous, ils doivent provenir d'une source secondaire telle que le chlorure de zinc, le perchlorate, l'acétate ou le sulfate [74].

Le potentiel d'application des dispositifs de ZnO dans différents domaines repose sur la réalisation des matériaux homogènes à grande échelle et surtout à faible coût, ainsi que le contrôle de différentes propriétés physico-chimiques fondamentales du matériau.

Comme mentionné ci-dessus, une grande variété de techniques de croissance a été explorée pour ces objectifs et obtenir des matériaux ZnO pour une large utilisation dans les applications d'appareils. En particulier, les processus de croissance à basse température des matériaux ZnO sont de plus en plus étudiés en raison de leur faible coût et potentiel d'extension.

La déposition électrochimique également appelé électrodéposition est un moyen polyvalent, peu coûteux, facile et évolutif, elle figure parmi les techniques utilisées pour former des films minces de l'oxyde de zinc de haute qualité et de divers formes à faible températures (généralement inférieures à $100\text{ }^\circ\text{C}$) [75–77]. Cette méthode traite de l'utilisation d'espèces réactives chargées diffusant à travers une solution, sous l'application d'un champ électrique externe. L'électrodéposition est réalisée dans une cellule électrochimique à trois électrodes, composée d'une électrode de référence (Ag/AgCl), la contre-électrode (fil ou feuille de platine), l'électrode de travail et la solution d'électrolyte. L'application d'une tension constante entre les électrodes permet la diffusion d'espèces réactives dans la solution d'électrolyte [78].

Ainsi, la maîtrise des différents paramètres (la densité de courant, le potentiel, le pH, la température et les concentrations des constituants de départ) de l'électrolyse peuvent nous permettre de contrôler les caractéristiques des films réalisés [78]. Mentionnant enfin que l'électrodéposition des films de l'oxyde de zinc a été réalisée à l'aide de plusieurs précurseurs de zinc. Dans ce travail nous avons opté pour cette méthode afin de préparer des films de ZnO. Nous allons citer quelques travaux sur l'électrodéposition en discutant les techniques électrochimiques utilisées et les paramètres influençant.

I.5 Le dioxyde de titane : propriétés, applications et procédés d'élaboration

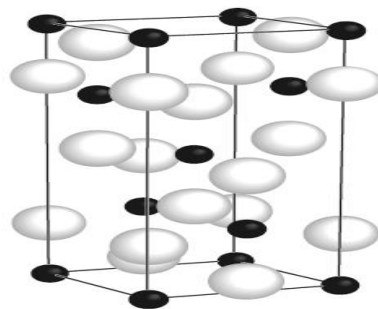
I.5.1 Propriétés de dioxyde de titane

I.5.1.1 Propriétés physiques

Le dioxyde de titane possède différentes caractéristiques uniques qui le rendent idéal pour de nombreuses applications. Il possède un point de fusion extrêmement élevé de 1843 °C et un point d'ébullition de 2792 °C. Il se trouve donc naturellement à l'état solide et, même sous sa forme de particule, est insoluble dans l'eau. Le TiO₂ possède également des propriétés isolantes. Contrairement aux autres matériaux blancs qui peuvent apparaître légèrement jaunes à la lumière, le TiO₂ apparaît toujours d'un blanc éclatant grâce à sa capacité à absorber les UV.

I.5.1.2 Structure cristalline

Le dioxyde de titane existe sous différentes formes cristallines : le rutile et l'anatase qui cristallisent dans le système quadratique et la brookite qui cristallise dans le système orthorhombique. L'anatase joue un rôle dans les applications de dioxyde de titane, surtout dans la photocatalyse. Sa structure est présentée ci-dessous (figure I-6). Dans l'anatase les ions O²⁻ forment un empilement cubique compact déformé. Or les cations Ti⁴⁺ occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres TiO₆ s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets. La longueur moyenne des liaisons Ti - O est de 1.93 Å dans l'anatase [79].



*Figure I-6 : Structure cristalline de la phase anatase de dioxyde de titane : Sphères noires Ti.
Sphères blanches O.*

I.5.1.3 Propriétés électriques

Le dioxyde de titane avec ses deux formes anatase et rutile, présente des propriétés électriques caractéristiques des semi-conducteurs classiques. La conductivité des films est modifiée sous stœchiométrie déficitaire en oxygène TiO_x (1.75 < x < 2). La conductivité augmente nettement avec la stœchiométrie passant de 10⁻³ à 10² S.cm⁻¹ pour l'anatase. L'augmentation de la conductivité est expliquée par la création des défauts tels que les

lacunes d'oxygène et les ions de Ti^{3+} qui créent un excès d'électrons dans le matériau augmentant le nombre de porteurs. Les lacunes d'oxygène agissent comme des donneurs [80].

I.5.1.4 Propriétés optiques et électroniques

Le dioxyde de titane de forme anatase est un semi-conducteur avec une large bande interdite. Cependant la transition directe de plus basse énergie est interdite par raison de symétrie. Le gap de l'anatase est donc indirect et a une valeur de 3,2 eV (384 nm) [81]. Cette valeur de gap donne lieu à une transition correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet. Ces propriétés optiques, ainsi sa non toxicité permettent au TiO_2 d'être employé par exemple comme écran anti UV pour les crèmes solaires. Par conséquent, son coefficient d'absorption est faible pour les longueurs d'onde d'énergie proche de l'énergie du gap. Il est donc nécessaire de mesurer l'absorption de TiO_2 sur des solutions concentrées, afin de diminuer l'erreur sur la mesure.

Les différentes variétés de dioxyde de titane ont un indice de réfraction n élevé dans le visible. Il résulte, d'une forte absorption dans l'UV. La variété rutil possède ainsi un indice de réfraction n proche de 2,66 plus élevé que celui de la variété anatase 2.54. De par son indice de diffusion élevé dans le visible, le dioxyde de titane est le pigment blanc le plus utilisé, et grâce à son absorption importante dans l'UV, le dioxyde de titane est aussi abondamment utilisé dans les crèmes solaires comme absorbeur UV.

I.5.2 Applications de dioxyde de titane TiO_2

Comme tous les oxydes de métaux de transitions, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications pouvant être classées en catégories relatives à ses propriétés optiques, photocatalytiques, électriques et ses propriétés d'hydrophobicité. Étant facilement réductible, le dioxyde de titane occupe une place privilégiée parmi ces oxydes. Donc dans les applications on se contente surtout de ses utilisations dans les systèmes photocatalytiques, les phénomènes super-hydrophilicité, les cellules solaires à colorant, les guides d'ondes et les systèmes électrochromes.

I.5.2.1 Les guides d'ondes

Le principe du guidage optique est de contraindre un champ électromagnétique à se propager dans une direction bien précise tout en gardant ce champ confiné dans un espace restreint. Pour cela, on utilise le fait qu'il peut y avoir réflexion totale du champ électromagnétique à l'interface entre deux milieux d'indices différents [82]. Les

revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terre rare [83] ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres [84].

I.5.2.2 Photocatalyse hétérogène

Le dioxyde de titane dans les deux structures anatase et rutile est très utilisé en photocatalyse hétérogène car il est très stable, non toxique, efficace, peu coûteux et ne libère pas de métaux lourds, ce qui permet son utilisation à l'échelle industrielle. Cette activité est due aux propriétés électroniques des deux polymorphes. En effet, l'énergie de la bande interdite de l'anatase (3,23 eV, 384 nm) et la position de la bande de valence permet la formation de trous énergétiques et une oxydation facile des espèces adsorbées. L'anatase a été identifié comme la variété la plus efficace des deux en photocatalyse. Cette différence d'efficacité peut être attribuée à différents paramètres. La mobilité des charges créées dans la matrice du semi-conducteur TiO_2 sous l'impact des photons, la taille des grains, la surface spécifique, le teneur en OH^- de la surface, l'adsorption des espèces à décomposer, l'absorption des photons UV sont des paramètres dont l'effet joue un rôle primordial sur la différence d'activité entre les deux variétés allotropiques [85,86].

I.5.2.3 Le phénomène de super-hydrophilicité

Il existe un phénomène appelé super-hydrophilicité qui a été mis en évidence sur TiO_2 . Quand la surface du TiO_2 est exposée à un rayonnement UV, l'angle de contact avec l'eau diminue graduellement et après une exposition suffisamment longue à la lumière, la surface devient super-hydrophile. Lorsque l'angle de contact devient proche de zéro, la surface du matériau ne retient plus l'eau. Cependant, ces surfaces ne conservent pas ce caractère hydrophile très longtemps. Certains interprètent le phénomène par la rugosité de la surface, car cela induit à la création des petits trous entre les nanoparticules, ce qui conduit les gouttes de l'eau à se répandre sur la surface, vu aux effets des phénomènes capillaires [87].

I.5.2.4 Les cellules solaires à colorant

Depuis les travaux de Grätzel en 1980 [88], le domaine des cellules solaires à colorant (DSCs) a attiré un grand intérêt, résultant de leur faible prix de revient, la compatibilité avec l'environnement et la haute efficacité photovoltaïque en comparaison avec les cellules solaires de silicium. L'absorption de la lumière est assurée par une monocouche de colorant (généralement un complexe organique) de propriétés bien choisies, adsorbé chimiquement à la surface du semi-conducteur. Après avoir été excité

par l'absorption d'un photon de lumière, le colorant, peut transférer un électron au semiconducteur (injection). Le champ régnant au sien du matériau permet l'extraction de cet électron. La charge positive est transférée au colorant du médiateur (redox) présent dans la solution dont est remplie la cellule (interception) et est par son intermédiaire acheminée à la contre-électrode. Par ce dernier transfert d'électron, qui voit le médiateur retourner à l'état réduit, le circuit est bouclé. La phase anatase de TiO_2 , dont surface spécifique importante, ce qui permet d'adsorber une grande quantité du colorant ; constitue la meilleure photoélectrode dans les matériaux DSCs [89,90].

I.5.3 Procédés d'élaboration de dioxyde de titane TiO_2

Le dioxyde de titane peut être préparé en forme de poudre, de cristaux ou de films minces. Plusieurs méthodes permettent surtout de préparer des films minces de dioxyde de titane à partir d'une phase gazeuse comme la déposition chimique en phase vapeur (CVD), la déposition physique en phase vapeur (PVD), la pyrolyse (SPD), Sputtering...etc. Et pour l'élaboration à partir de liquides on cite le procédé Sol-gel, la méthode de précipitation, la méthode hydrothermale et la déposition électrochimique...et.

I.5.3.1 Déposition chimique en phase vapeur

Dans l'industrie céramique le procédé de dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse consiste à mettre en contact un ou plusieurs composés volatils précurseurs du matériau à déposer, soit avec la surface à recouvrir soit avec un autre gaz au voisinage de cette surface de façon à provoquer directement sur le substrat une réaction chimique donnant au moins un produit solide défini et stable. Ce procédé nécessite systématiquement un apport d'énergie pour activer la réaction chimique et favoriser l'adhérence du dépôt. Ainsi, on peut produire des films minces de dioxyde de titane de cette technique [91,92].

I.5.3.2 Déposition physique en phase vapeur

C'est une autre technique de déposition des films minces. Les films sont formés à partir de la phase gazeuse mais sans transformation chimique de précurseur. Seules les substances qui sont stables dans la phase gazeuse peuvent être dirigées vers le substrat. Généralement la technique PVD utilise l'évaporation thermique dans laquelle l'élément s'est évaporé dans un creuset et déposé sur un substrat. On utilise beaucoup cette technique pour obtenir des couches minces de dioxyde de titane [93].

I.5.3.3 La pyrolyse

On peut également obtenir les couches de dioxyde de titane par la technique de dépôt par SPD [94,95] qui est très proche de celui de CVD, mais ici la solution qui contient des composés réactifs est vaporisée puis projeté à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique. Ainsi, l'expérience peut être réalisée à l'air libre au contraire du procédé CVD qui demande le vide. Par ailleurs, il y a d'autres méthodes pour la réalisation des couches minces de dioxyde de titane qui sont basées sur une déposition à la phase vapeur. On cite, le Sputtering [96], implantation ionique [97,98]...etc.

I.5.3.4 La méthode solvothermale

Cette méthode emploie dans une réaction chimique un intermédiaire aqueux (méthode hydrothermale), ou organique (méthode solvothermale) à une température relativement basse (généralement inférieur à 250 °C) [99,100]. La solvothermale peut contrôler la taille des grains, la morphologie des particules et la phase cristalline par la régulation de la composition de la solution, de la température, de la pression et par les propriétés des solvants. Un grand intérêt est porté au traitement hydrothermal de dioxyde de titane à l'état amorphe $TiO_2.nH_2O$. On utilise comme sources, pour la préparation des films de dioxyde de titane : $TiOSO_4$, $TiCl_4$ et $H_2TiO(C_2O_4)_2$ dans une solution acide, ainsi on utilise le titane.

I.5.3.5 La méthode Sol-gel

Le principe de base de la méthode Sol-gel (solution / gélification) est le suivant : une solution liquide (appelée le sol) à base de précurseurs organométalliques se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. Elle permet la réalisation d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (monolithes, films minces, poudres,...) en utilisant une chimie douce conduisant à des matériaux très purs et stœchiométriques. Cette méthode entraîne la formation des films minces de dioxyde de titane, par l'hydrolyse et condensation des alkoxydes ou non-alkoxyde de titane [101,102].

I.5.3.6 La méthode de précipitation

Cette méthode implique la précipitation des hydroxydes par l'addition d'une solution basique à la matière première suivie par la calcination pour cristalliser l'oxyde. À l'aide de

cette méthode on peut réaliser des films minces de dioxyde de titane dont l'anatase, à partir des chlorures et des sulfates [103,104].

I.5.3.7 Synthèse électrochimique de dioxyde de titane

La synthèse électrochimique figure parmi les techniques utilisées pour former des films minces de dioxyde de titane de haute qualité. Ainsi les différents paramètres variables (la densité de courant, le potentiel, le pH, la température et les concentrations des constituants de départ) de l'électrolyse peuvent nous permettre de contrôler facilement les caractéristiques des films réalisés. Mentionnant enfin que l'électrodéposition des films de dioxyde de titane a été réalisée à l'aide de plusieurs précurseurs de titane. Dans ce travail nous avons opté pour cette méthode quant à la réalisation des films de dioxyde de titane. Nous allons citer quelques travaux de différents auteurs dans ce domaine.

L'élaboration des couches de dioxyde de titane électrochimiquement a été réalisé à partir des chlorures tel TiCl_3 comme précurseur dans un milieu acide [105]. ou à partir de TiCl_4 comme produit de départ à une température relativement basse (environ 0°C) en présence de peroxyde d'hydrogène ou KNO_3 comme des agents oxydants [106] et parfois par l'ajout d'un surfactant tel cetyltriethylammonium bromide (CTAB) qui facilite l'adsorption des ions de NO_3^- et donc leur réduction, avec formation des couches plus épaisses [107].

D'autres auteurs ont pu préparer des couches minces de dioxyde de titane, sur une plaque d'alumine, à partir de $(\text{NH}_4)[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ hydrolysé, suivi par une électrolyse pulsée de TiCl_3 [108]; ou à partir d'une solution aqueuse contenant un mélange de $(\text{NH}_4)[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ et $(\text{COOH})_2$ [109]. Ces couches préparées ont démontré une haute activité catalytique pour la décomposition d'éthanol.

D'autre part, l'électrodéposition de dioxyde de titane peut se faire d'une façon simple en utilisant un fil ou une plaque de titane comme anode sacrificielle dans un bain qui contient un électrolyte dissout généralement dans l'acétone ou dans l'acétonitrile [110].

La préparation des couches minces de dioxyde de titane est possible à partir d'un précurseur organique à savoir l'alkoxyde de titane. Ainsi, d'une façon similaire à la méthode sol-gel certains auteurs à partir de l'isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OPr})_4$, dissout dans l'isopropanol, et dans un bain électrolytique de perchlorate de lithium LiClO_4 , ont pu déposer de dioxyde de titane sur un verre conducteur ITO [111].

Récemment, on a pu préparer des couches de dioxyde de titane, en dissolvant l'oxosulfate de titane TiOSO_4 préparé en trois étapes dans une solution qui contient de l'eau oxygénée H_2O_2 et le nitrate de potassium KNO_3 sous une température relativement basse (inférieur à 10°C), on applique un potentiel approprié (environ -1.1 V), pour avoir un film de notre oxyde [112].

Signalons enfin, que les films obtenus électrochimiquement par différentes méthodes ont la forme d'un gel amorphe dont la formule chimique générale est $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, donc nécessitant toujours un recuit final approprié pour aboutir à la structure cristalline de dioxyde de titane désirée, selon bien sûr la température et le temps de recuit.

I.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit le phénomène de la pollution, ses impacts et les différents procédés de dépollution. Puis, nous avons procédé à la description des semiconducteurs, en mettant l'accent sur l'oxyde de zinc et le dioxyde de titane (TiO_2), en décrivant leurs propriétés, leurs applications et leurs méthodes d'élaborations, en donnant de l'importance surtout aux méthodes électrochimiques.

Références bibliographiques

- [1] G. Wassim, Cours de pollution et nuisances, Université de GABES. 2017 (2017) 27. <http://www.fsg.rnu.tn/imgsite/cours/Cours de pollution et nuisances chapitre I et II.pdf>.
- [2] S. Denaeyer De Smet, P. Duvingneaud, Accumulation de métaux lourds toxiques dans divers écosystèmes terrestres pollués par des retombées d'origine industrielle, BULL.SOC.ROY.BOT.BELG. 107 (1974) 147–156.
- [3] F.S. Rowland, Chlorofluorocarbons and the depletion of stratospheric ozone, American Scientist. 77 (1989) 36–45. <https://www.jstor.org/stable/27855550>.
- [4] Y. Ferro, Évaluation de l'impact des rejets urbains de temps de pluie sur le compartiment algal des écosystèmes aquatiques : Mise au point d'outils pour la surveillance des milieux récepteurs, Lyon, INSA, 2013. <http://www.theses.fr/2013ISAL0091>.
- [5] T.-H. Debieche, evolution of water quality (salinity, nitrogen and heavy metals) under the effect of saline pollution, agricultural and industrial application to the low plain of Seybouse - North-East Algeria, 2002.
- [6] F. Amrani, J. Prud'homme, C. Maesano, I. Annesi-Maesano, Évolution de la pollution atmosphérique urbaine dans 13 grandes villes françaises entre 2008 et 2015, Revue Des Maladies Respiratoires. 36 (2019) 1096–1106. <https://doi.org/10.1016/j.rmr.2019.09.003>.
- [7] A. Mcculloch, J.M. Last, greenhouse effect, New York, NY (USA); John Wiley and Sons Inc., 1989. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(89\)92791-8](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(89)92791-8).
- [8] M.A. Zambrano-Monserrate, M.A. Ruano, L. Sanchez-Alcalde, Indirect effects of COVID-19 on the environment, Science of the Total Environment. 728 (2020) 138813. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138813>.
- [9] R. Bao, A. Zhang, Does lockdown reduce air pollution? Evidence from 44 cities in northern China, Science of the Total Environment. 731 (2020) 139052. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139052>.

- [10] M. Farhadian, D. Duchez, C. Vachelard, C. Larroche, Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors—A review, *Water Research*. 42 (2008) 1325–1341. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.021>.
- [11] G.. Jayson, T.. Lawless, D. Fairhurst, The adsorption of organic and inorganic phosphates onto a new activated carbon adsorbent, *Journal of Colloid and Interface Science*. 86 (1982) 397–410. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90085-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90085-6).
- [12] M. Takht Ravanchi, T. Kaghazchi, A. Kargari, Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review, *Desalination*. 235 (2009) 199–244. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.042>.
- [13] M. Guida, M. Mattei, C. Della Rocca, G. Melluso, S. Meriç, Optimization of alum-coagulation/flocculation for COD and TSS removal from five municipal wastewater, *Desalination*. 211 (2007) 113–127. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.02.086>.
- [14] A.A. Stevens, C.J. Slocum, D.R. Seeger, G.G. Robeck, Chlorination of Organics in Drinking Water, *Journal - American Water Works Association*. 68 (1976) 615–620. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1976.tb02506.x>.
- [15] U. von Gunten, Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Water Research*. 37 (2003) 1443–1467. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00457-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00457-8).
- [16] S. Komtchou, A. Dirany, P. Drogui, P. Lafrance, Application des procédés d’oxydation avancée pour le traitement des eaux contaminées par les pesticides - revue de littérature, *Revue Des Sciences de l’Eau*. 29 (2016) 231–262. <https://doi.org/10.7202/1038926ar>.
- [17] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, Procédés d’oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Revue Des Sciences de l’eau/Journal of Water Science*. 22 (2009) 535–564. <https://doi.org/10.7202/038330ar>.
- [18] C. Guillard, B. Kartheuser, S. Lacombe, La photocatalyse: dépollution de l’eau ou de l’air et matériaux autonettoyants, *Techniques de l’Ingénieur J*. 1270 (2011).

- [19] R.A. S Chergui–Bouafia, Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux - Cder, Revue Des Energies Renouvelables. (2007) 163–170. <https://www.topcours.com/b-document-75802.htm>.
- [20] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 9 (2008) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>.
- [21] O. Zahraa, L. Sauvanaud, G. Hamard, M. Bouchy, Kinetics of atrazine degradation by photocatalytic process in aqueous solution, International Journal of Photoenergy. 5 (2003) 87–93. <https://doi.org/10.1155/S1110662X03000187>.
- [22] M.M. Haque, M. Muneer, D.W. Bahnemann, Semiconductor-Mediated Photocatalyzed Degradation of a Herbicide Derivative, Chlorotoluron, in Aqueous Suspensions, Environmental Science & Technology. 40 (2006) 4765–4770. <https://doi.org/10.1021/es060051h>.
- [23] S. Tunesi, M.A. Anderson, Photocatalysis of 3,4-DCB in TiO₂ aqueous suspensions; effects of temperature and light intensity; CIR-FTIR interfacial analysis, Chemosphere. 16 (1987) 1447–1456. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(87\)90084-1](https://doi.org/10.1016/0045-6535(87)90084-1).
- [24] E. Evgenidou, K. Fytianos, I. Poulios, Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO₂ and ZnO as catalysts, Applied Catalysis B: Environmental. 59 (2005) 81–89. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.01.005>.
- [25] Z. Shourong, H. Qingguo, Z. Jun, W. Bingkun, A study on dye photoremoval in TiO₂ suspension solution, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 108 (1997) 235–238. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00014-2](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00014-2).
- [26] C.B. Tay, S.J. Chua, K.P. Loh, Investigation of morphology and photoluminescence of hydrothermally grown ZnO nanorods on substrates pre-coated with ZnO nanoparticles, Journal of Crystal Growth. 311 (2009) 1278–1284. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.12.053>.
- [27] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak,

- Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today*. 147 (2009) 1–59. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>.
- [28] D. Kaplan, I. Solomon, N.F. Mott, Explanation of the large spin-dependent recombination effect in semiconductors, *Journal de Physique Lettres*. 39 (1978) 51–54. <https://doi.org/10.1051/jphyslet:0197800390405100>.
- [29] L.M. Peter, Semiconductor Electrochemistry, in: *Photoelectrochemical Solar Fuel Production*, Springer International Publishing, Cham, 2016. https://doi.org/10.1007/978-3-319-29641-8_1.
- [30] Y. Hamada, *Circuits électroniques*, O.P.U, Alger, 1990.
- [31] K. Rajeshwar, Fundamentals of semiconductor electrochemistry and photoelectrochemistry, *Encyclopedia of Electrochemistry*. 6 (2007) 1–53. <https://doi.org/10.1002/9783527610426.bard060001>.
- [32] H. Leidheiser, Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes, *Journal of Colloid and Interface Science*. 88 (1982) 310. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90180-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90180-1).
- [33] J.F. Dewald, The Charge and Potential Distributions at the Zinc Oxide Electrode, *Bell System Technical Journal*. 39 (1960) 615–639. <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1960.tb03935.x>.
- [34] V.A. Myamlin, Y. V. Pleskov, Electrochemistry of Semiconductors, *Electrochemistry of Semiconductors*. 17 (1967) 87–92. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-6533-2>.
- [35] G. Horowitz, A. Bourrasse, l'énergie, *Revue Phys. Appl.* 15 (1980) 463–476.
- [36] J. Mesplède, *Thermodynamique, matériaux inorganiques: PC: chimie*, Bréal, 2000.
- [37] N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*. Oxford: Butterworth-Heinemann, (1997).
- [38] A. Stadler, *Transparent Conducting Oxides—An Up-To-Date Overview*, Materials.

- 5 (2012) 661–683. <https://doi.org/10.3390/ma5040661>.
- [39] N.H. Kim, H.W. Kim, Room temperature growth of zinc oxide films on Si substrates by the RF magnetron sputtering, *Materials Letters*. 58 (2004) 938–943. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.07.040>.
- [40] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C.G. Van de Walle, First-principles study of native point defects in ZnO, *Physical Review B*. 61 (2000) 15019–15027. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.15019>.
- [41] L. Pauling, The sizes of ions and the structure of ionic crystals, *Journal of the American Chemical Society*. 49 (1927) 765–790. <https://doi.org/10.1021/ja01402a019>.
- [42] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A*. 32 (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [43] A.H. MacDonald, D.S. Ritchie, Hydrogenic energy levels in two dimensions at arbitrary magnetic fields, *Physical Review B*. 33 (1986) 8336–8344. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8336>.
- [44] R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 1971.
- [45] E.. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Structural and optical properties of sputtered ZnO films, *Thin Solid Films*. 348 (1999) 165–172. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00060-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00060-7).
- [46] E. Ziegler, A. Heinrich, H. Oppermann, G. Stöver, Electrical properties and non-stoichiometry in ZnO single crystals, *Physica Status Solidi (A)*. 66 (1981) 635–648. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210660228>.
- [47] Van De Walle CG, Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide, *Physical Review Letters*. 85 (2000) 1012–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.1012>.
- [48] J.D. Albrecht, P.P. Ruden, S. Limpijumnong, W.R.L. Lambrecht, K.F. Brennan, High field electron transport properties of bulk ZnO, *Journal of Applied Physics*. 86 (1999) 6864–6867. <https://doi.org/10.1063/1.371764>.

- [49] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics*. 98 (2005) 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- [50] A. Kolodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Zinc oxide-from synthesis to application: A review, *Materials*. 7 (2014) 2833–2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>.
- [51] C. Klingshirn, ZnO: Material, Physics and Applications, *ChemPhysChem*. 8 (2007) 782–803. <https://doi.org/10.1002/cphc.200700002>.
- [52] L. Schmidt-Mende, J.L. MacManus-Driscoll, ZnO - nanostructures, defects, and devices, *Materials Today*. 10 (2007) 40–48. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70078-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70078-0).
- [53] I. 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>.
- [54] M. Debliquy, *Capteurs de gaz à semi-conducteurs*, Ed. Techniques Ingénieur, 2006. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/metrologie-relative-aux-gaz-42539210/capteurs-de-gaz-a-semi-conducteurs-r2385/#details>.
- [55] J. Zhang, S. Wang, Y. Wang, M. Xu, H. Xia, S. Zhang, W. Huang, X. Guo, S. Wu, ZnO hollow spheres: Preparation, characterization, and gas sensing properties, *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 139 (2009) 411–417. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.03.014>.
- [56] A. Laplanche, La photocatalyse, une technique prometteuse en émergence, *La Revue Trimestrielle Du Réseau Ecrin*. 60 (2005) 20-26.
- [57] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process, *Journal of Hazardous Materials*. 173 (2010) 445–449. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.104>.

- [58] K. Qi, B. Cheng, J. Yu, W. Ho, Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO, *Journal of Alloys and Compounds*. 727 (2017) 792–820. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.142>.
- [59] O. Chin Boon, L.Y. Ng, A. Mohammad, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 81 (2018) 536–551. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>.
- [60] P.A. Savale, Physical Vapor Deposition (PVD) Methods for Synthesis of Thin Films: A Comparative Study, *Scholars Research Library Archives of Applied Science Research*. 8 (2016) 1–8. <http://scholarsresearchlibrary.com/archive.html>.
- [61] G. Jimenez-Cadena, E. Comini, M. Ferroni, A. Vomiero, G. Sberveglieri, Synthesis of different ZnO nanostructures by modified PVD process and potential use for dye-sensitized solar cells, *Materials Chemistry and Physics*. 124 (2010) 694–698. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.07.035>.
- [62] T. Hirate, S. Sasaki, W. Li, H. Miyashita, T. Kimpara, T. Satoh, Effects of laser-ablated impurity on aligned ZnO nanorods grown by chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*. 487 (2005) 35–39. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.01.031>.
- [63] X. Lu, R. Zhu, Y. He, Electrodeposited thin oxide films, *Surface and Coatings Technology*. 79 (1996) 19–24. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02456-5](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02456-5).
- [64] J.G. Quiñones-Galván, I.M. Sandoval-Jiménez, H. Tototzintle-Huitile, L.A. Hernández-Hernández, F. de Moure-Flores, A. Hernández-Hernández, E. Campos-González, A. Guillén-Cervantes, O. Zelaya-Angel, J.J. Araiza-Ibarra, Effect of precursor solution and annealing temperature on the physical properties of Sol–Gel-deposited ZnO thin films, *Results in Physics*. 3 (2013) 248–253. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2013.11.001>.
- [65] R.A. Laudise, A.A. Ballman, Hydrothermal synthesis of zinc oxide and zinc sulfide, *Journal of Physical Chemistry*. 64 (1960) 688–691. <https://doi.org/10.1021/j100834a511>.
- [66] B. Liu, H.C. Zeng, Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods in the diameter regime

- of 50 nm, *Journal of the American Chemical Society*. 125 (2003) 4430–4431. <https://doi.org/10.1021/ja0299452>.
- [67] A. Šarić, I. Despotović, G. Štefanić, Solvothermal synthesis of zinc oxide nanoparticles: A combined experimental and theoretical study, *Journal of Molecular Structure*. 1178 (2019) 251–260. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.10.025>.
- [68] I.A. Nagornov, A.S. Mokrushin, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, P.Y. Gorobtsov, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, Zinc oxide obtained by the solvothermal method with high sensitivity and selectivity to nitrogen dioxide, *Ceramics International*. 46 (2020) 7756–7766. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.279>.
- [69] J.A. Thornton, J.E. Greene, R.F. Bunshah, *Handbook of Deposition Technologies for films and coatings*, Park Ridge, 1994.
- [70] R.F. Bunshah, *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, technology, and applications*, William Andrew, 1994. <https://www.elsevier.com/books/handbook-of-deposition-technologies-for-films-and-coatings/bunshah/978-0-8155-1337-7>.
- [71] A. Mennad, Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications, *Revue Des Energies Renouvelables*. 18 (2015) 713.
- [72] S. Peulon, D. Lincot, Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films, *Advanced Materials*. 8 (1996) 166–170. <https://doi.org/10.1002/adma.19960080216>.
- [73] M. Izaki, T. Omi, Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction, *Applied Physics Letters*. 68 (1996) 2439–2440. <https://doi.org/10.1063/1.116160>.
- [74] M. Allan Thomas, J. Cui, Electrodeposition of ZnO nanostructures: Growth, doping, and physical properties, in: *Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochemical Synthesis Methods, Properties, and Characterization Techniques*, Springer, Schweiz, (2016) 647–680. https://doi.org/10.1007/978-3-319-15266-0_19.

- [75] M. Kumar, C. Sasikumar, Electrodeposition of Nanostructured ZnO Thin Film: A Review, *American Journal of Materials Science and Engineering*. 2 (2014) 18–23. <https://doi.org/10.12691/ajmse-2-2-2>.
- [76] M. Skompska, K. Zarębska, Electrodeposition of ZnO nanorod arrays on transparent conducting substrates-a review, *Electrochimica Acta*. 127 (2014) 467–488. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.049>.
- [77] T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, H. Minoura, Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths, *Thin Solid Films*. 451–452 (2004) 166–169. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.10.097>.
- [78] M. Laurenti, V. Cauda, Porous zinc oxide thin films: Synthesis approaches and applications, *Coatings*. 8 (2018) 67. <https://doi.org/10.3390/coatings8020067>.
- [79] M. Bernard, F. Busnot, *Chimie générale et minérale*, Dunod, 1978.
- [80] N. Sbaï, J. Perrère, B. Gallas, E. Millon, W. Seiler, M.C. Bernard, Structural, optical, and electrical properties of epitaxial titanium oxide thin films on LaAlO₃ substrate, *Journal of Applied Physics*. 104 (2008) 33529. <https://doi.org/10.1063/1.2964114>.
- [81] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P.E. Schmid, F. Lévy, Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films, *Journal of Applied Physics*. 75 (1994) 2042–2047. <https://doi.org/10.1063/1.356306>.
- [82] A. Bahtat, M. Bouderbala, M. Bahtat, M. Bouazaoui, J. Mugnier, M. Druetta, Structural characterisation of Er³⁺ doped sol–gel TiO₂ planar optical waveguides, *Thin Solid Films*. 323 (1998) 59–62. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)01027-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)01027-4).
- [83] P.P. Herrmann, D. Wildmann, Fabrication of Planar Dielectric Waveguides with High Optical Damage Threshold, *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 19 (1983) 1735–1738. <https://doi.org/10.1109/JQE.1983.1071814>.
- [84] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, J. Bartella, J. Schroeder, A. Zmelty, Some properties of TiO₂ layers prepared by medium frequency reactive sputtering,

- Surface and Coatings Technology. 112 (1999) 261–266.
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00751-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00751-8).
- [85] K. Rajeshwar, Photoelectrochemistry and the environment, *Journal of Applied Electrochemistry*. 25 (1995) 1067–1082. <https://doi.org/10.1007/BF00242533>.
- [86] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*. 53 (1999) 115–129. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8).
- [87] S. Song, L. Jing, S. Li, H. Fu, Y. Luan, Superhydrophilic anatase TiO₂ film with the micro- and nanometer-scale hierarchical surface structure, *Materials Letters*. 62 (2008) 3503–3505. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.03.005>.
- [88] B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*. 353 (1991) 737–740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>.
- [89] B.Q. Liu, X.P. Zhao, W. Luo, The synergistic effect of two photosynthetic pigments in dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells, *Dyes and Pigments*. 76 (2008) 327–331. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.09.004>.
- [90] X. Tang, J. Qian, Z. Wang, H. Wang, Q. Feng, G. Liu, Comparison of low crystallinity TiO₂ film with nanocrystalline anatase film for dye-sensitized solar cells, *Journal of Colloid and Interface Science*. 330 (2009) 386–391. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.10.072>.
- [91] W. Yang, C.A. Wolden, Plasma-enhanced chemical vapor deposition of TiO₂ thin films for dielectric applications, *Thin Solid Films*. 515 (2006) 1708–1713. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.06.010>.
- [92] W.G. Lee, S.I. Woo, J.C. Kim, S.H. Choi, K.H. Oh, Preparation and properties of amorphous TiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*. 237 (1994) 105–111. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)90245-3](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)90245-3).
- [93] K. Baba, S. Bulou, M. Quesada-Gonzalez, S. Bonot, D. Collard, N.D. Boscher, P. Choquet, Significance of a Noble Metal Nanolayer on the UV and Visible Light

- Photocatalytic Activity of Anatase TiO₂ Thin Films Grown from a Scalable PECVD/PVD Approach, *ACS Applied Materials and Interfaces*. 9 (2017) 41200–41209. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10904>.
- [94] M. Okuya, K. Nakade, S. Kaneko, Porous TiO₂ thin films synthesized by a spray pyrolysis deposition (SPD) technique and their application to dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 70 (2002) 425–435. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(01\)00033-2](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(01)00033-2).
- [95] M. Okuya, N.A. Prokudina, K. Mushika, S. Kaneko, TiO₂ thin films synthesized by the spray pyrolysis deposition (SPD) technique, *Journal of the European Ceramic Society*. 19 (1999) 903–906. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00341-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00341-0).
- [96] S. Takeda, S. Suzuki, H. Odaka, H. Hosono, Photocatalytic TiO₂ thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering, *Thin Solid Films*. 392 (2001) 338–344. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01054-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01054-9).
- [97] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, Y. Ichihashi, F. Goto, M. Ishida, T. Sasaki, M. Anpo, Application of ion beam techniques for preparation of metal ion-implanted TiO₂ thin film photocatalyst available under visible light irradiation: Metal ion-implantation and ionized cluster beam method, *Journal of Synchrotron Radiation*. 8 (2001) 569–571. <https://doi.org/10.1107/S090904950001712X>.
- [98] M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Matsuoka, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh, N. Iwamoto, Photocatalytic decomposition of NO under visible light irradiation on the Cr-ion-implanted TiO₂ thin film photocatalyst, *Catalysis Letters*. 67 (2000) 135–137. <https://doi.org/10.1023/a:1019065521567>.
- [99] T.D. Dongale, S.S. Shinde, R.K. Kamat, K.Y. Rajpure, Nanostructured TiO₂ thin film memristor using hydrothermal process, *Journal of Alloys and Compounds*. 593 (2014) 267–270. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.093>.
- [100] Y.G. Seo, M.A. Kim, H. Lee, W. Lee, Solution processed thin films of non-aggregated TiO₂ nanoparticles prepared by mild solvothermal treatment, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 95 (2011) 332–335. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.05.023>.

- [101] C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri, G. Sberveglieri, TiO₂ thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications, *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 68 (2000) 189–196. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00428-7](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00428-7).
- [102] T. Wen, J. Gao, J. Shen, Z. Zhou, Preparation and characterization of TiO₂ thin films by the sol-gel process, *Journal of Materials Science*. 36 (2001) 5923–5926. <https://doi.org/10.1023/A:1012989012840>.
- [103] D.P. Dubal, D.S. Dhawale, A.M. More, C.D. Lokhande, Synthesis and characterization of photosensitive TiO₂ nanorods by controlled precipitation route, *Journal of Materials Science*. 46 (2011) 2288–2293. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5070-7>.
- [104] K.-J. Kim, K.D. Benkstein, J. van de Lagemaat, A.J. Frank, Characteristics of Low-Temperature Annealed TiO₂ Films Deposited by Precipitation from Hydrolyzed TiCl₄ Solutions, *Chemistry of Materials*. 14 (2002) 1042–1047. <https://doi.org/10.1021/cm0106421>.
- [105] L. Kavan, B. O'Regan, A. Kay, M. Grätzel, Preparation of TiO₂ (anatase) films on electrodes by anodic oxidative hydrolysis of TiCl₃, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 346 (1993) 291–307. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)85020-H](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)85020-H).
- [106] I. Zhitomirsky, Cathodic electrosynthesis of titania films and powders, *Nanostructured Materials*. 8 (1997) 521–528. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(97\)00184-0](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(97)00184-0).
- [107] H.J. An, S.R. Jang, R. Vittal, J. Lee, K.J. Kim, Cationic surfactant promoted reductive electrodeposition of nanocrystalline anatase TiO₂ for application to dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*. 50 (2005) 2713–2718. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.11.017>.
- [108] Y. Matsumoto, Y. Ishikawa, M. Nishida, S. Ii, A New Electrochemical Method to Prepare Mesoporous Titanium(IV) Oxide Photocatalyst Fixed on Alumite Substrate, *Journal of Physical Chemistry B*. 104 (2000) 4204–4209. <https://doi.org/10.1021/jp9944177>.
- [109] Y. Ishikawa, Y. Matsumoto, Electrodeposition of TiO₂ photocatalyst into nano-

pores of hard alumite, *Electrochimica Acta*. 46 (2001) 2819–2824.

- [110] K. Kamada, M. Mukai, Y. Matsumoto, Electrodeposition of titanium (IV) oxide film from sacrificial titanium anode in I₂-added acetone bath, *Electrochimica Acta*. 47 (2002) 3309–3313. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00251-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00251-7).
- [111] R. Shacham, D. Avnir, D. Mandler, Electrodeposition of Dye-Doped Titania Thin Films, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 31 (2004) 329–334. <https://doi.org/10.1023/B:JSST.0000048012.14882.38>.
- [112] S. Karuppuchamy, Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells, *Solid State Ionics*. 151 (2002) 19–27. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00599-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00599-4).

II. Chapitre 2 : Matériel, Techniques d'élaboration et de caractérisation

II.1 Introduction

Après la mise au point bibliographique sur le phénomène de la pollution et la description de l'oxyde de zinc et du dioxyde de titane, ainsi que leurs applications, nous exposons le protocole expérimental dans ce chapitre. Nous évoquerons les produits chimiques utilisés, et les montages mis en place, pour l'électrodéposition de ces deux oxydes sous formes de couches minces, sur des substrats de verre conducteur. Les différentes techniques électrochimiques et physico-chimiques employés, pour l'élaboration et la caractérisation y sont également décrites.

II.2 Matériel et montage d'élaboration

II.2.1 Produits chimiques

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

- L'oxosulfate de titane [(TiOSO₄), produit Sigma Aldrich], comme précurseur de l'oxyde de titane.
- Chlorures de zinc [(ZnCl₂)], nitrates de zinc [(Zn(NO₃)₂.6H₂O)], et acétates de zinc [(Zn(CH₃COO)₂.2H₂O)], produit Sigma Aldrich, comme précurseurs de l'oxyde de zinc.
- Nitrate de potassium [(KNO₃), produit Biochem], comme précurseur d'oxygène
- L'eau oxygénée [(H₂O₂, produit Sigma Aldrich)] comme électrolyte de déposition.
- Le chlorure de potassium (KCl) servant comme électrolyte support pour l'étude électrochimique.
- L'acide nitrique [(HNO₃, produit Biochem)], comme agent acidifiant.
- Le sulfate de potassium et de sodium [(K₂SO₄) et (Na₂SO₄), produits Biochem], comme électrolytes de support pour l'étude électrochimique et photoélectrochimique.

II.2.2 La cellule électrochimique

Durant toutes nos expériences électrochimiques, que ce soit pour l'élaboration des différents films ou pour leurs caractérisations électrochimiques, on a utilisé une cellule électrochimique en verre Pyrex à double paroi d'un volume de 50 ml, munie d'un couvercle à cinq orifices servant d'entrée des trois électrodes et le thermomètre.

On ce qui concerne l'étude photoélectrochimique, on a utilisé une cellule réalisée au sein de notre laboratoire par notre équipe de recherche, cette cellule qui ressemble à la cellule ordinaire dans sa forme globale confectionnée en quartz entièrement recouverte avec un ruban noir adhésif hormis une fente carrée d'une superficie de 4 cm² environ.

D'autre part, une lampe UV (VL – 6. LC) dont la longueur d'onde est 365 nm et d'une puissance de 6 W a été utilisé comme source d'excitation lumineuse pour les différents films semi-conducteurs élaborés.

II.2.3 Les électrodes

On donne maintenant une petite description des trois électrodes passantes à travers les encolures de la cellule, utilisées pour les différentes synthèses et caractérisations électrochimiques de nos films.

a- L'électrode de travail

L'électrode de travail est une plaque plane rectangulaire (1.5 cm * 1 cm) de verre conducteur dont une seule face est recouverte de l'oxyde d'étain SnO₂ dopé au fluor FTO (*Fluorine doped Tin Oxide*). Cette couche de FTO possède une faible résistance de l'ordre de 20 Ω/cm². Cette électrode de travail transmet environ 80% de la lumière dans le domaine visible c'est une électrode optiquement transparente. Le FTO dans notre cas, sert comme un support des différents dépôts synthétisés, subit un traitement préalable avant d'être introduite dans la cellule électrochimique. Tout d'abord, le substrat fait l'objet du nettoyage avec de l'eau savonneuse, ensuite avec l'acétone puis l'isopropanol pendant cinq minutes chacun, après avec l'acide nitrique 45 % pendant deux minutes, dans le but de rendre notre surface poreuse. Enfin avec de l'eau distillée, et comme dernière étape on procède au séchage dans le but d'éliminer toutes traces susceptibles d'affecter le processus électrochimique. Un fil électrique menu d'une pince crocodile assure le contact électrique entre l'électrode de travail et le potentiostat.

b- La contre électrode

La contre électrode appelée aussi électrode auxiliaire assure le passage et la mesure du courant dans la cellule. Pour ce faire on a utilisé une plaque de platine carrée d'une aire de 4 cm² environ, maintenue en parallèle à l'électrode de travail à une distance d'un centimètre près pour assurer une bonne répartition des lignes de courant.

c- L'électrode de référence

Une électrode de référence, dont le potentiel est constant et connu, ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel à l'électrode de travail. Toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode saturée en chlorure d'argent (Ag /AgCl_{sat} ; E_{Ag/AgCl} = 0.199 V / ENH à 25°C).

II.2.4 Le montage d'élaboration

Toutes les expériences électrochimiques et photoélectrochimiques d'élaboration ou de caractérisation des couches de ZnO et de TiO₂, 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 précité. 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 précitées. Faut-il signaler que, tous les dépôts de TiO₂ ont été déposés à température ambiante. Par ailleurs les dépôts de ZnO, vont être élaborés à partir d'une solution, dont la température est fixée à 70 °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. On note aussi dans le montage, la présence d'un pH-mètre qui assure l'ajustement du pH tout au long des expériences (figure II-1).

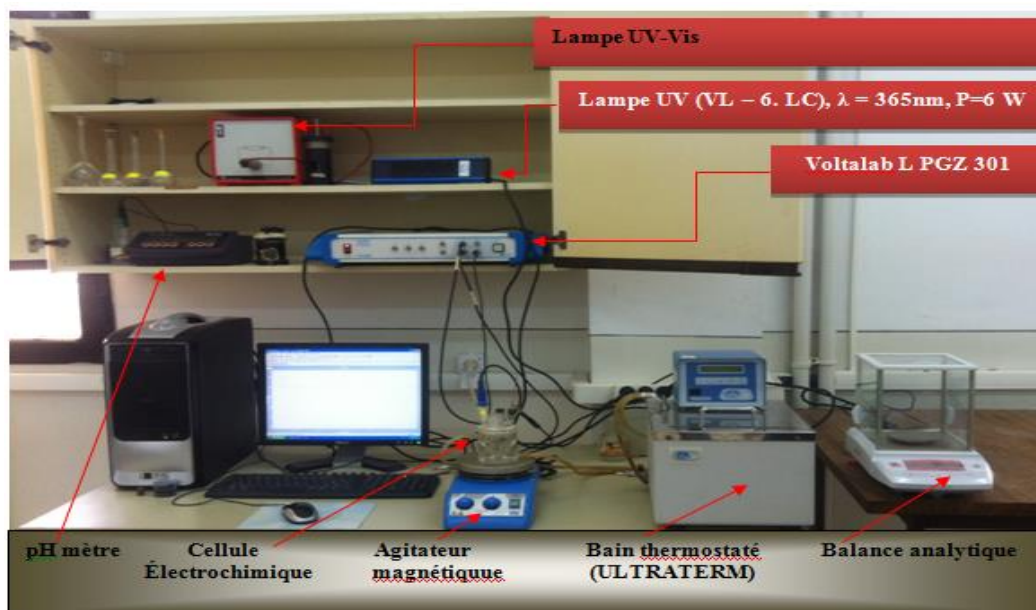


Figure II-1 : Schéma du montage électrochimique.

II.3 Techniques d'élaboration et de caractérisation

II.3.1 Techniques électrochimiques

Les mesures électrochimiques ont été effectuées par un potentiostat/galvanostat piloté par un micro-ordinateur utilisant une cellule standard à trois électrodes, dont le volume est 50 ml. Le logiciel *Voltmaster 4*, a été utilisé pour la collecte et le traitement des données collectées à partir des différentes expériences.

Trois techniques électrochimiques ont été exploitées durant notre travail pour élaborer et caractériser l'ensemble des couches déposées sur le verre conducteur, nous allons décrire dans cette partie ces techniques largement utilisées dans le domaine d'électrochimie, en l'occurrence, la voltampérométrie cyclique, la chronoampérométrie et l'impédancemétrie, on définira chaque méthode et on exposera leurs caractéristiques.

II.3.1.1 La voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une méthode courante pour étudier les processus présents à une électrode, elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et d'étudier les réactions chimiques découlant ces composés [1]. C'est une méthode d'analyse dans un état non-stationnaire dans laquelle on effectue un balayage aller-retour d'un potentiel appliqué et le courant est immédiatement mesuré. Le potentiel appliqué varie en fonction du temps selon un signal triangulaire répétitif dépendant du nombre de balayage effectué. Étant donné que le potentiel est balayé selon une certaine vitesse, le courant pourra aussi être porté en graphique en fonction du temps. Le courant mesuré à deux composantes soit celle faradique et celle capacitive, lesquelles sont normalement couplées et difficilement séparables. Le courant faradique résulte d'un transfert d'électron à l'interface solution-électrode, tandis que le courant capacitif est dû à l'accumulation de charge à l'interface électrode-solution et ce sans transfert d'électron. Le courant capacitif est alors dû à la variation de la capacité de la double couche de l'électrode qui est fonction du potentiel lorsqu'une espèce est adsorbée ou désorbée.

L'évolution du courant $I(t)$ qui traverse le système électrochimique au cours de la voltampérométrie, représentée sur un graphe en fonction de la valeur de $E(t)$, porte le nom de voltampérogramme ou courbe de polarisation. L'allure générale d'une telle courbe et les principales grandeurs caractéristiques sont représentés dans ci-dessous (figure II-2) :

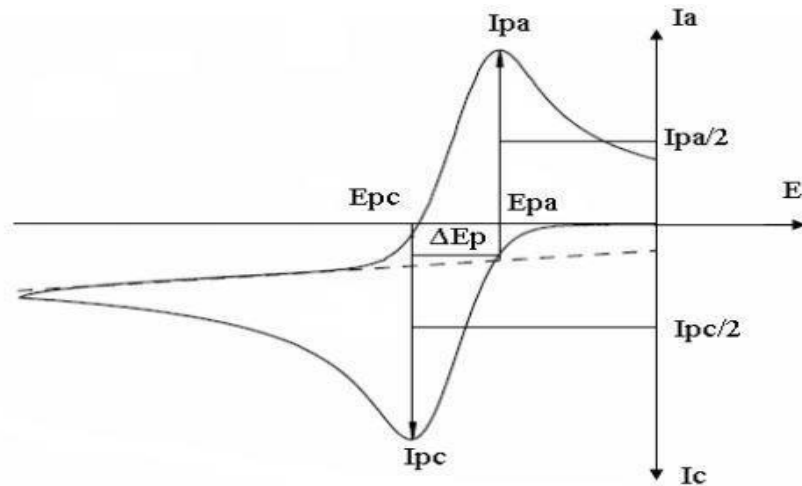


Figure II-2 : l'allure générale de la courbe voltampérométrique, et ses grandeurs caractéristiques.

Avec :

- I_{p_a} , I_{p_c} : courants de pic anodique et cathodique.
- E_{p_a} , E_{p_c} : potentiels de pic anodique et cathodique.
- $E_{p_a/2}$, $E_{p_c/2}$: potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.
- ΔE_p : différence de potentiel entre E_{p_a} et E_{p_c} .

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement par Randles et Sevcik pour un balayage aller, pour des systèmes rapides [2], et par Delahay pour des systèmes lents [3], Cette théorie est étendue par Matsuda et Ayabe aux systèmes semi-rapides [4]. Les travaux de Nicholson et Shain ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques [5]. Le courant de pic est donné selon le cas du système par les expressions suivantes :

- $I_p = 0,269 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot V^{1/2}$ pour un système rapide (réversible).
- $I_p = 0,269 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot K_s \cdot V^{1/2}$ pour un système semi rapide (quasi-réversible)
- $I_p = 0,299 \cdot A \cdot n \cdot (\alpha n^{1/2}) \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot V^{1/2}$ pour un système lent (irréversible)

Tel que:

K_s , α , D_{ox} , C , V , A , n : sont respectivement : constante de vitesse ; coefficient de transfert ; coefficient de diffusion en cm^2/s ; concentration de l'espèce réagissante au sein de l'électrolyte en mol/cm^3 ; vitesse de balayage en mV/s ; surface de l'électrode en cm^2 ; nombre total des électrons transférés.

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(v^{1/2})$ et $(E_p = f(\log(v)))$ peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode à savoir :

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine la réaction est un transfert de charge contrôlé par la diffusion.
- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption. Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.
- Si $E_p = f(\log(v))$ est une droite de pente nulle, la réaction à l'électrode est rapide.
- Si $E_p = f(\log(v))$ est une droite de pente différente de zéro et égale à $30/nF$ il s'agit d'un transfert de charge lent.
- Si $E_p = f(\log(v))$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite on a affaire à un processus semi rapide.

Il faut noter enfin que dans le processus qui est régi par la diffusion le courant du pic est proportionnel à la concentration des espèces électroactives [2,6].

II.3.1.2 La chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer une tension constante à l'électrode de travail et enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps. Sous ces conditions, le système a fait une transition d'une réaction à la réaction d'état stable, contrôlé par le taux de transfert de masse d'espèces électroactives vers la surface de l'électrode. Une telle transition est toujours suivie par la variation de courant jusqu'à ce que l'état stable soit accompli. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell comme suit :

$$i = n \cdot F \cdot C (D/\pi t)^{1/2} \quad (1)$$

i : densité du courant ($A \cdot cm^{-2}$, n : nombre d'électrons échangés, F : constante de Faraday 96500. D : coefficient de diffusion ($cm^2 \cdot S^{-1}$, C : concentration, t : temps (s).

Le courant est fonction linéaire de $t^{-1/2}$, cette linéarité permet de déduire le coefficient de diffusion D de la pente de la droite. Dans le cas des systèmes hétérogènes sous contrôle

de la diffusion, les valeurs élevées du courant initial est due à l'augmentation des germes sur la surface toute fois que la nucléation est impliqué.

Le schéma théorique (Figure II-3) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

Zone 1 : correspond à la double couche électrochimique, donc au temps nécessaire pour former les germes.

Zone 2 : correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode. Dans cette partie le courant croît en parallèle avec la croissance des germes.

Zone 3 : le courant est limité par la diffusion des ions dans la solution, et ce phénomène devient l'étape limitante pour la réaction de croissance du film déposé.

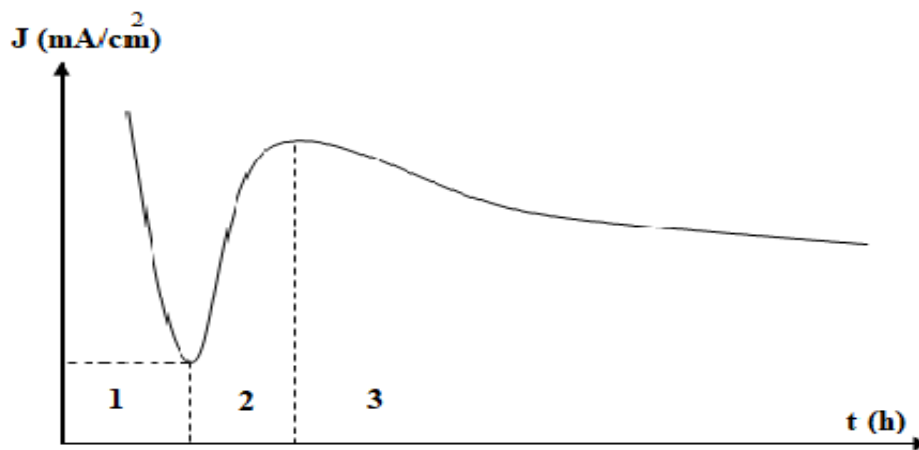


Figure II-3 : schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.

Cette méthode présente surtout un intérêt principal dans le cas des processus avec formation des phases nouvelles sur l'électrode ; elle permet alors de mettre clairement en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline du dépôt [6,7].

II.3.1.3 L'impédancemétrie

Tous systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances, sources de courant, sources de tension. Ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance Z . L'impédancemétrie est une méthode d'analyse de systèmes électrochimiques, a été introduite en 1960 par Sluyters, elle consiste à analyser la réponse du système en fonction du signal alternatif de faible amplitude superposé ou non à une tension appliquée [8].

Une impédance $Z(\omega)$ peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnée cartésienne.

$$Z(\omega) = |Z|. \exp(j \varphi) = \text{Re}(Z) + j. \text{Im}(Z) \quad (2)$$

D'où il découle deux types de tracé, le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode. Dans le diagramme de Nyquist l'impédance complexe est mesurée en fonction de la fréquence. Il est clair que le courant résultant dû à un transfert de charge qui donne un courant faradaique I_f et un courant capacitif I_c dû à la variation de charges inter-faciales. En conséquence, le circuit équivalent appelé aussi schéma de Randles, est représenté par le schéma ci-dessous (figure II-4), où R_e , C_d et Z_F sont respectivement, la résistance de l'électrolyte, l'impédance capacitive et l'impédance faradiques de l'interface [2,6,7,9].

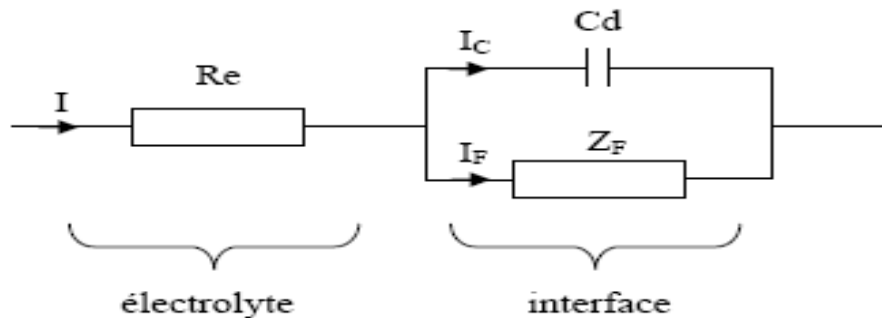


Figure II-4: circuit équivalent d'un système électrochimique (schéma de RANDLES)

II.3.2 Techniques physico-chimiques

II.3.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation structurale non destructive, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la détermination des structures cristallines présentes dans un matériau et l'identification des phases cristallisées en comparaison avec les bases de données de plus de 69500 composés (JCPDS).

Le principe de la diffraction des rayons est basé sur l'interaction entre un faisceau de RX incident avec la matière de l'échantillon à analyser. Il peut y avoir un phénomène de diffraction si l'échantillon présente une structure cristalline et lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phase, les ondes diffractées dépendent de la structure atomique de la matière (figure I-5). La loi générale décrivant à la fois le cristal, le rayonnement incident et la réflexion de ce rayonnement par une famille de plans réticulaires, est donnée par la loi de Bragg [10,11]:

$$n\lambda = 2d\sin \theta \quad (3)$$

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 des RX par rapport à la surface de la matière.

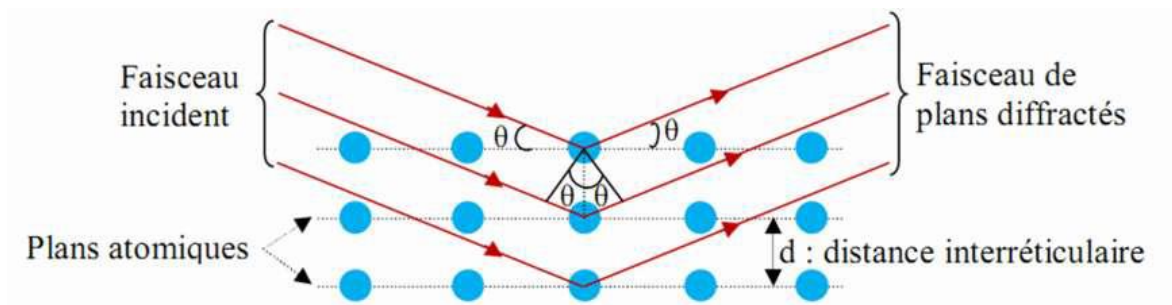


Figure II-5 : Principe de la loi de Bragg.

D'autre part, Le diffractogramme obtenu permet la détermination des paramètres réticulaires, les micro-contraintes et l'identification de l'orientation préférentielle des phases obtenues en calculant le coefficient de texture. 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 :

$$t = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad (4)$$

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

$$a = b = \lambda / \sqrt{3} \sin \theta_{(100)} \quad (5)$$

$$c = \lambda / \sin \theta_{(002)} \quad (6)$$

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

La technique de diffraction de rayons X est la principale méthode de caractérisation structurale que nous avons utilisée pour l'étude des couches minces et les diffractomètres employés dans ce travail sont de type *BRUKER D8 ADVANCE* du *Centre Des*

Technologies Avancées d'Alger (CDTA) est celui de l'université Mouloud Mammeri de tizi ouzou dont la longueur d'onde utilisée est celle du cuivre : $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$.

II.3.2.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB est un outil puissant, équipé de systèmes d'analyse d'énergie permettant de produire des images de haute résolution et de fournir des caractéristiques morphologiques surtout. Il permet également de réaliser des analyses de composition élémentaire caractérisant les éléments chimiques constituant les nanoparticules. C'est une technique qui est basée sur le principe d'interactions électrons-matière [12].

Le phénomène physique à la base de la microscopie électronique à balayage est l'interaction entre un faisceau d'électrons dites primaires incidents et les électrons et noyaux des atomes constitutifs de l'échantillon à analyser. L'électron primaire subit une succession de chocs inélastiques et élastiques qui contribuent à son ralentissement. L'ensemble des trajectoires suivies par ceux-ci forment ce qu'on appelle une poire d'interaction (figure II-6). Cette action générée avec l'échantillon est accompagnée par différentes émissions telles que les électrons primaires rétrodiffusés, les électrons secondaires, les photons X et les électrons d'Auger. Au cours de l'interaction du faisceau avec la matière, les électrons primaires cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes, provoquant l'ionisation de l'atome par éjection des électrons secondaires de faible énergie. Ainsi, seuls ceux situés dans la couche superficielle ressortent de la matière. L'émission d'un photon X ou d'un électron d'Auger est provoquée lors de la désexcitation de l'atome ionisé et de la relaxation énergétique d'un électron d'une couche supérieure venant occuper une couche inférieure. Ces émissions localisées sont analysées par différents détecteurs afin de reproduire une image.

Les électrons secondaires résulte de l'interaction entre électrons incidents et électrons de valence des atomes de l'échantillon lors de collisions inélastiques seront sélectionnés pour réaliser les images MEB La collecte des électrons secondaires dépend de l'inclinaison de la surface de l'échantillon par rapport au détecteur et de la probabilité de collision des électrons avec la surface de l'échantillon à sa sortie. Dans ce dernier cas, la probabilité est faible si l'électron sort d'une bosse, et est grande si l'électron sort d'un creux. Le nombre d'électrons secondaires qui parviennent effectivement au détecteur dépend donc du relief de l'échantillon.

L'information obtenue avec les électrons secondaires est majoritairement un contraste topographique. Après balayage, l'image en chaque point de l'écran reproduit

l'intensité du signal des électrons secondaires, c'est-à-dire le nombre d'électrons secondaires émis par chaque point de l'échantillon. Ainsi une zone blanche est signe d'une intensité élevée donc d'un nombre d'électrons secondaires émis et détectés grand, et vice versa. Le contraste topographique se fait donc en niveau de gris de l'image. Les électrons secondaires acquièrent une très faible énergie, ils ne ressortent de l'échantillon et ne sont détectés que s'ils sont issus des atomes proches de la surface, typiquement situés sur une épaisseur de 10 nm [13,14].

Deux microscopes électroniques à balayage ont été utilisés pour photographier nos échantillons, le premier est celui de l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou de type Philips XL-30 ESEM et le deuxième est celui du Centre Des Technologies Avancées CDTA à Alger, de type JEOL JSM-6360LV.

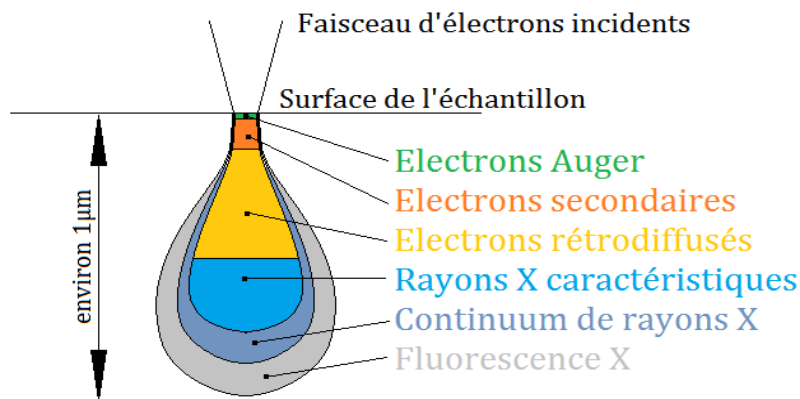


Figure II-6 : Poire d'interaction MEB.

II.3.2.3 La microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique d'observation qualitative, qui permet de visualiser la topographie générale des couches de ZnO élaborées, mais aussi quantitative, à savoir la détermination de la valeur de l'écart-type de la rugosité RMS (Root Mean Square) de surface de ces couches. Cette valeur RMS représente la moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope. La mesure de ce paramètre permet ainsi d'avoir des informations sur l'adhésion et l'état de surface des couches déposées. Nous pouvons aussi avoir des informations sur la taille des particules, et encore sur la distance entre les différents joints de grains.

Le microscope à forces atomiques est un type de microscopie qui permet de caractériser la topographie de surface d'un échantillon, imager ainsi la rugosité de surface ou pour mesurer des épaisseurs très faibles. Pour cela, cette technique exploite l'interaction qui existe entre les atomes de surface de l'échantillon avec les atomes situés en bout de la

pointe de l'appareil. On utilise un transducteur pour déplacer la pointe qui est maintenue avec un cantilever qui permet de définir la surface de l'échantillon examiné. Cette pointe, piloté par un micro-ordinateur, balaie des surfaces pouvant aller de quelques nanomètres jusqu'à quelques microns de côté. Les forces subies par la pointe vont créer une du cantilever, qui en utilisant la loi de Hooke, ($F = k \Delta z$, avec k la raideur du levier et z la déflexion de celui-ci) va déterminer les variations de hauteur de l'échantillon. La distance maintenue fixe entre la pointe et l'échantillon par le cantilever en changeant son hauteur, La déflexion du cantilever est suivie avec un faisceau laser positionné sur sa face supérieure, ce faisceau sera alors réfléchi sur un miroir puis capté par des photodétecteurs (photodiodes) qui enregistrent les variations d'intensité lumineuse à la fois en x et en y . La position de ce point est reliée à l'importance de la déflexion du faisceau laser et donc à la distance entre la pointe et la surface de l'échantillon (figure II-7) [15,16].

Durant notre étude, les films de ZnO élaborés, ont été analysés avec *Asylum Research an Oxford Instruments Type :MFP3D Classique du Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures LCIMN à l'université de Sétif 1.*

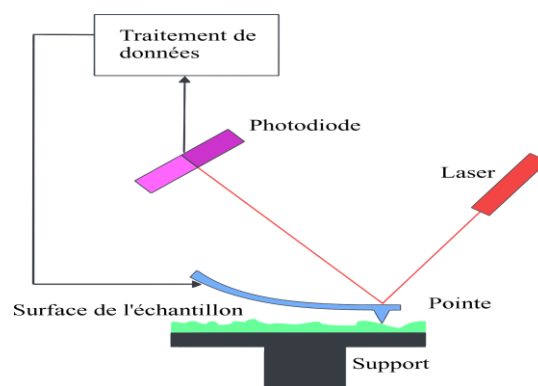


Figure II-7 : Principe de fonctionnement d'une microscopie à force atomique.

II.3.2.4 UV –Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le principe de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse

l'échantillon et la référence et enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission (figure II-8) [17–19].

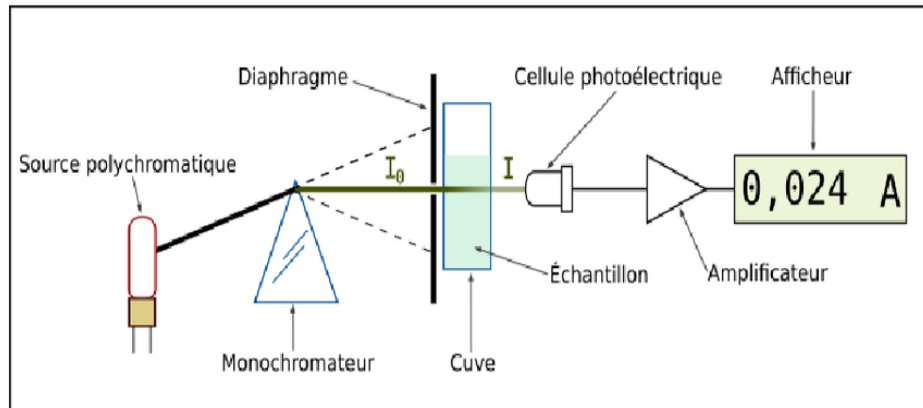


Figure II-8 : Schéma du principe du spectrophotomètre UV-visible, monofaisceau.

À partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite *le gap* et les indices optiques. Les courbes de transmission et d'absorption de nos couches minces furent déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible *Unicam 300* à double faisceau sur la gamme de longueur d'onde allant de 200 jusqu'à 1100nm avec une résolution de 2nm. Le spectrophotomètre est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel *vision32*.

II.3.2.5 Traitement thermique par recuit :

Le recuit d'un matériau est un procédé correspondant à un cycle de chauffage. Celui-ci consiste en une étape de montée graduelle en température suivie d'un palier et enfin par un refroidissement contrôlé. Cette procédure courante en sciences des matériaux, permet de modifier les caractéristiques physiques du matériau étudié. Cette action est particulièrement employée pour éliminer toutes traces de fonction organique et de vapeur d'eau, améliorer la cristallinité du matériau élaborée ou les nanoparticules subissent des changements de forme et de taille, faciliter la relaxation des contraintes pouvant s'accumuler au cœur de la matière. Le recuit est également utilisé pour changer les propriétés cristallographiques d'un matériau quelconque [20].

Selon l'ensemble des résultats de la littérature les films synthétisés électrochimiquement à des températures relativement élevées (70-90°C), sont en réalité de nature cristalline, et dans le but d'améliorer la structure et d'effectuer une étude comparative en terme de photoactivité avec les films qui n'ont pas subi ce traitement, on a recouru au traitement thermique par recuit.

À cet effet, Quelques couches obtenues ont subi le recuit à l'air libre pendant une heure à une température de 450°C avec une vitesse de rampe de 10°C/min. Le recuit réalisé à l'aide d'un four *Tube Furnace 21100 Barnstead thermolyne* en quartz entouré d'une résistance chauffante. Ce four est muni d'un contrôleur de température qui a la possibilité de programmer l'allure de la température à travers une rampe puis un palier et enfin une descente. L'allure générale de la température en fonction du temps est schématisée ci-dessous (figure II-9) :

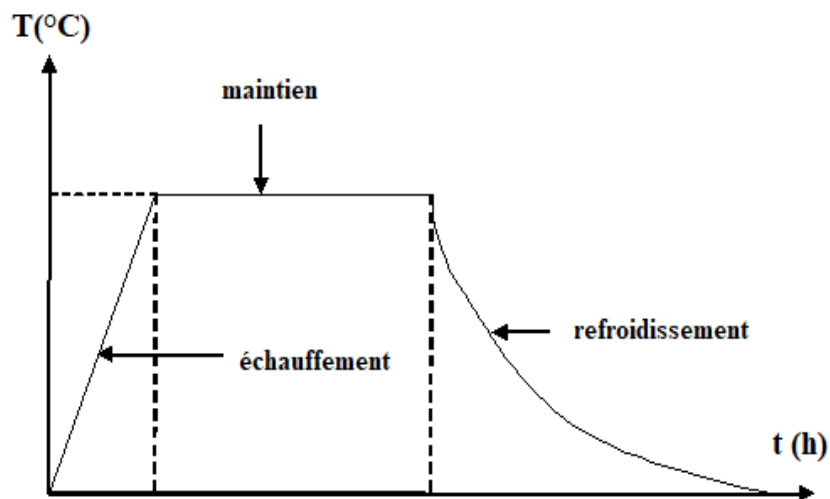


Figure II-9 : Schéma d'un cycle thermique lors d'un recuit.

II.3.2.6 Tests de photodégradation

Des tests de photodégradation, sous irradiation solaire et sous la lumière UV de quelques échantillons élaborés ont été réalisés, afin de tester leurs potentiels photocatalytiques. Pour cela des expériences ont été effectuées, en mettant en contact la couche d'oxyde synthétisée d'une aire de quelques centimètres (1 à 2 cm²), avec une solution colorée (20 à 25 ml) à des concentrations de quelques ppm, se trouvant dans une cellule de quartz couverte par un ruban noir, doté d'une petite fente, permettant le passage de la lumière UV. Le dispositif est couvert par une boîte carton épais afin d'éviter l'influence de toute lumière externe. Pour les tests de photodégradation sous irradiation solaire, en mettant juste le dispositif c'est-à-dire la solution colorée en contact avec l'échantillon dans un cristalliseur exposé au soleil. L'incubation du système à l'obscurité pendant 30 min, se fait avant chaque opération afin d'assurer l'adsorption.

La source lumineuse UV, servant comme source d'excitation, pour les différents films semi-conducteurs élaborés, il s'agit bien d'une lampe UV (VL – 6. LC) dont la radiation maximale est 365 nm et d'une puissance de 6 W. Les mesures de l'absorbance en fonction du temps ont été effectuées à l'aide d'un appareil UV-Visible de type *Unicam 300*.

II.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons cité tous ce qui est en relation, avec la partie expérimentale, en termes de produits chimiques utilisés et du matériel exploité. Comme nous avons décrit le montage électrochimique et les différentes techniques, qui servent à élaborer et caractériser les couches de ZnO et de TiO₂.

Références bibliographiques

- [1] A. Tallec, *Electrochimie organique : synthèses et mécanismes*, Masson, 1985.
- [2] A.J. Bard, L.R. Faulkner, R. Rosset, D. Bauer, impr. Jouve, *Electrochimie : principes, méthodes et applications*, Masson, 1983.
- [3] P. Delahay, *New instrumental methods in electrochemistry : theory, instrumentation, and applications to analytical and physical chemistry*, R.E. Krieger Pub. Co, 1980.
- [4] H. Matsuda, Y. Ayabe, *Theoretical Analysis of Polarographic Waves. II. Reduction of Complex Metal Ions*, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 29 (1956) 134–140. <https://doi.org/10.1246/bcsj.29.134>.
- [5] R.S. Nicholson, I. Shain, *Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems*, *Analytical Chemistry*. 36 (1964) 706–723.
- [6] B. Trémillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution*, Masson, 1993.
- [7] J. Wang, *Analytical Electrochemistry, Third Edition*, John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, USA, 2006. <https://doi.org/10.1002/0471790303>.
- [8] J.H. Sluyters, *On the impedance of galvanic cells: I. Theory*, *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas*. 79 (1960) 1092–1100.
- [9] J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Handbook of electrochemical impedance spectroscopy, Diffusion Impedances*. [Www. Bio-Logic. Info/Potentiostat/Notes. Html](http://www.bio-logic.info/potentiostat/notes.html), 2012.
- [10] J.-J. Rousseau, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie : Cours et exercices corrigés*, Dunod, 2000. <http://www.amazon.com/Cristallographie-géométrique-radiocristallographie-exercices-corrigés/dp/210004902X>.
- [11] B.D. Cullity, *Answers to problems: elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [12] M. Regourd, H. Hornain, *Applications de la microscopie électronique à balayage*, *Revue Des Matériaux de Construction*, 1975.

- [13] H. Paqueton, J. RUSTE, Microscopie électronique à balayage, Ed. Techniques Ingénieur, 2006.
- [14] F. Brisset, Microscopie électronique à balayage et microanalyses, EDP sciences, 2012.
- [15] T.L. Alford, L.C. Feldman, J.W. Mayer, Fundamentals of nanoscale film analysis, Springer Science & Business Media, 2007.
- [16] R. Reifenberger, Fundamentals of Atomic Force Microscopy: Part I: Foundations, World Scientific Publishing Company Pte. Limited, 2016.
- [17] F.A. Settle, Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, Prentice Hall PTR, 1997.
- [18] L. Sommer, Analytical absorption spectrophotometry in the visible and ultraviolet: the principles, Elsevier, 2012.
- [19] A.E. Owen, Fundamentals of UV-visible spectroscopy, 1996.
- [20] J.-P. Baïlon, J.-M. Dorlot, Des matériaux, Presses inter Polytechnique, 2000.

III. Chapitre 3 : Élaboration des couches minces de ZnO, caractérisation et application

III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons mener une étude paramétrique, dans laquelle on va varier certains paramètres physicochimiques, qui peuvent influencer la morphologie, la façon de croissance, les dimensions et les tailles des nanoparticules, des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO), déposées par différentes techniques électrochimiques sur le verre conducteur, à savoir l'oxyde d'étain dopé au fluor FTO (*fluorine doped tin oxide*) pour l'application photocatalytique.

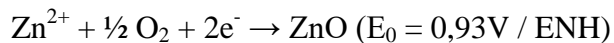
Les motivations d'une telle étude sont, à la fois fondamentales, pour comprendre l'impact de ces paramètres sur les couches de ZnO à élaborées par deux méthodes électrochimiques, en l'occurrence la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie, et aux autres paramètres intervenant dans le mécanisme réactionnel qui peuvent aussi influencer sur la qualité des couches. On étudiera l'effet des facteurs suivants : la nature de la solution précurseur, la valeur du potentiel appliqué, la concentration du précurseur, et le temps de déposition.

Plusieurs techniques physiques, ont été exploitées pour la caractérisation structurale, morphologique et topographique des couches ainsi élaborées. La technique de diffraction des rayons X (DRX), pour identifier la structure cristalline, calculer ses paramètres, ainsi que la taille des cristallites. L'analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB) afin de décrire la morphologie des surfaces, et de mesurer la taille des particules. Nous allons utiliser aussi, la microscopie à force atomique (AFM) pour déterminer la rugosité moyenne et le degré de symétrie, et investiguer l'aplatissement, des films. Les propriétés photoélectrochimiques, vont être également investiguées, pour étudier le comportement des couches dans l'obscurité et sous UV, dans un milieu réactionnel salin, afin d'en tirer le maximum d'informations, telles que le type de semiconducteur, l'ampleur de la photoactivité, le potentiel des bandes plates...etc. L'interprétation des résultats et le mécanisme de croissance, seront proposés selon l'usage de chaque paramètre du procédé.

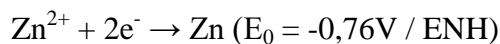
III.1.1 Diagramme de Pourbaix

L'utilisation du diagramme de Pourbaix, peut être considérée comme première étape simple, pour repérer le potentiel et le pH adéquats à la formation de l'oxyde d'intérêt, et devient ainsi thermodynamiquement possible. Les diagrammes de Pourbaix compilent les phases thermodynamiquement stables, dans des solutions aqueuses des éléments en

fonction du pH et du potentiel. Les régions de stabilité énumérée, incluent les espèces dissoutes, les phases métalliques et les phases oxydées, et ils sont divisés par un ensemble de lignes qui représentent les équilibres entre deux phases [1]. Prenons le cas du diagramme de Zn Pourbaix réalisé par le logiciel *FactSage Education* pour une température de dépôt de 70°C et des concentrations différentes du précurseur de zinc (figure III.1). Aucune évidence de l'existence de Zn(OH)₂ dans le diagramme donc la formation de Zn(OH)₂ n'est pas favorisée cinétiquement, d'après ce diagramme. Les ions de Zn²⁺ sont stables à un pH de 0 à 5,42 pour une concentration de 0.02 M, et à un pH de 5.72 pour une concentration de 0.005 M du précurseur de zinc. Donc une augmentation de quatre fois dans la concentration en Zn ne modifie le pH que de 0,3 unités, et la ligne de formation de ZnO se déplace vers un pH plus bas. Cependant, le potentiel ne change que marginalement, environ 0,02 V. L'élaboration des films de ZnO par l'électrodéposition implique l'électrochimie suivante:



Et la réaction de dépôt de zinc métallique:



Par conséquent, du point de vue de l'énergie potentielle standard, il existe une grande fenêtre de potentiel théorique pour le dépôt de ZnO [2]. Les électrodépositions sont principalement effectuées entre -1 et -1,3 V par rapport à l'ENH. Selon le diagramme de Pourbaix ci-dessous, si l'on choisit le potentiel -1,3 V, l'électrolyte doit être beaucoup plus alcalin (pH plus élevé) pour stabiliser le ZnO. Ainsi, il est nécessaire que la concentration d'ions dans l'électrolyte soit plus élevée. Par ailleurs, la valeur du pH influencera fortement les taux d'oxydoréduction par dépôt électrolytique, les produits de réaction et la morphologie des produits de réaction [3].

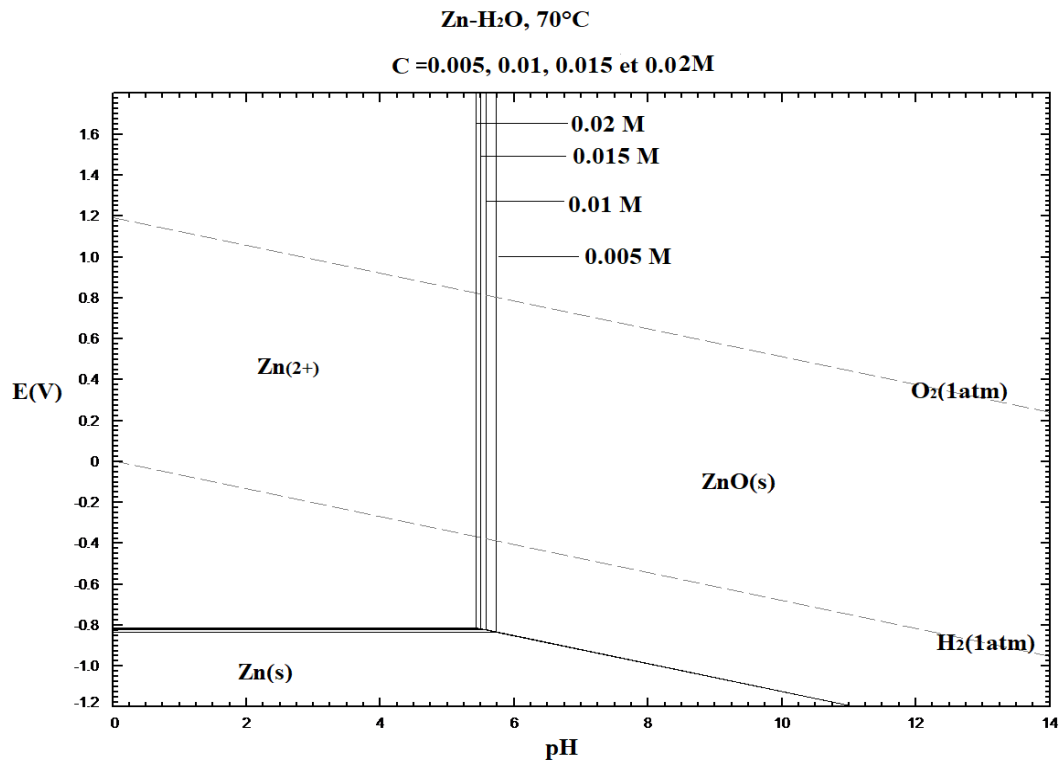


Figure III-1 : Diagrammes de Pourbaix de Zn/H₂O à T=70°C à différentes concentrations.

III.1.2 Comportement électrochimique du support dans le milieu réactionnel

La figure (III.2) montre le comportement électrochimique d'électrode FTO, en solution exempte d'ions de zinc, en présence des nitrates à différentes concentrations, et à une vitesse de balayage de 50 mV/s. On remarque dans la solution exempte de Zn²⁺, la présence d'un pic cathodique qui commence à environ -0.8 V, attribué à la réduction de NO₃⁻, vu que son intensité change avec la concentration des nitrates. Cette réduction dans cet intervalle de potentiel, est souvent accompagnée d'un dégagement d'hydrogène, surtout vers les potentiels les plus négatifs.

Dans le cas de la solution contenant les ions de Zn²⁺, le comportement électrochimique est différent. On constate un croisement entre le balayage direct et le balayage inversé, qui s'explique souvent par la nucléation et la croissance du film de ZnO, sur l'électrode de travail [4,5].

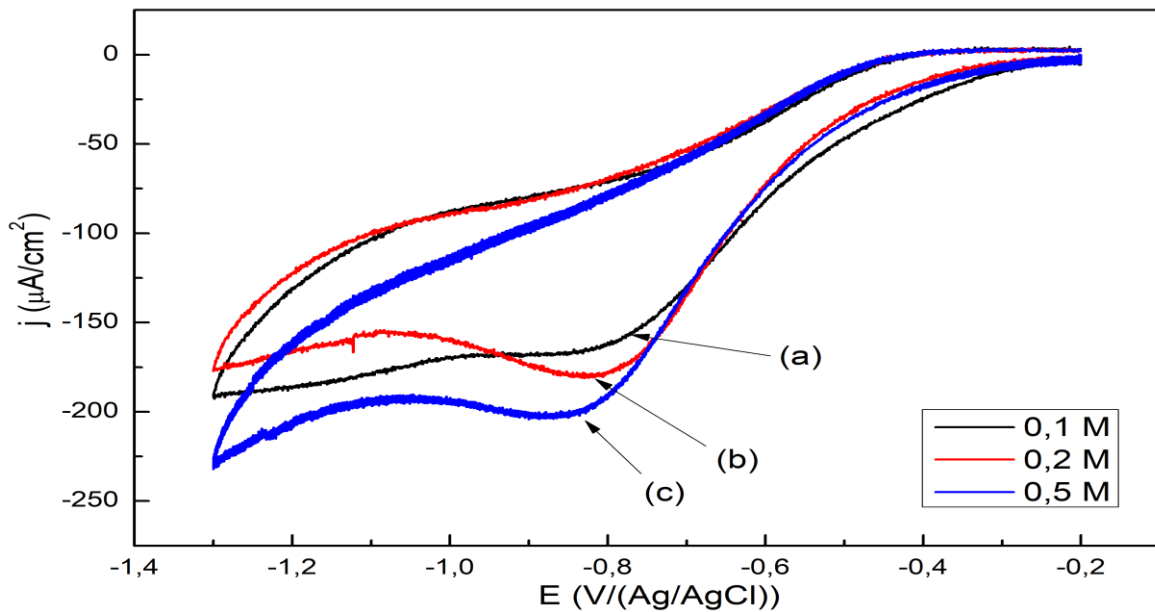


Figure III-2 : Le comportement de l'électrode FTO (support de dépôt) dans une solution contenant KNO_3 à différentes concentrations.

III.2 Élaboration des couches de ZnO/FTO à partir de différentes solutions précurseurs par voltampérométrie cyclique et leur caractérisation

Dans cette partie, nous allons exposer les résultats se rapportant aux films minces d'oxyde de zinc, électrodéposés sur le verre conducteur FTO (oxyde d'étain dopé au fluor) par voltampérométrie cyclique, à partir des solutions dont le précurseur est différent. Notre attention est centrée sur l'impact de la solution précurseur, sur la structure cristalline, l'orientation préférentielle, la micrographie et l'activité photoélectrochimique des différents dépôts.

III.2.1 Électrodéposition de ZnO sur FTO par voltampérométrie cyclique

Tous les films ont été déposés sur des substrats de verre conducteurs FTO, ayant une résistance de $20 \Omega/\text{cm}^2$, dont la transmittance est de 80 % dans le visible. Les dépôts ont été élaborés dans une cellule à trois électrodes, ayant comme substrat cathodique le verre conducteur d'une aire de dépôt actif de 1 cm^2 près, préalablement nettoyé avec de l'acétone et du propanol, pendant 5 min chacun, ensuite immergé dans de l'acide nitrique concentré à 45% pendant 2 min, à la fin le substrat nettoyé avec de l'eau distillée.

Le bain électrolytique est constitué de KNO_3 0,1 M, KCl 0,1 M [6] qui sert comme électrolyte support, et le précurseur de zinc que nous substituerons à chaque fois : tout d'abord un mélange équimolaire de nitrate de zinc et de chlorure de zinc à 0,0025 M chacun, puis de nitrate de zinc à 0,005 M, après le chlorure de zinc à 0,005 M et enfin de l'acétate de zinc à 0,005 M. Toutes les solutions aqueuses sont maintenues à 70°C tel que

décrit dans certaines références [7]. Le pH initial ajusté entre 6 et 7. La zone de dépôt du film actif a été délimitée au moyen d'une bande de téflon isolant. Après l'électrodéposition, les échantillons préparés ont été rincés avec de l'eau, séchée à température ambiante. Il convient de noter que nous avons utilisé 100 cycles pour l'élaboration de chaque échantillon, à fin de garantir un bon dépôt, du point de vue d'épaisseur et d'homogénéité. Les conditions expérimentales de l'élaboration des films par voltampérométrie cyclique sont récapitulées dans le tableau (III-1).

Tableau III-1 : Conditions expérimentales de synthèse d'oxyde de zinc, par la voltampérométrie cyclique à différents potentiels.

Bain électrolytique	C (M)	pH	T (°C)	t
Chlorures + nitrates	0.0025+0.0025	6 - 7	70	1 heure (100 cycles)
nitrates	0.005			
chlorures				
acétates				

Le premier et le dernier cycle, des voltampérogrammes relatifs aux différents dépôts, sont présentés à la figure (III.3), indique l'absence du courant jusqu'aux environs de -0,8 V, et au-delà de cette valeur, le potentiel est suffisamment négatif pour réduire NO_3^- à NO_2^- et former ainsi l'ion OH^- , ce dernier induit la nucléation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, et sous l'effet de la température, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ se déshydrate pour former ZnO [8]. Il a été constaté, dans la solution exempte de ZnO (figure III.2), la présence d'un seul pic cathodique aux alentours de 0,8V, ce pic a été amputé à la réduction de NO_3^- , accompagnée de la réaction de dégagement d'hydrogène. Par ailleurs, le croisement observé entre le balayage direct et le balayage inverse dans la solution contenant les ions de zinc, est imputé à la nucléation et la croissance de ZnO sur l'électrode de travail [4]. D'autre part, on peut noter l'augmentation progressive du courant cathodique, avec l'augmentation du potentiel et avec l'augmentation du nombre de cycle, indiquant ainsi la formation de ZnO comme il a été rapporté dans certains travaux [9,10].

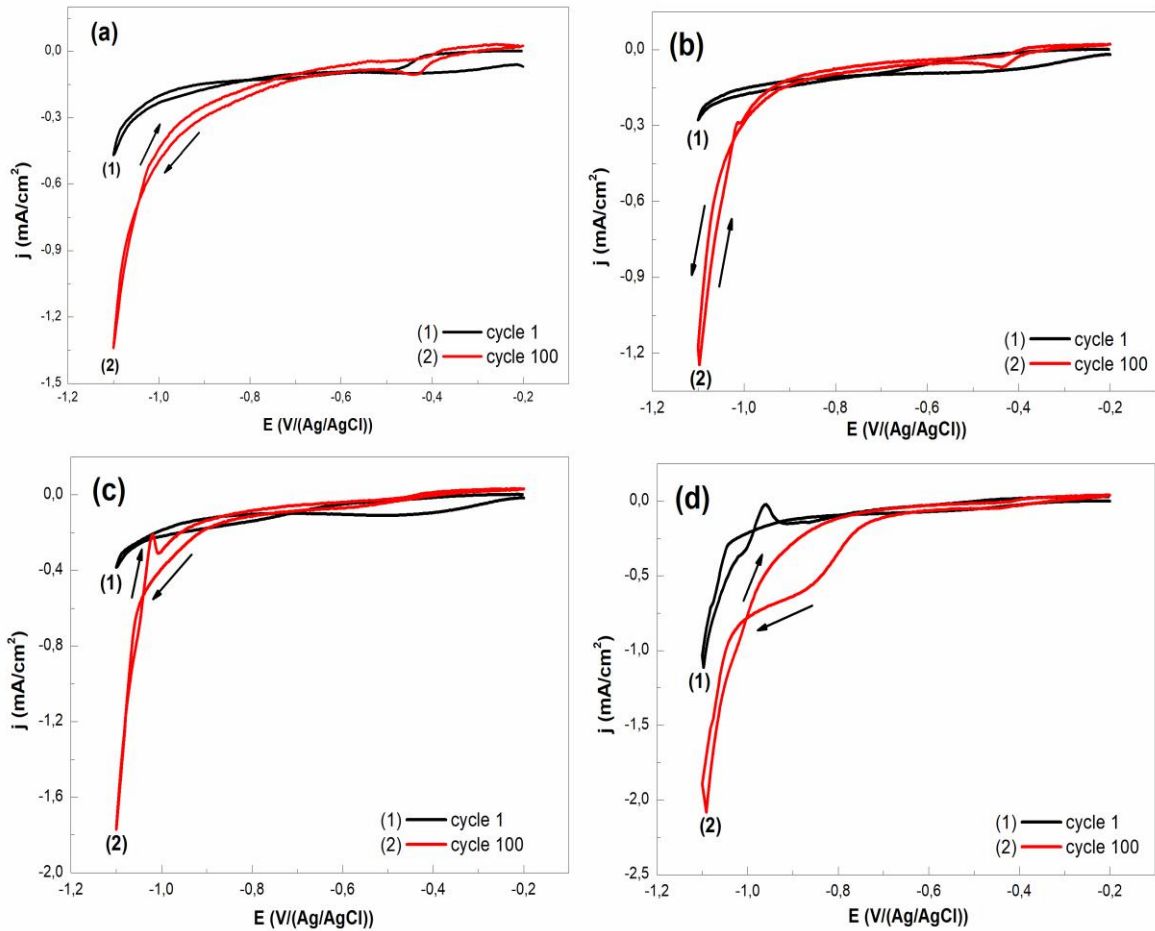
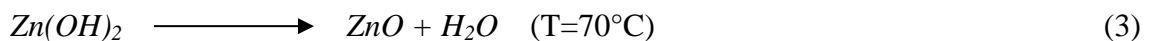
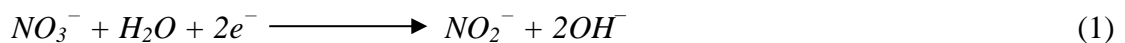
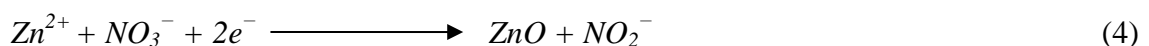


Figure III-3 : Le premier et le dernier cycle des Voltampérogrammes de formation des films de ZnO/FTO à $V_b = 50$ mV/s et à 70°C , à partir de différentes solutions précurseurs: (a) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et ZnCl_2 0,0025 M chacun, (b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,005 M, (c) ZnCl_2 0,005 M, (d) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,005 M.

Les dépôts de films de ZnO à partir de la solution aqueuse de nitrate de zinc, ont lieu au niveau de l'électrode de travail, à des potentiels suffisamment négatifs qui déclenchent la réduction des ions de nitrates en nitrites, et la formation du précipité d'hydroxyde de zinc, qui se déshydrate sous l'effet du chauffage, et former ainsi de l'oxyde de zinc. Le mécanisme réactionnel se traduit par les équations ci-dessous [11–13] :



La réaction totale sera comme suit :



Les films obtenus, sont adhérents et homogènes, de couleur jaunâtre. Puisque l'électrodéposition a été faite à 70°C , les films obtenus ont une structure cristalline, comme le rapportent Chettah et Abdi [14]. Le principal avantage de cette méthode, est qu'un

matériau totalement cristallin peut être directement obtenu, pendant le processus d'électrodéposition sans recourir au traitement thermique ultérieur. Il est utile de signaler qu'il faut éviter de parcourir les potentiels les plus négatifs, afin de minimiser le dégagement d'hydrogène qui affecte la qualité des couches.

En intégrant la courbe courant-temps, nous avons calculé la charge totale utilisée dans le dépôt, ensuite nous avons déduit la masse totale de ZnO déposée. En mesurant la surface déposée, l'épaisseur moyenne estimée d est obtenue pour chaque échantillon en vertu de la loi de Faraday [14,15].

$$d = M / nF\rho (Q / S) \quad (5)$$

Où M est la masse molaire de Zn ; n le nombre d'électrons transférés ($n= 2$ pour Zn) ; F est la constante de Faraday (96485 C/mol) ; ρ est la densité (5,61 g/cm³) ; Q est la quantité de charge mis en jeu lors du dépôt de ZnO ; S : la surface du film, de sorte que:

$$d = 753 \times (Q / S) \text{ en nm,} \quad (6)$$

Les résultats obtenus ont été regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III-2 : Épaisseurs (d) et vitesses de croissance (V), des films obtenus par voltampérométrie, à partir des différentes solutions.

Type du film	Zn(NO ₃) ₂ +ZnCl ₂	Zn(NO ₃) ₂	ZnCl ₂	Zn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂
d (nm)	347	256	287	526
V (nm/min)	5,78	4,26	4,78	8,76

Selon les valeurs exhibées, dans le tableau (III-2), on constate que les valeurs des épaisseurs sont de l'ordre de quelques centaines nanométriques, allant de 256 jusqu'à 526 nm. Notons que l'épaisseur du film déposé à partir des nitrates de zinc et celle déposé à partir des chlorures de zinc sont très proches, de l'ordre de 256 et 287 nm, avec une vitesse de croissance de 4,26 et 4,78 nm/min respectivement, par ailleurs l'épaisseur du film obtenu à partir d'acétate de zinc est plus importante que les autres ($d = 526 \mu\text{m}$) avec un taux de croissance de 8,76 nm/min. On déduit que la solution précurseur a un effet remarquable sur l'un des paramètres physiques du film déposé, l'épaisseur en l'occurrence, étant donné que les mêmes conditions d'élaboration ont été maintenues, telles que le nombre de cycles, la gamme balayée du potentiel, la vitesse de balayage, le pH et la température.

III.2.2 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Dans ce qui suit, nous allons étudier l'effet de la solution précurseur sur la phase cristalline formée, l'orientation préférentielle et sur la taille des grains de chaque film par

la technique de diffraction des rayons X (DRX). Les diffractogrammes des films de ZnO déposés sur FTO, à partir de différentes solutions, sont illustrées à la figure (III.4) :

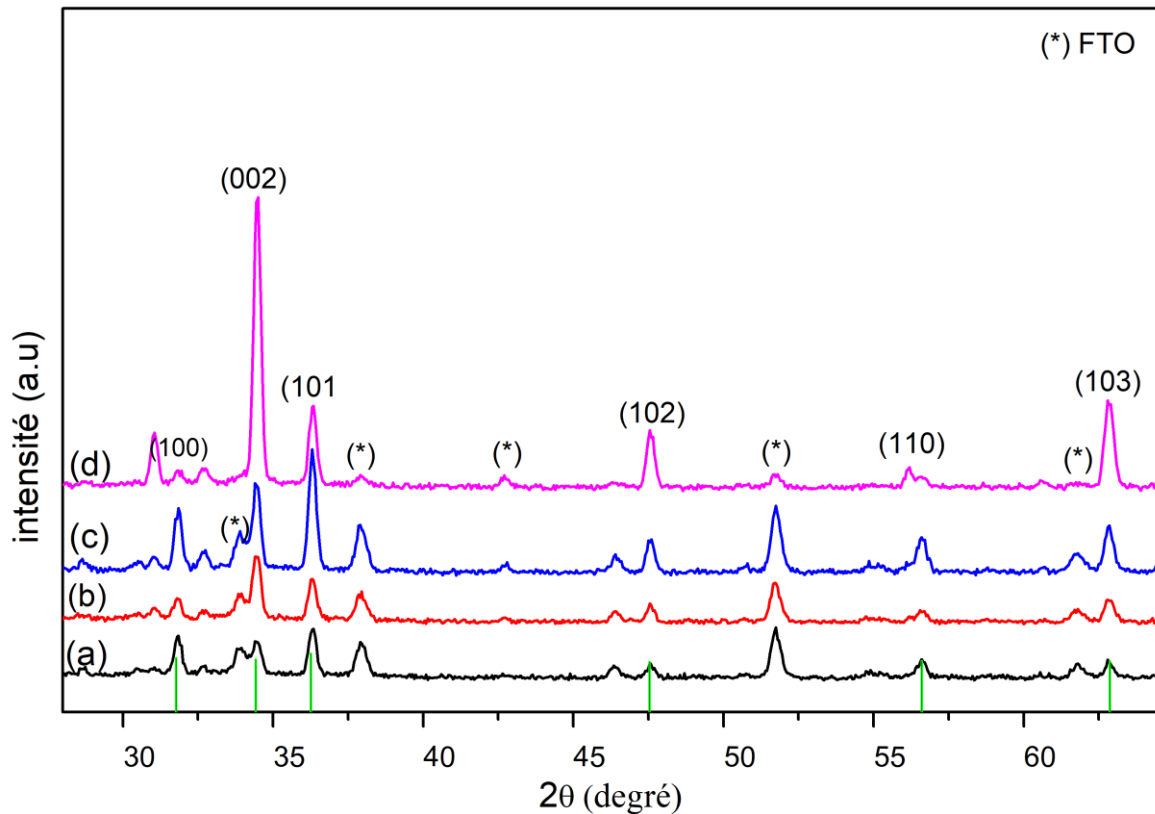


Figure III-4: Diffractogrammes de ZnO/FTO électrodéposés à $V_b = 50$ mV/s et à $T=70^\circ\text{C}$, à partir de : (a) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et de ZnCl_2 0,0025 M chacune, (b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,005 M, (c) ZnCl_2 0,005 M, (d) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,005 M.

Les diffractogrammes révèlent le caractère polycristallin, quel que soit le type de la solution de départ. Les motifs associés montrent une structure hexagonale de type Würtzite en accord avec les données extraites du fichier JCPDS (36-1451). On peut voir que tous les spectres ont des pics similaires autour de $2\theta = 31,85^\circ$, $34,47^\circ$, $36,33^\circ$, $47,56^\circ$, $56,60^\circ$ et $62,85^\circ$, correspondant aux plans (100), (002), (101), (102), (110) et (103) respectivement, avec un léger décalage de position des pics les uns des autres, probablement attribués à la différence de taille des paramètres de maille a, b et c. Les autres pics observés à $2\theta = 33,89^\circ$, $37,95^\circ$, $42,63^\circ$, $51,78^\circ$ et $61,87^\circ$ résultent de la diffraction des plans (101), (200), (210), (211) et (310) respectivement de la phase tétragonale d'oxyde d'étain dopé au fluor FTO, JCPDS (41-1445), le constituant principal de notre support de dépôt, à savoir le verre conducteur.

D'autre part, les variations d'intensité des pics des différents films notés, peuvent être attribuées à l'orientation préférentielle. En effet, les pics observés à $2\theta = 34,50^\circ$ et $34,48^\circ$, correspondant respectivement au plan (002) relatifs aux films de ZnO obtenus à partir de la

solution de nitrate de zinc et de la solution d'acétate de zinc, ont des intensités supérieures à celles d'autres pics. Signalons aussi que, d'autres pics intenses situés à $2\theta = 36,30^\circ$ et $36,34^\circ$ relatifs au plan (101), pour les films de ZnO obtenus à partir de la solution de chlorure de zinc et de la solution équimolaire du nitrate et du chlorure de zinc respectivement.

Afin de vérifier l'orientation préférentielle, nous avons procédé au calcul des coefficients de texture $CT_{(hkl)}$ des différents films, selon la formule suivante [11]:

$$CT_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{(hkl)}^0}{1/n(\sum_{i=0}^n I_{(hkl)}/I_{(hkl)}^0)} \quad (7)$$

Où n est le nombre des pics diffractés, $I_{(hkl)}$: l'intensité mesurée pour le (hkl) correspondant et $I_{(hkl)}^0$: l'intensité enregistrée conformément à la carte JCPDS (036-1451). Mentionnant que les pics correspondants au plan (101) relatif au film obtenus à partir de chlorure de zinc et celui obtenu à partir d'une solution équimolaires du nitrate et du chlorure de zinc, ont été pris en compte pour le calcul de leurs coefficient de texture. Par ailleurs, les pics correspondants au plan (002) relatifs au film obtenu à partir de nitrate de zinc et celui obtenu à partir d'acétate de zinc, ont été pris en compte pour le calcul de leurs coefficient de texture. Les valeurs de $CT_{(hkl)}$ obtenues, sont indiquées dans le tableau 3:

Tableau III-3 : Coefficient de texture des films ZnO/FTO à partir des différentes solutions

ZnO	Zn(NO ₃) ₂ +ZnCl ₂	Zn(NO ₃) ₂	ZnCl ₂	Zn(CH ₃ COO) ₂
$CT_{(hkl)}$	0.88	2.19	0.91	4.87

En règle générale une valeur de $CT_{(hkl)} \leq 1$, représente un film avec des cristallites orientés de manière aléatoire, tandis qu'une valeur supérieure à l'unité, indique l'abondance de cristallites orientés dans une direction (hkl) donnée. Donc, le coefficient de texture (CT) donne l'information sur l'orientation préférentielle maximum, selon le plan de diffraction, ce qui signifie que l'augmentation de l'orientation préférentielle est en relation avec l'augmentation de nombre de grains croissants selon le plan en question [16].

D'après les valeurs du coefficient de texture du plan (002), du film obtenu à partir du nitrate de zinc et celui obtenu à partir de l'acétate de zinc (2,19 et 4,87 respectivement), on peut constater clairement que ces films, se développent selon le plan perpendiculaire au substrat (002), un tel résultat coïncide avec le résultat obtenu par N. Ait Ahmed et al. [10] et O. Baka et al. qui ont déposé des couches de ZnO à partir de nitrate de zinc par voltampérométrie cyclique [17], et avec les résultats obtenus par E. Bacaksiz et al. qui ont élaboré des films de ZnO à partir de nitrate de zinc et d'acétate de zinc avec une orientation

préférentielle selon l'axe (002) mais avec une méthode différente, à savoir la pyrolyse par pulvérisation [18]. En générale, une valeur élevée de $CT_{(002)}$ signifie un degré d'orientation élevé le long de l'axe c pour les films minces de ZnO.

Pour les autres films, déposés à partir de chlorure de zinc, et à partir d'un mélange de nitrate et de chlorure de zinc, les valeurs de CT (0,91 et 0,88 respectivement), sont inférieures à l'unité, ce qui induit que les cristallites sont orientées de manière aléatoire. La non croissance des grains sur l'axe (002), peut être expliquée par l'effet de l'absorption des ions de Cl^- sur les faces polaires, qui ralentissent ainsi la croissance sur ce plan (002), comme il a été rapporté dans [19,20], contrairement à ce qu'a trouvé H. Chettah et D. Abdi, qui ont développé un film de ZnO sur FTO, à partir d'un mélange d'une solution équimolaire de nitrate de zinc et de chlorure de zinc dans les mêmes conditions, mais comme leur solution de départ était légèrement acide, compte tenu de l'addition de HNO_3 , ceci a probablement affecté l'orientation cristalline [14]. De plus, notre résultat n'est pas conforme avec celui trouvé par O. Lupan et al [6], ni celui mené par A. Henni et al. [21,22] qui ont préparé des films de ZnO à partir de chlorure de zinc par la chronoampérométrie, donc une méthode de déposition différente de la nôtre, ce qui peut justifier cette dissemblance. Il est clair que le précurseur de l'oxyde de zinc, influe sur la croissance des dépôts et sur l'orientation préférentielle, tant que les mêmes conditions ont été conservées. D'autre part, selon ce qui a été observé sur la figure (2.a), les intensités maximales, sont celles attendues pour la poudre de ZnO sans orientation préférentielle [23].

La DRX permet également de déterminer la taille des cristallites en utilisant la formule de Scherrer [24,25]:

$$t = 0,9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (8)$$

Où t : la taille des cristallites, λ : la longueur d'onde d'anticathode de cuivre ($\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$) et β : la largeur maximale à la mi-hauteur du pic en radian. La valeur de cette dernière, peut être affectée par la pression et les défauts des couches minces [26]. Pour ce faire, nous avons exploité les pics les plus intenses, pour estimer la taille moyenne des cristallites. Nous avons également utilisé les différents diffractogrammes pour calculer les paramètres de réseau, c'est-à-dire a et b, selon la loi de Bragg, pour une structure hexagonale:

$$a = \lambda / (\sqrt{3} \sin \theta_{(100)}) \quad (9)$$

$$c = \lambda / (\sin \theta_{(002)}) \quad (10)$$

Où λ correspond à la longueur d'onde du rayonnement ($\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$) ; et θ l'angle de Bragg du pic (100) et (002), pour a et c respectivement. Le rapport c/a entre les constantes de réseau a été calculé. Les résultats correspondants, sont rassemblés dans le tableau (III.4) [6]:

Tableau III-4 : les paramètres de maille (a, c et a/c) et la taille des cristallites (t) selon l'orientation préférentielle pour les films de ZnO obtenus de : (1) une solution équimolaire de $Zn(NO_3)_2$ et de $ZnCl_2$, (2) $Zn(NO_3)_2$, (3) $ZnCl_2$, (4) $Zn(CH_3COO)_2$.

Échantillon	a (Å)	c (Å)	c/a	$t_{Sherrer}$ (nm)
ZnO ⁽¹⁾	3.2421	5.1995	1.6037	32.69
ZnO ⁽²⁾	3.2412	5.1948	1.6027	32.52
ZnO ⁽³⁾	3.2419	5.1991	1.6037	32.68
ZnO ⁽⁴⁾	3.3229	5.1982	1.5643	39.45

Comme on peut le constater, les dimensions des cristallites sont de l'ordre nanométrique. On peut également observer que les cristallites des films de ZnO obtenus à partir de nitrate, de chlorure et du mélange équimolaire de nitrate et de chlorure de zinc ont des tailles proches les unes des autres, autour de 32 à 33 nm [27], en revanche la taille des cristallites du film obtenu à partir d'acétate de zinc est un peu plus importante, par rapport aux films précédents (39,45 nm). Cette différence peut être interprétée probablement par l'énergie de formation de chaque source, car l'acétate de zinc se décompose plus facilement que le nitrate et le chlorure [28]. Par ailleurs, on note une certaine corrélation entre l'épaisseur du film et la taille des cristallites, en effet, la taille de la cristallite et l'épaisseur du film sont proportionnelle directe.

En ce qui concerne les paramètres de réseau, on observe que les valeurs calculées de "a" et de "c" sont très proches de celles de la théorie (3,2498 et 5,2066 Å respectivement) pour tous les films, sauf celui qui a été préparé à partir d'acétate de zinc, où la valeur de "a" est un peu plus grande, par rapport à la valeur théorique dans ce cas 3.3229 Å, compte tenu de la position de 2θ du plan (100) par rapport aux autres films, en raison probablement de l'expansion du réseau.

Concernant le rapport c/a, toutes les valeurs sont proches de la valeur théorique, à savoir 1.6021, ce qui confirme la bonne cristallinité des films de ZnO [29], à l'exception du dernier film déposé à partir d'acétate de zinc, où le rapport est relativement faible, soit 1,5643. Ce résultat est similaire aux résultats précédemment obtenus par R. E. Marotti et al. [15]. Il est clair que les films élaborés à partir d'acétate de zinc, se démarquent des autres films.

III.2.3 Analyse micrographique par la microscopie électronique à balayage MEB

Nous avons étudié les effets de la solution précurseur, sur la morphologie du ZnO par la microscopie électronique à balayage (MEB). La Figure (III.5) montre la formation de petits grains de forme hexagonale uniformément réparties, ce qui coïncide avec le résultat d'analyse donnée par DRX, confirmant ainsi la structure hexagonale [30]. La taille des grains est de l'ordre de 300 à 400 nm, les résultats obtenus sont compatibles avec ceux trouvés par Berchi et Abdi [31]. Tous les films présentent une taille similaire des grains, en plus, on remarque que les films obtenus à partir de la solution de chlorure de zinc et de la solution d'acétate de zinc, exhibent une bonne répartition des grains, par rapport aux deux autres films, obtenus à partir des solutions contenant des nitrates, ce qui est probablement dû à l'abondance de nitrates, qui accélèrent la formation de ZnO, sans leur donner le temps nécessaire de s'organiser correctement.

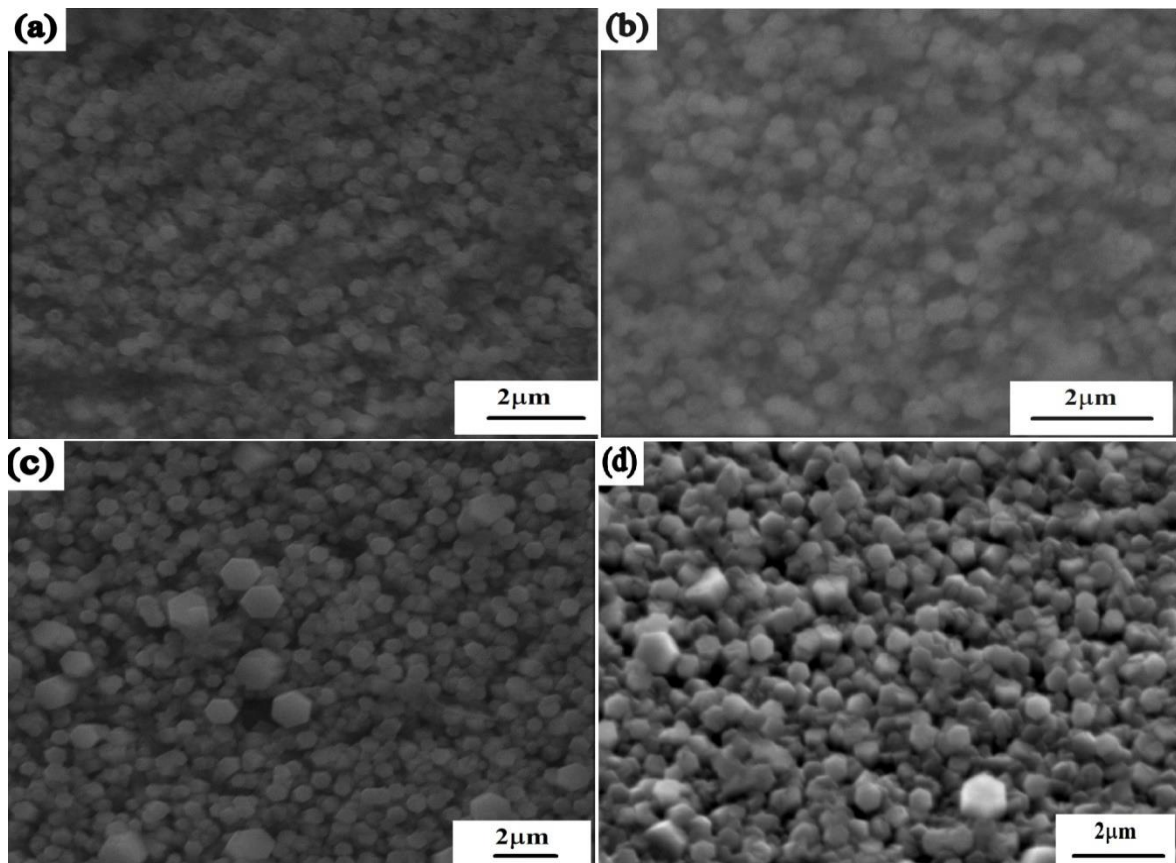


Figure III-5 : Micrographies MEB des couches de ZnO/FTO obtenues à partir de : (a) $Zn(NO_3)_2 + ZnCl_2$ (solution équimolaire), (b) $Zn(NO_3)_2$, (c) $ZnCl_2$, (d) $Zn(C_2H_3O_2)_2$.

Grâce au logiciel *ImageJ*, nous avons procédé à la mesure des tailles moyennes des grains. Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs obtenues (tableau III-5) :

Tableau III-5 : Tailles moyennes des particules (t_{MEB}) obtenues par analyse MEB, pour les films de ZnO déposés à partir des différentes solutions.

Échantillon	Zn(NO ₃) ₂ + ZnCl ₂	Zn(NO ₃) ₂	ZnCl ₂	Zn(CH ₃ COO) ₂ .
t_{MEB} (nm)	371	359	392	340

Les tailles des grains mesurées sont 340 nm, comme valeur minimale et 392 nm, comme valeur maximale, donc proches les unes des autres. Les valeurs des tailles des cristallites calculées en vertu de la formule de Scherrer, sont nettement inférieures aux valeurs des tailles des grains mesurées, en exploitant les images de la microscopie électronique à balayage, approuvant ainsi, que les couches formées sont constituées de particules polycristallines.

III.2.4 Analyse par la microscopie à force atomique (AFM)

Dans le but de consolider l'étude micrographique, et d'explorer la rugosité de surface des films électrodéposés, nous avons utilisé la technique de la microscopie à force atomique (AFM) à cette fin. Ainsi, des images topographiques en trois dimensions sur une surface de (5µm*5 µm) sont présentées à la figure (III.6).

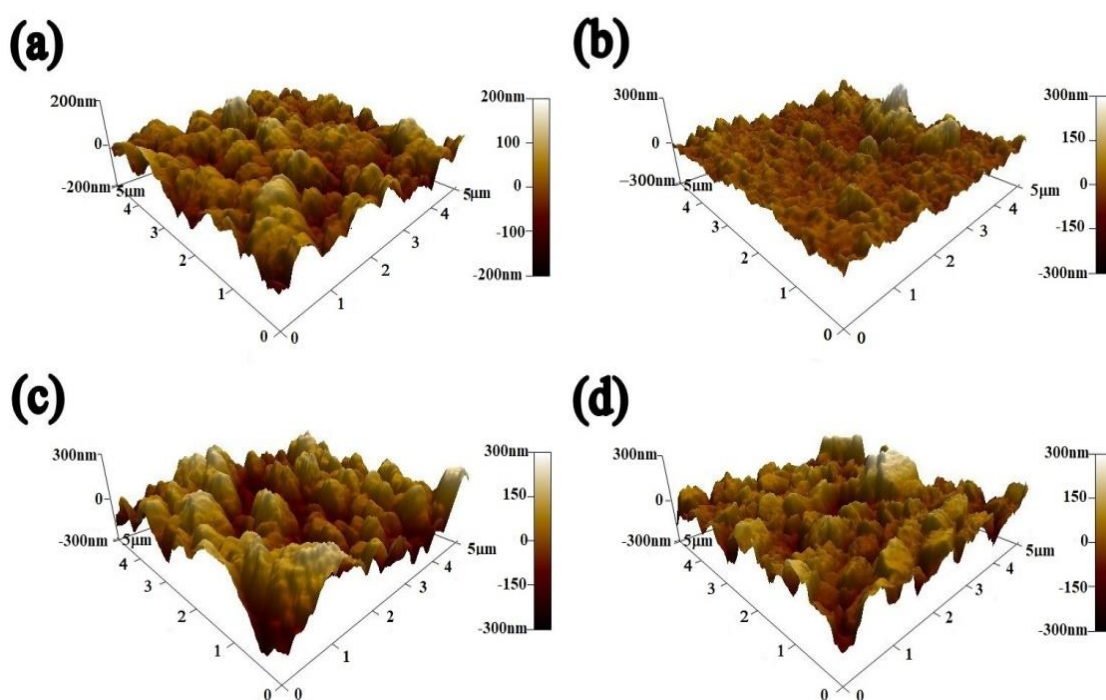


Figure III-6 : Images AFM de ZnO/FTO provenant de différentes solutions précurseurs : a) Zn(NO₃)₂ + ZnCl₂ (solution équimolaire) ; b) Zn(NO₃)₂; c) ZnCl₂ ; d) Zn(C₂H₃O₂)₂.

Les images montrent clairement l'effet de la solution précurseur, sur la morphologie de la surface des films, ainsi les valeurs obtenues d'asymétrie, d'aplatissement et de la

moyenne quadratique de la rugosité R_q (RMS) sont rassemblées dans le tableau (III.6). Les données collectées par la microscopie à force atomique (AFM), montrent que les films de ZnO synthétisés, à partir d'un mélange de nitrate et de chlorure de zinc, et à partir de nitrate de zinc affichent des valeurs de R_q les plus faibles, 40,17 et 46,88 nm respectivement. En revanche, les deux films synthétisés à partir de chlorure de zinc et à partir d'acétate de zinc présentent des valeurs importantes de R_q (87,03 et 73,16 nm respectivement), par rapport aux deux premiers films. Cette différence de rugosité moyenne peut être attribuée à la nature du précurseur du film, étant donné que les autres conditions d'élaborations ont été constantes. On suppose que la présence des nitrates dans le bain électrolytique, réduit la rugosité vu les valeurs avancées.

D'autre part, l'asymétrie affiche des valeurs différentes de 0, donc la distribution est asymétrique, pour tous les dépôts. Le film déposé à partir d'un mélange de nitrate de zinc et de chlorure de zinc, et celui élaboré à partir de nitrate, exhibent des indicateurs positifs : 0,12 et 1,52 respectivement, ce qui signifie que les films ont une asymétrie à droite, c'est-à-dire que la distribution est plus étirée à droite, par contre les deux autres films obtenus à partir de chlorure de zinc et à partir d'acétate de zinc, présentent des indicateurs négatifs : -0,17 et -0,11 respectivement, nous avons affaire à une distribution asymétrique à gauche, c'est-à-dire que la distribution est plus étirée à gauche. En général, on peut considérer que la distribution de ZnO obtenue à partir de nitrate est très asymétrique, par contre les autres films sont modérément symétrique [32].

Tableau III-6 : Valeurs de R_q , d'asymétrie et de courbure pour les films de ZnO obtenus à partir de différentes solutions précurseurs.

Films	Zn(NO ₃) ₂ +ZnCl ₂	Zn(NO ₃) ₂	ZnCl ₂	Zn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂
R_q (nm)	40.17	46.88	87.03	73.16
Asymétrie	0.12	1.52	-0.17	-0.11
aplatissement	0.10	5.99	-0.38	1.44

Les valeurs d'aplatissement indiquées ci-dessus, et à l'exception de celles obtenues à partir des nitrates de zinc, sont comprises entre -0,38 et 1,44, de sorte que ces films ont des queues plus fines et plus courtes par rapport à une distribution normale. Le film déposé à partir de nitrate de zinc montre une valeur d'aplatissement élevée par rapport aux autres films, à savoir 5.99, ce qui signifie que ses queues sont plus longues et plus grandes que celles d'une distribution normale [33,34]. Il est évident que les paramètres de croissance tels que la rugosité quadratique R_q , l'asymétrie et l'aplatissement dépendent de la solution

de précurseur initiale. En effet, les films obtenus à partir de nitrate de zinc et d'un mélange de nitrate et de chlorure présentent une faible rugosité moyenne par rapport aux deux autres films et montrent une asymétrie droite contrairement aux autres films. D'autre part, une forme relativement plate du film obtenu à partir de nitrate peut être observée.

III.2.5 Étude des films par UV-Visible

Nous avons étudié les propriétés optiques des films, par la spectrophotométrie. Les mesures d'absorbance et de la transmittance des films entre 200 et 800 nm, ont été exposées sur la figure (III-7). Les films obtenus à partir de différents précurseurs, exhibent une forte absorption à une longueur d'onde inférieure à 380 nm, du côté UV. Par contre, du côté du visible, une faible absorbance, sous forme d'un palier, a été affichée. La transmittance est presque nulle dans la zone UV, entre 200 et 300 nm. Puis ne cesse d'augmenter avec l'augmentation du λ (λ), pour atteindre 80 % pour le film obtenu à partir d'acétate de zinc, et avoisine 60 % pour le reste des films [27,35,36].

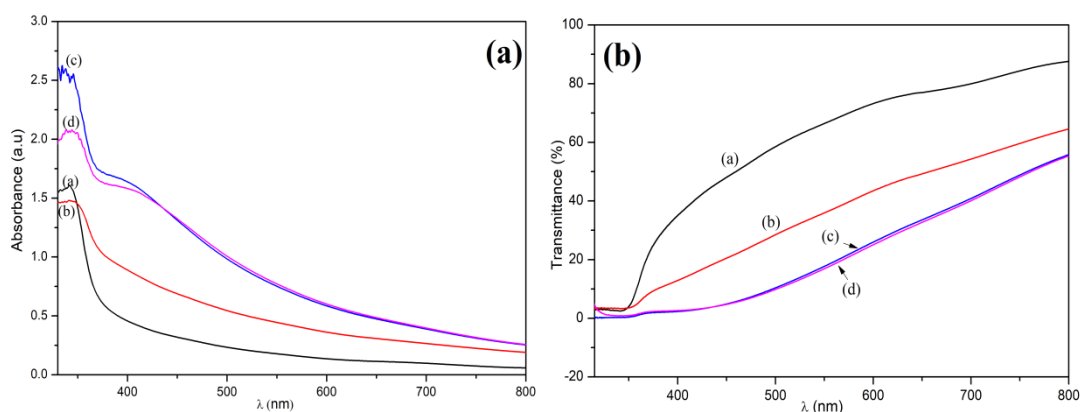


Figure III-7 : Spectres (a) absorbance et (b) transmittance ; des films de ZnO préparés à partir de : (a) $Zn(NO_3)_2 + ZnCl_2$ (solution équimolaire), (b) $Zn(NO_3)_2$, (c) $ZnCl_2$, (d) $Zn(C_2H_3O_2)_2$.

III.2.6 Étude photoélectrochimique par voltampérométrie

Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée à une électrode semi-conductrice, la position des bandes de valence et de conduction aux bords de ces bandes ne varie pas, mais seulement leur courbure change à l'intérieur. Si la polarisation est positive (anodique), les trous s'accumulent dans la bande de valence, par contre si la polarisation est négative (cathodique), les électrons s'accumulent dans la bande de conduction [37], et la génération des photocourants s'effectue, en fonction du potentiel appliqué et en fonction de l'intensité lumineuse utilisée.

Afin d'évaluer l'activité photoélectrochimique (PEC) des différents films, la quantité du photocourant généré a été mesurée. Dans une cellule à trois électrodes contenant K_2SO_4 0,1M comme électrolyte, une lampe UV de type VL-6.L avec filtre, d'une puissance de 6W a été utilisée comme source d'excitation. Les voltampérogrammes linéaires à balayage ont été enregistrées, pour examiner la réponse en terme de la densité du photocourant en fonction de la tension balayé, pour une vitesse constante de balayage de 50mV/S [38]. Les courbes obtenues à la tension de polarisation entre -1 V et 1 V sont données ci-dessous (Figure III.8), là où on peut constater que tous les films ont pratiquement un comportement similaire, ainsi aux potentiels négatifs le photocourant enregistré était presque nulle mais avec une réponse très marquée du courant lors du balayage dans la plage positive des potentiels, ce qui signifie que les films ainsi réalisés sont des semiconducteurs de type n, quelle que soit la solution précurseur. On peut noter la relation proportionnelle directe entre le photocourant et le potentiel, telle reporté par R. E. Marotti et al [14].

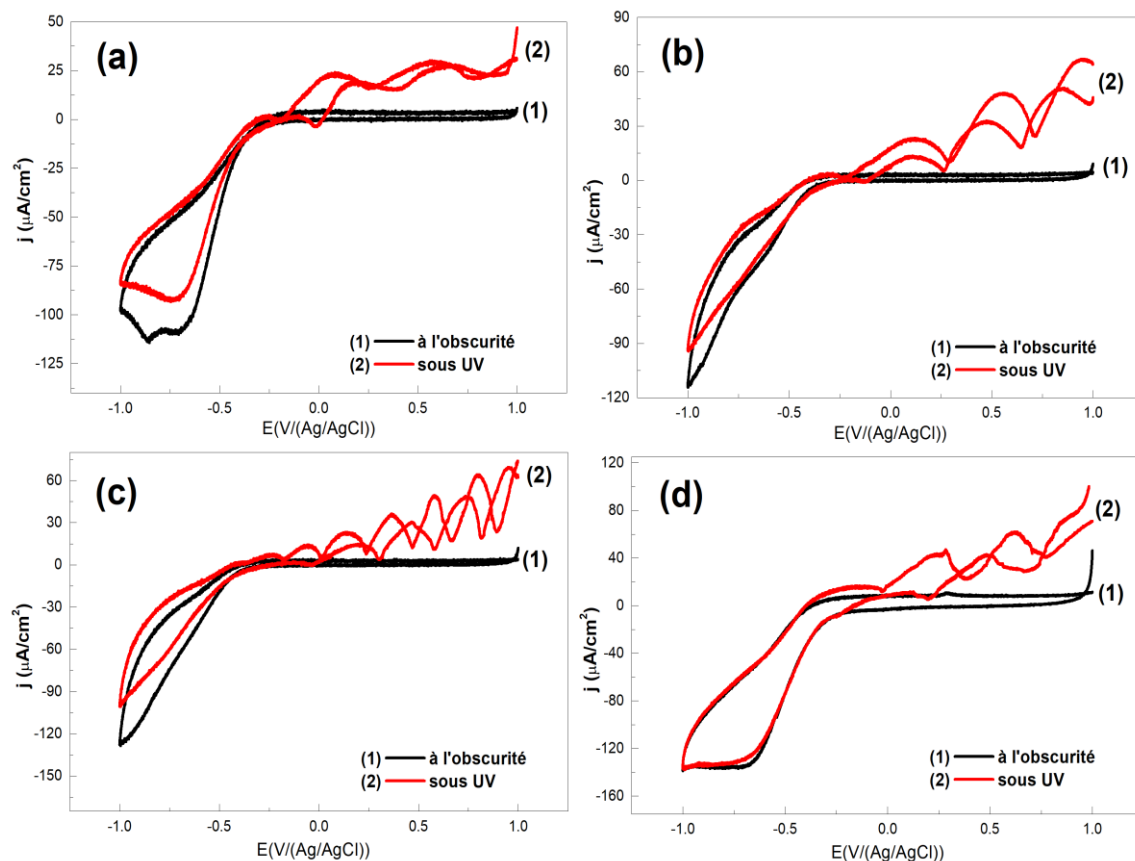


Figure III-8 : *Comportement photoélectrochimique dans K_2SO_4 0.1 M, des couches de ZnO préparées à partir de différentes solutions précurseurs: (a) $Zn(NO_3)_2+ZnCl_2$, (b) $Zn(NO_3)_2$, (c) $ZnCl_2$, (d) $Zn(C_2H_3O_2)_2$.*

III.2.7 Étude photoélectrochimique par chronoampérométrie

Sous éclairage intermittent, par une lampe UV monochromatique, nous avons étudié le comportement de chaque film, dans une cellule à trois électrodes contenant K_2SO_4 0,1 M, à différents potentiels anodique. La figure (III.9) illustre les réponses marquée, en matière de photocourants, sous l'illumination appliquée. On a pu constater, que le film élaboré à partir d'acétate de zinc présente une densité de photocourant supérieure à celles d'autres films.

En l'absence de la lumière UV, la densité du courant résultante est presque nulle, mais dès que nous éclairons notre film par la lumière UV, la densité du courant marque un saut important du côté anodique, pour tous les films, ce qui démontre le caractère semiconducteur de type n. La génération du photocourant s'explique par l'accumulation de la charge à l'interface de l'électrode favorisée par l'injection de photo-porteurs minoritaires (h^+ *) [14,39].

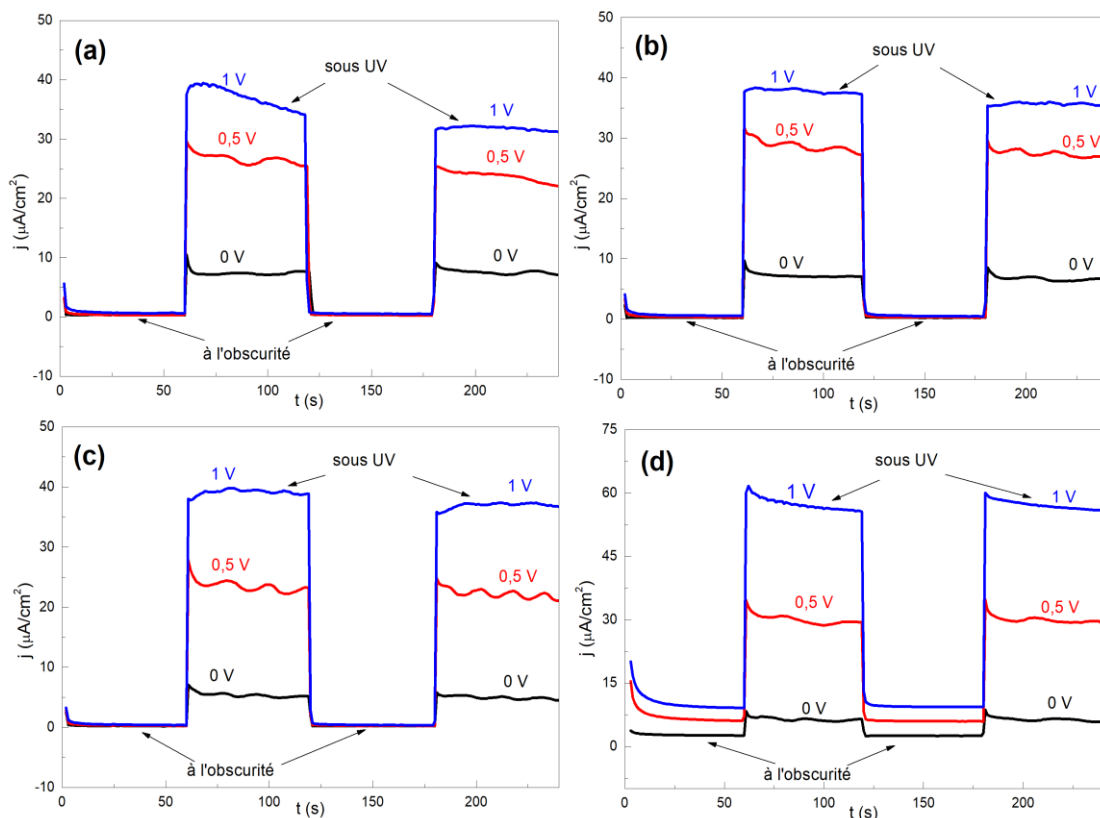


Figure III-9 : Réponses des couches ZnO à l'obscurité et sous UV, sous différents potentiels dans 0,1 M K_2SO_4 : (a) $Zn(NO_3)_2+ZnCl_2$, (b) $Zn(NO_3)_2$, (c) $ZnCl_2$, (d) $Zn(C_2H_3O_2)_2$.

L'application d'un potentiel de 0V sous UV, génère une faible densité de courant inférieur à 10 μA pour tous les films, et dès qu'on augmente le potentiel à 0,5 V, on

observe une augmentation remarquable du photocourant, atteignant la valeur de 25 μA , pour le film obtenu de chlorure de zinc, et environ 30 μA , pour les autres films. Avec un potentiel un peu plus élevé, de l'ordre de 1 V, on a enregistré un photocourant avoisinant 60 μA pour le film obtenu à partir d'acétate de zinc, et dépassant légèrement les 40 μA pour les autres films.

III.3 Étude de l'influence du potentiel appliqué sur les couches de ZnO/FTO élaborées par chronoampérométrie

Dans cette partie, nous exposerons les résultats, de l'impact de la valeur du potentiel appliqué, lors d'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc, sur le verre conducteur FTO, par la chronoampérométrie, une technique très utilisée en électrochimie pour obtenir des dépôts de haute qualité sur des supports variés. Notre concentration sera focalisée sur l'effet du potentiel appliqué, sur la qualité des couches déposées, en matière de la structure cristalline, la micrographie et les propriétés photoélectrochimiques. Le tableau (III-7) récapitule l'ensemble des conditions expérimentales, dans lesquelles nous avons élaboré nos films par la chronoampérométrie.

Tableau III-7 : Conditions expérimentales de synthèse d'oxyde de zinc par la chronoampérométrie à différents potentiels.

Échantillon	E (V/Ag/AgCl)	pH	T (C°)	C (M)	t (h)
ZnO ^{-0.8}	-0.8	6	70	0.005	1
ZnO ⁻¹	-1				
ZnO ^{-1.2}	1.2				
ZnO ^{-1.4}	-1.4				

III.3.1 Dépôt des couches de ZnO/FTO par la chronoampérométrie

En exploitant les informations fournies par les voltampérogrammes obtenus lors de l'étude précédente, nous avons opté pour l'usage de quatre valeurs de potentiel à appliquer pour synthétiser les films par la chronoampérométrie, tout en gardant les autres paramètres inchangés. La caractérisation des films synthétisés sera effectuée par différentes techniques. Dans une cellule électrochimique dotée de trois électrodes préalablement préparées telle décrit dans la partie précédente. Le bain de dépôt est gardé le même, constitué ainsi de KNO_3 0.1 M, KCl 0.1 M et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0.005 M, comme précurseur de zinc. Tous les autres facteurs qui peuvent affecter la nature des dépôts, tels, la température,

le pH, la concentration et le temps de dépôt sont maintenus. Les courbes relatives aux différents dépôts sont indiquées sur la figure (III.10).

Tous les chronoampérogrammes exhibent une allure similaire, marquée au début par l'ascension du courant correspondant à la décharge de la double couche, suivie par un régime pseudo-stationnaire, indiquant l'établissement d'un système diffusionnel, qui régit la nucléation et la croissance des germes de l'oxyde de zinc.

D'autre part on constate la relation directe, entre le potentiel imposé et le courant produit, se manifestant par une proportionnalité dans l'augmentation du courant avec l'augmentation du potentiel [40], et par voie de conséquence l'augmentation de la quantité de charge, ce qui se traduit généralement par la quantité du dépôt et vice versa. Cependant les potentiels les plus négatifs peuvent avoir un effet néfaste sur la qualité des dépôts, étant donné que les potentiels importants favorisent le dégagement d'hydrogène au niveau d'électrode de travail, lieu de dépôt, et affecte surtout la qualité mécanique du dépôt en provoquant leur détachement.

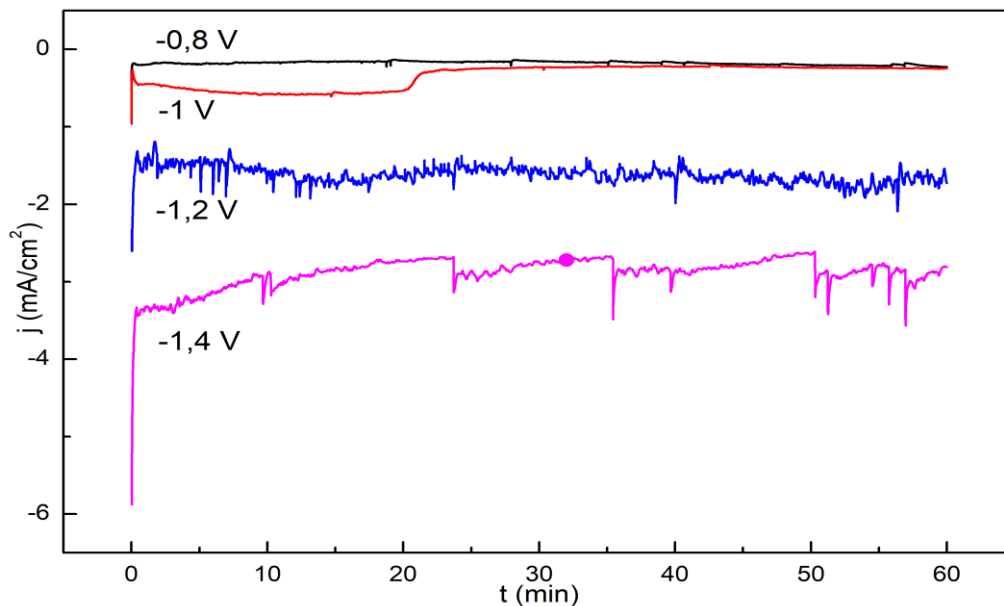


Figure III-10 : Chronoampérogrammes relatifs à la formation des couches de ZnO, sous différents potentiels.

On signale enfin, les petites oscillations du courant sur les différentes courbes, un phénomène propre à la technique d'élaboration en question, et surtout quand-il s'agit des potentiels importants avec un temps de dépôts considérable tels que notre cas.

III.3.2 Caractérisation des couches élaborées par diffraction des rayons X

La structure de chaque dépôt obtenu a été étudiée par la méthode de diffraction des rayons X (DRX), pour l'identification du type de la structure cristalline et la détermination des différents paramètres alloués à cette structure. La figure (III.11) montre les diffractogrammes des dépôts réalisés sur un substrat d'oxyde d'étain dopé au fluor.

Sur les diffractogrammes attribués aux deux films élaborés à -1 et -1.2 V, nous avons repérer des pics similaires à $2\theta = 31.76^\circ$, 34.4° , 36.22° , 47.48° et 62.74° , correspondants aux diffraction typique des plans (100), (002), (101), (102) et (103) respectivement, de la structure würtzite de l'oxyde de zinc, conformément à la carte (JCPDS N° 36-1451). Il est à noter que le pic situé à 34.4° du film élaboré à -1 V et le film déposé à -1.2 V est le plus intense, de plus, du fait que ce dernier est nettement plus intense que les autres pics, ce qui laisse prévoir que la croissance du film se fait selon l'axe C, c'est-à-dire a une orientation préférentielle selon (002), un plan perpendiculaire sur le substrat [36]. Signalons que les différences d'intensité observées entre les deux diffractogrammes peuvent être dû à la grande quantité de dépôt obtenue en faveur de celui élaboré à -1.2 V, tel affiché par la quantité de charge générée.

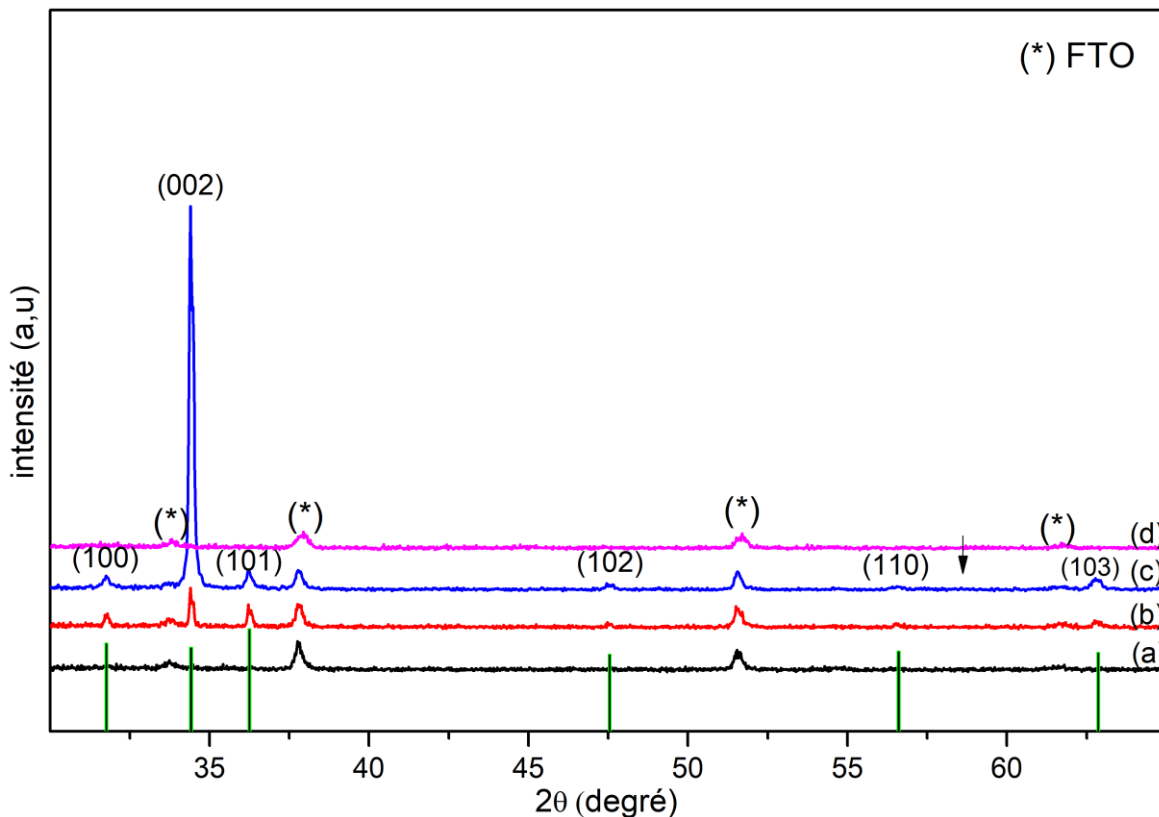


Figure III-11 : Diffractogrammes de ZnO déposé à partir d'une solution de nitrate 0.005 M à différents potentiels: (a) -0.8 V, (b) -1, V, (c) -1.2 V, (d) -1.4 V.

Pour les dépôts préparés à partir des deux autres potentiels extrêmes, à savoir -0.8 V et -1.4 V, on peut constater l'absence quasi-totale des pics de ZnO, hormis des traces des trois premiers pics précités correspondant aux plans (101), (002) et (101) respectivement. Ceci indique qu'il n'y a pas du dépôt significatif de ZnO, et par conséquent on peut conclure que le potentiel -0.8 V est insuffisant pour réduire les nitrates qui génèrent l'hydroxyde responsable de la formation de dépôt de l'oxyde de zinc, c'est ce qui a été remarqué par Khalladi et al [40]. D'autre part, pour le dépôt élaboré à -1.4 V, une telle valeur de potentiel relativement élevée, les dépôts ont été certainement affectés, par le dégagement important d'hydrogène, un phénomène observé même à l'œil nu pour ce potentiel.

Les autres pics repérés à $2\theta = 33.8^\circ$, 37.76° , 51.6° et 65.7° correspondent respectivement aux plans (101), (200), (211) et (301) de la structure tétragonale de l'oxyde d'étain (JCPDS N° 41-1445), le constituant principal du support de dépôt, l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO).

III.3.3 Analyse micrographique des dépôts par MEB :

L'impact du potentiel appliqué, sur l'aspect morphologique des couches minces de ZnO/FTO, a été investigué par la microscopie électronique à balayage. Les micrographies des différentes surfaces présentées dans la figure (III.12) révèlent que les divers dépôts présentent de multiples variétés de nanostructures : des nanodisques, nanobâtonnets, nanofleurs et de nanograins compactes selon la valeur du potentiel appliqué, de tel constat a été fait par certains auteurs [41]. Le dépôt réalisé sous le potentiel le plus faible à savoir -0.8V, présente la forme de feuilles discoïdales presque plates, d'un diamètre allant jusqu'à environ 700 nm, une autre partie constituée des grains d'une forme de plaquette lamellaire [15]. Cependant ceux réalisés à -1 V, affichent une forme de bâtonnets hexagonaux dont les arrêtes font environ 400 nm de taille. Les dépôts obtenus à -1.2 V sont constitués de bâtonnets hexagonaux dans une première couche, à l'instar de ceux obtenus à -1 V, dont les arrêtes sont toutefois plus petits de l'ordre de 200 nm environ, avec une deuxième couche superposée sur la première caractérisée par l'apparition d'agrégats prenant la forme d'une fleur constituée de nanotiges, une morphologie similaire trouvée par N. Ait Ahmed et al. dans les mêmes conditions [10,42]. Notons que le dépôt obtenu au potentiel le plus élevé à savoir -1.4 V, se distingue par une nanostructure différente. Ainsi la surface de la couche présente des aspérités de très faible taille, ce qui rend l'aspect des couches très rugueux.

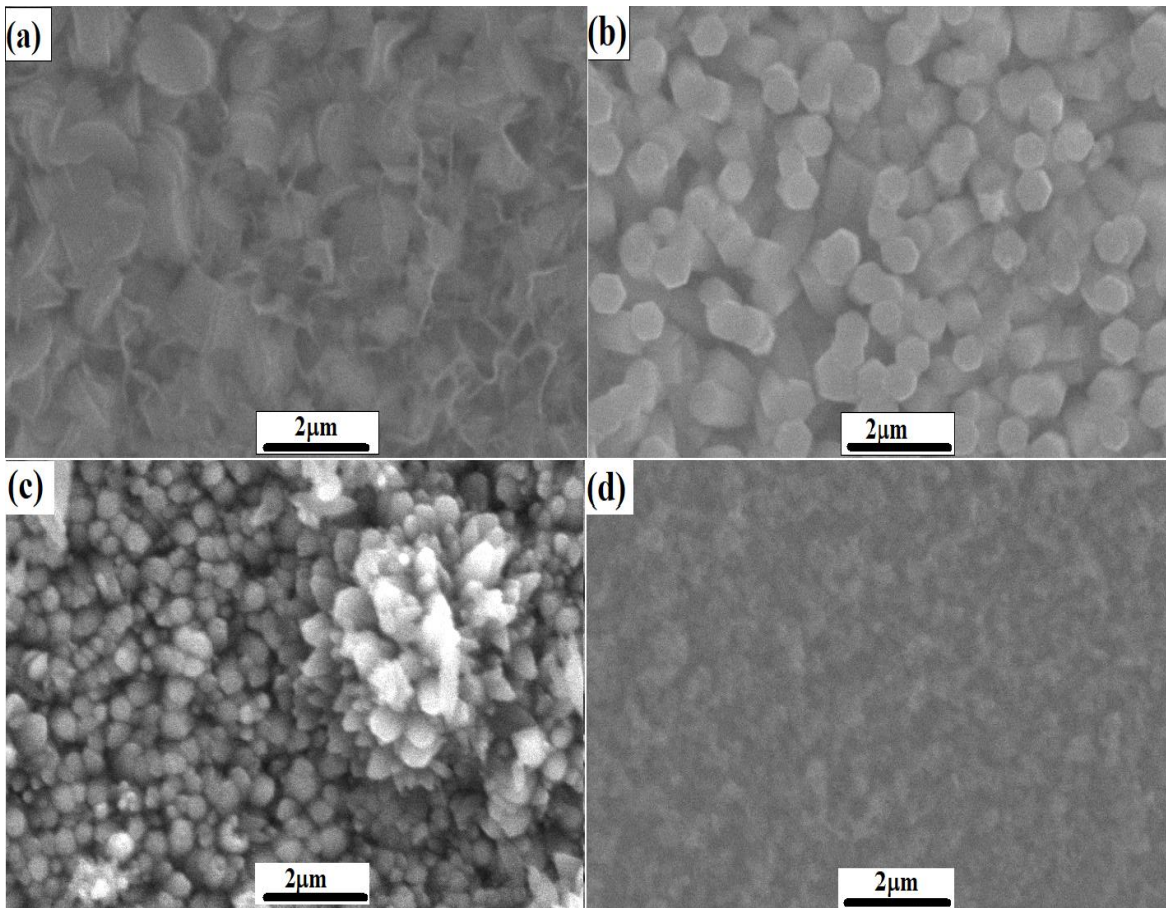


Figure III-12 : *Micrographies par MEB des couches de ZnO déposées par la chronoampérométrie à différents potentiels : (a) -0.8 V, (b) -1 V, (C) -1.2 V, (d) -1.4 V.*

Il est évident que les différentes nanostructures observées, résultent certainement de l'effet du potentiel appliqué pour chaque déposition, du fait que tous les autres facteurs tels la température, le temps de déposition et la composition chimique de la solution de départ sont les mêmes. Le potentiel utilisé affecte considérablement les caractéristiques morphologiques, notamment la forme, le diamètre, la hauteur et la densité des particules constituant l'ensemble du dépôt. L'influence du potentiel se manifeste vraisemblablement sur la formation des sites de nucléation, de la direction et du taux de croissance du film, ceci a également été rapporté par Henni et al. [39].

Dans ci-dessous (tableau III-8), sont regroupées les tailles des grains calculées à l'aide du logiciel *ImageJ* en exploitant les images MEB

Tableau III-8 : *Taille des grains (t) des films obtenus à différents potentiels.*

E (V/Ag/AgCl)	-0.8	-1	-1.2	-1.4
t_{MEB} (nm)	783	617	354	34

Selon les valeurs avancées, on constate bien la relation étroite entre le potentiel cathodique appliqué et la taille des grains de chaque film formé, les deux grandeurs sont inversement proportionnelles, donc l'augmentation du potentiel cathodique induit la diminution de la taille des grains, ainsi la valeur la plus grande $t = 783$ nm, est attribuée au film préparé sous le potentiel le plus faible ($E = -0.8$ V), par contre la valeur la plus petite $t = 34$ nm, correspond au film préparé sous le potentiel le plus élevé ($E = -1.4$ V).

III.3.4 Étude photoélectrochimique des dépôts par voltampérométrie

La figure (III.13), fait état de la réponse photoélectrochimique dans une solution électrolytique de K_2SO_4 0.1 M, des films déposés, dans la gamme -1V et 1V, à l'obscurité et sous UV.

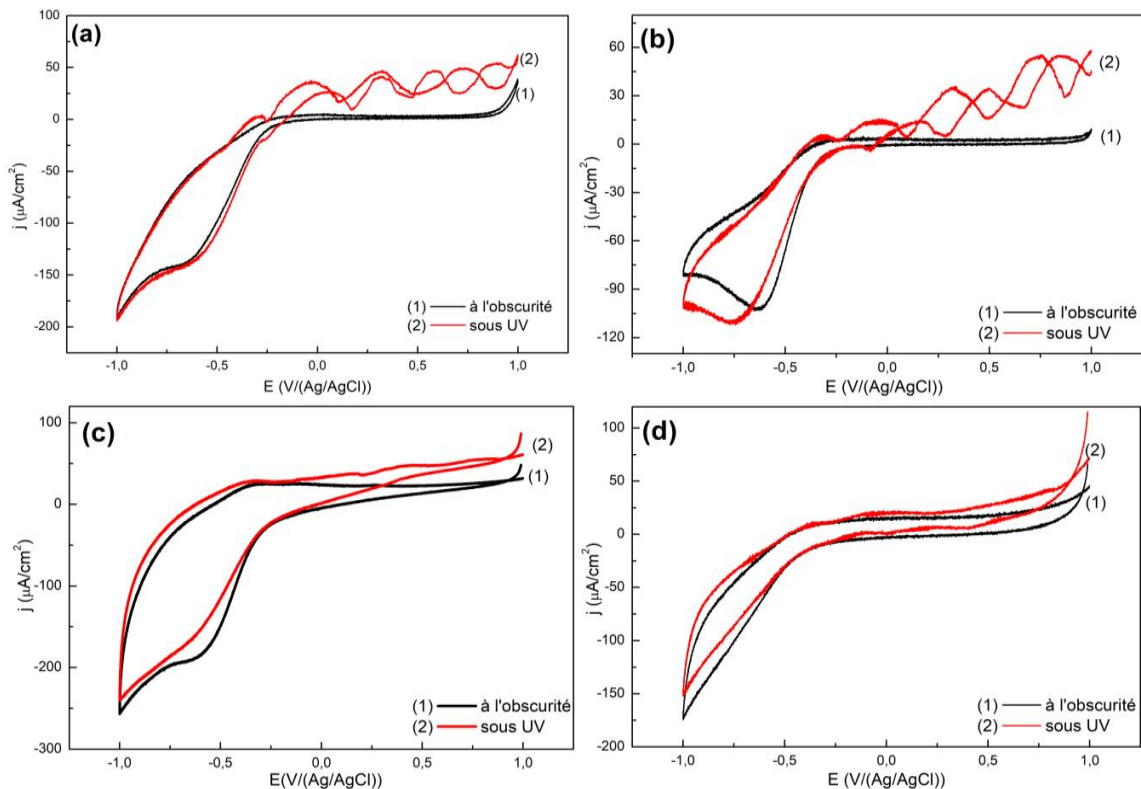


Figure III-13 : *Comportement électrochimique dans K_2SO_4 0.1 M, à l'obscurité et sous UV des films de ZnO préparés à différents potentiels: (a) -0.8 V, (b) -1 V, (c) -1.2 V, (d) -1.4 V.*

À l'obscurité on constate un palier de courant presque nul entre +1V et -0.3V, pour le premier film élaboré à -0.8 V, au-delà de -0.3V, le courant ne cesse d'augmenter avec le potentiel, en marquant une valeur maximale du courant lorsque le potentiel atteint le maximum +1V, l'augmentation du courant est dû au dégagement d'hydrogène. Lorsque le film est éclairé par une source UV, on remarque une superposition des segments cathodique à l'obscurité et sous UV, tandis qu'au côté anodique un photocourant important

a été enregistré, lorsque le film est exposé aux rayonnements UV, la valeur maximum estimée est $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, cela signifie bien que notre photoélectrode est un semiconducteur de type n. même comportement a été constaté pour le film déposé à -1V , avec un maximum du photocourant, environ de $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ enregistré. Les films réalisés à -1.2V et -1.4V , affichent les mêmes allures que les premiers, néanmoins avec des faibles photocourants affichés, et cela s'explique par l'état de surface, qui change drastiquement avec l'augmentation du potentiel, comme le confirme les imageries du MEB.

III.4 Étude de l'impact de la concentration du zinc de la solution précurseur sur les couches de l'oxyde de zinc déposé sur FTO

Dans ce qui suit, nous allons exposer les résultats de la formation des couches de l'oxyde de zinc ZnO sur le verre conducteur FTO par la chronoampérométrie, à partir des solutions dont la concentration en zinc est différente. L'effet de la concentration, sur les dépôts a été investigué, du point de vue structural, morphologique et photoélectrochimique. Il est connu que le paramètre de concentration est borné par des limites physiques, puisque sa valeur ne peut franchir la limite de sa solubilité dans le milieu réactionnel, de plus une faible valeur de concentration réduit la quantité de matière produite, et affecte par la suite le rendement du procédé. Pour cela nous avons fait varier la concentration en zinc dans un intervalle de 0.005 M à 0.02 M avec un saut de 0.005 M , tout en gardant le pH du milieu réactionnel, la température, le temps de la réaction constants. Le potentiel appliqué est fixé à -1 V , mentionnant que cette valeur du potentiel a été prise comme référence pour toutes les autres expérimentations, et considérée comme une valeur appropriée car elle est d'une part, suffisante pour réduire les nitrates en formant les ions d'hydroxydes, une telle étape nécessaire pour déclencher la formation d'oxyde de zinc, d'autre part, cette valeur n'est pas suffisante pour la réduction de Zn^{2+} en zinc métallique comme il a été confirmé dans un travail précédent [14]. Les conditions de réalisation ont été récapitulé dans ci-dessous (tableau III-9) :

Tableau III-9 : Conditions expérimentales de synthèse d'oxyde de zinc, par la chronoampérométrie, à partir des solutions dont la concentration en Zn est différente.

Échantillon	Concentration (M)	pH	T (°C)	E (v)	t (h)
$\text{ZnO}^{0.005}$	0.005	6.5	70	-1	1
$\text{ZnO}^{0.01}$	0.01				
$\text{ZnO}^{0.015}$	0.015				
$\text{ZnO}^{0.02}$	0.02				

III.4.1 **Élaboration des couches de ZnO/FTO par chronoampérométrie**

Des tracés de chronoampérométrie typiques enregistrés, lors de la synthèse de ZnO sur FTO, pendant 60 min, temps accordé pour chaque dépôt, en fonction des différentes concentrations du précurseur de zinc, sont donnés sur la figure (III-14). Comme on peut le voir sur la figure, les différents graphiques sont significativement similaires, la valeur initiale du courant augmente progressivement, en raison de la réduction de NO_3^- , qui génère des ions d' OH^- , suivie par la nucléation des particules de ZnO sur FTO. Ensuite, la valeur du courant commence à diminuer en raison du dépôt de ZnO, qui affecte l'état de surface du substrat. Après l'étape de nucléation, la surface de l'électrode a atteint un état quasi-stationnaire, et la valeur du courant a porté sur des valeurs presque stables. Cette situation est liée à des nanostructures de ZnO hautement homogènes à la surface de l'électrode [5,43].

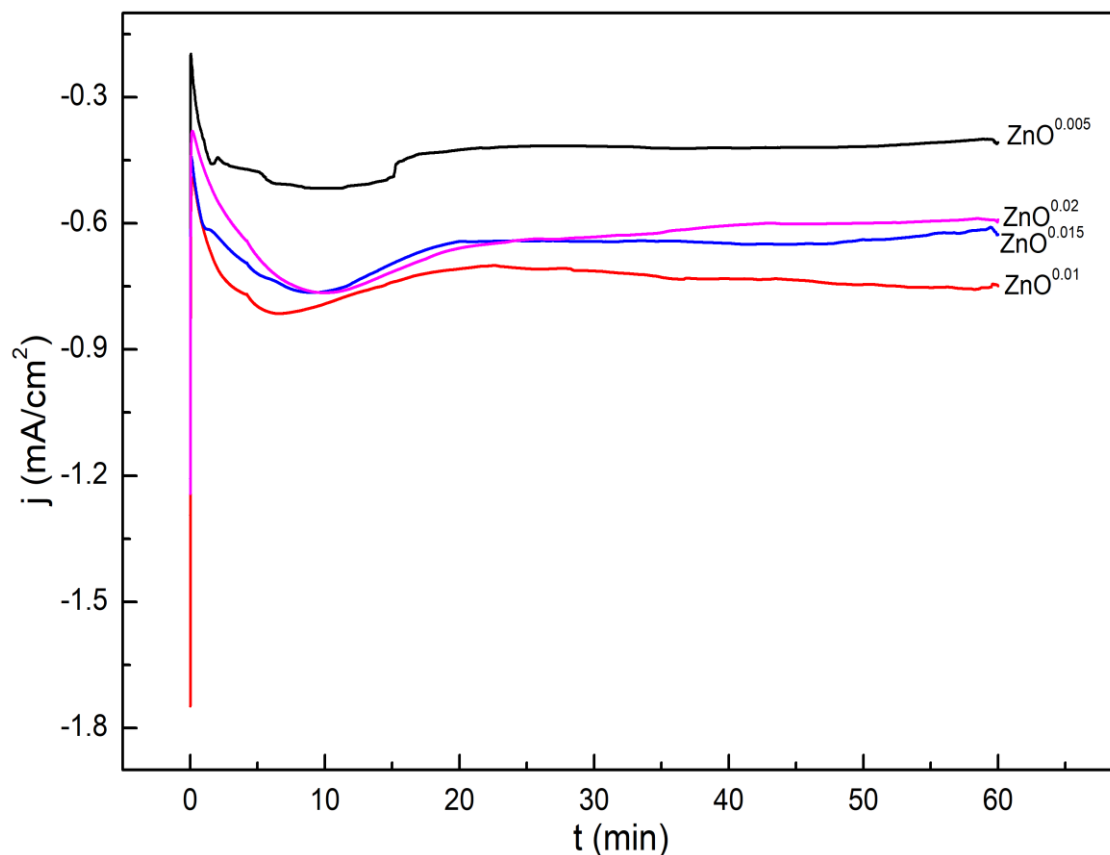


Figure III-14 : Chronoampérogrammes d'élaboration des couches de ZnO obtenues à partir d'une solution de nitrate de zinc à différentes concentrations.

L'épaisseur de chaque film est calculée en vertu de la loi de Faraday, et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau (III-10):

Tableau III-10 : L'épaisseur (*d*) des différents films de ZnO/FTO, électrodéposés à différentes concentrations.

Films (M)	ZnO ^{0.005}	ZnO ^{0.01}	ZnO ^{0.015}	ZnO ^{0.02}
Q (C)	1.563	2.658	2.378	2.30
S (cm ²)	1.1	0.8	1.1	1
d (µm)	1.07	2.5	1.63	1.73

Les épaisseurs des différents films, sont de l'ordre micrométrique entre 1.07 et 2.5 µm. Par ailleurs, une certaine linéarité a été affichée entre la concentration du zinc dans le bain et l'épaisseur obtenue pour les films ZnO^{0.005}, ZnO^{0.015} et ZnO^{0.02}. En effet, l'épaisseur du film ZnO^{0.005} ayant la concentration la plus faible affiche l'épaisseur la plus faible. Ensuite l'épaisseur augmente avec la concentration, toutefois le film ZnO^{0.01} fait l'exception à la règle en se démarquant par la plus importante épaisseur (2.5 µm). Il ressort clairement que la concentration en ions de Zn²⁺ en solution a un effet remarquable sur l'épaisseur du film, étant donné que les mêmes conditions d'élaboration (le potentiel, le temps de dépôt, le pH et la température) sont maintenues inchangées pour tous les dépôts.

III.4.2 Caractérisation des couches élaborées par diffraction des rayons X

L'analyse par DRX, permet certes d'accéder aux paramètres structuraux de nos matériaux, en fournissant de riches informations concernant ses caractéristiques microstructurales, telles l'orientation préférentielle et la taille des cristallites, comme elle permet de confirmer l'effet de la concentration de la solution sur les différents films de ZnO élaborés. Les résultats tirés de la technique DRX, seront ensuite comparés aux études de la microscopie électronique à balayage. Les diffractogrammes des films de ZnO, obtenus à différentes concentrations en précurseur du zinc sont rapportés à la Figure (III.15).

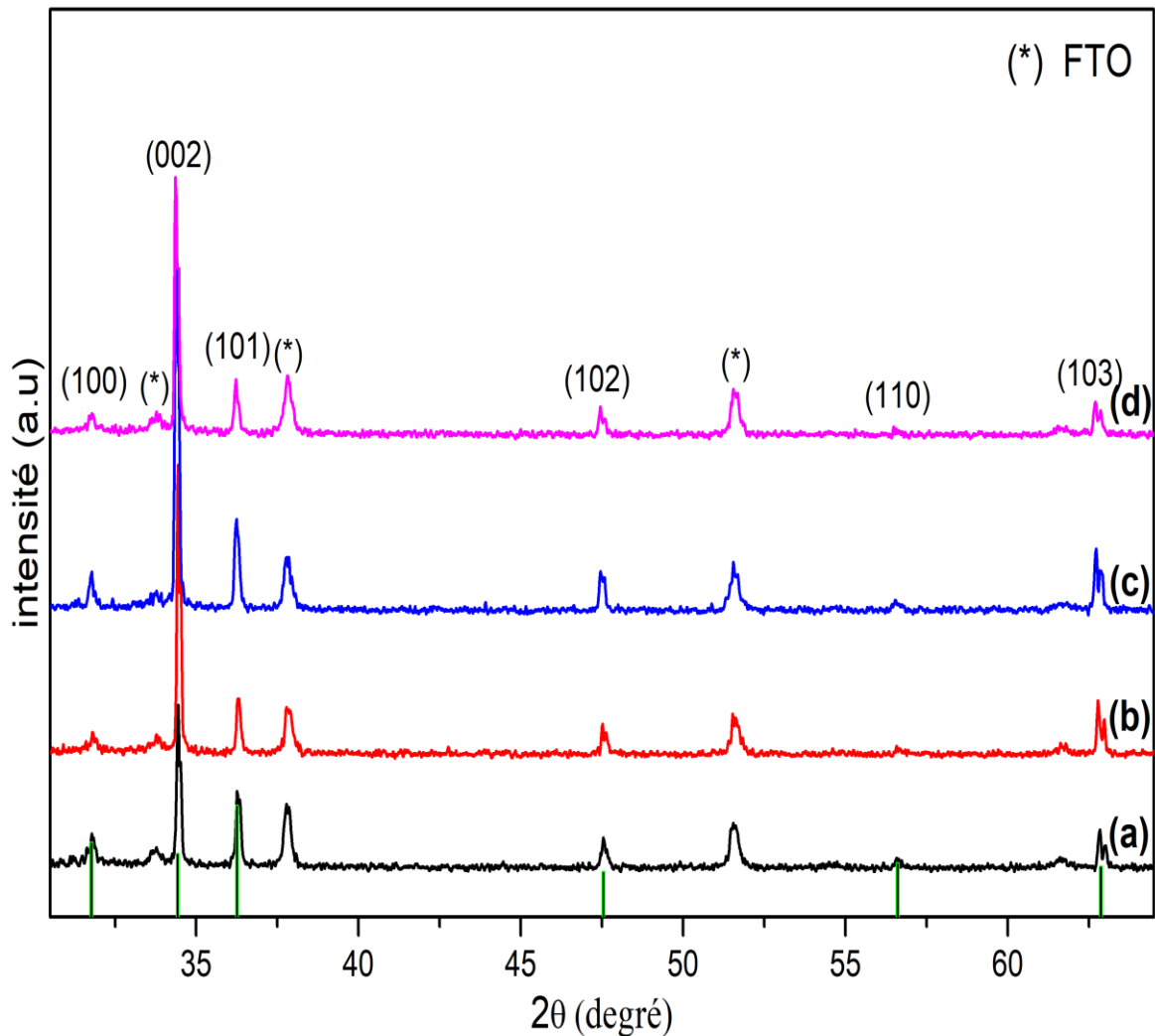


Figure III-15: Diffractogrammes des couches de ZnO, obtenues à partir d'une solution de Zn(NO₃)₂ pour différentes concentrations: (a) 0.005 M, (b) 0.01 M, (c) 0.015 M, (d) 0.02 M.

Les diffractogrammes révèlent le caractère polycristallin, quelle que soit la concentration en ions de zinc dans la solution précurseur. Ils affichent des pics similaires à $2\theta = 31,76^\circ, 34,42^\circ, 36,25^\circ, 47,52^\circ, 56,60^\circ$ et $62,84^\circ$, correspondant aux plans (100), (002), (101), (102), (110) et (103); respectivement, ces résultats sont en bon accord avec les résultats de la théorie (JCPDS (36-1451)). La cristallisation des particules de ZnO est favorisée dans la structure hexagonale de type Würtzite, quelle que soit la concentration choisie [44].

Par ailleurs, d'autres pics positionnés à $2\theta = 33,86^\circ, 37,94^\circ$ et $51,70^\circ$, résultent de la diffraction des plans (101), (200) et (211) respectivement, de la phase tétragonale d'oxyde d'étain dopé au fluor FTO (JCPDS (41-1445)), le constituant majeur du support de dépôt. Les différents paramètres cristallographiques (a , c et a/c) et la taille des cristallites t , sont donnés dans le tableau (III.11).

Tableau III-11 : Les paramètres de maille (a, c et a/c) et la taille des cristallites (t) pour les films de ZnO, obtenus à différentes concentrations.

Échantillon	a (Å)	c (Å)	c/a	t_{Sherrer} (nm)
ZnO ^{0.005}	3.2507	5.2040	1.6009	102.66
ZnO ^{0.01}	3.2447	5.2069	1.6047	113
ZnO ^{0.015}	3.2507	5.2128	1.6036	65.77
ZnO ^{0.02}	3.2467	5.2040	1.6028	90.17

Les paramètres structuraux calculés, a , b et le rapport c/a sont très proches de ceux de la théorie ($a = 3.2498$, $c = 5.2066$ et $c/a = 1.6021$), ce qui indique la bonne cristallinité de nos films [43], on conclut donc que, le changement de la concentration du bain électrolytique, n'a pas un grand effet, sur les paramètres structuraux. Par ailleurs, la taille des cristallites est affectée par la concentration, et prend des valeurs plus au moins différentes, et n'obéit pas à une règle de proportionnalité avec la concentration. La taille la plus faible a été enregistrée avec ZnO^{0.015}, et la valeur la plus importante a été exhibée par ZnO^{0.01}.

Les valeurs de coefficient de texture CT, ont été calculées et reportées dans ci-dessous (tableau III-12) [45]:

Tableau III-12 : Coefficient de texture des films ZnO/FTO pour différents temps.

ZnO	ZnO ^{0.005}	ZnO ^{0.01}	ZnO ^{0.015}	ZnO ^{0.02}
CT ₍₀₀₂₎	4.05	5.97	6.67	6.87

Toutes les valeurs du coefficient de texture sont nettement supérieures à 1, ce qui signifie que l'empilement de l'ensemble des cristallites se fait selon la direction (002), l'axe perpendiculaire au substrat. Les valeurs élevées de CT₍₀₀₂₎ affiché par les différents films, traduit un degré d'orientation élevé, selon le plan en question [46]. On outre, on observe la forte dépendance du coefficient de texture par la concentration en ions de précurseur, ainsi la concentration augmente, le coefficient de texture augmente, le film préparé à la concentration la plus faible affiche le coefficient de texture la plus faible 4.05, et le film élaboré à la concentration la plus élevée enregistre la valeur la plus importante 6.87.

III.4.3 Analyse micrographique par MEB

Les images obtenues par la microscopie électronique à balayage (MEB), illustrées à la Figure (III.16), montrent la formation des nanoparticules sous forme de bâtonnets, d'une forme hexagonale, dont le diamètre est proportionnel avec la concentration de Zn²⁺ du bain

de dépôt, et dont la croissance semble s'effectuer selon l'axe c perpendiculaire sur le substrat, un axe favorable pour la germination des bâtonnets polycristallins, suivant un mécanisme d'agrégation de cristallites [47].

L'augmentation de la concentration du précurseurs en solution, conduit toujours à la même phase hexagonale, tels affichés par les images du MEB, concordant avec les diffractogrammes précédents. Avec l'augmentation de la concentration du précurseur, la quantité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ produite à partir de la solution précurseur augmente ainsi, ce qui induit l'augmentation de la vitesse de croissance pendant la synthèse. Ces processus sont endothermiques et entraveront la croissance des matrices de nanobâtonnets de ZnO selon la direction [002], en conséquence, des matrices de nanobâtonnets plus épaisses ont été obtenues sous une concentration de précurseur plus élevée [48–51]. Cette linéarité a été confirmée par N. Rosli et al. en obtenant des couches de ZnO à partir de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ à différentes concentrations, par dépôt en solution chimique [52]. En effet, la formation de petits cristallites est cinétiquement favorisées, suivis par la croissance de particules plus grosses.

Donc, la variation des tailles des nanoparticules avec la concentration, est bien visible aussi bien pour la taille des cristallites calculées par la formule de Scherrer, que pour les diamètres des nanoparticules [53]. Ce qui indique que le paramètre de la concentration du précurseur a un impact évident, sur la morphologie des films formés. Nous suggérons donc la possibilité de contrôler la taille des particules, via le contrôle de la concentration des ions de Zn^{2+} dans le bain de dépôt [54,55].

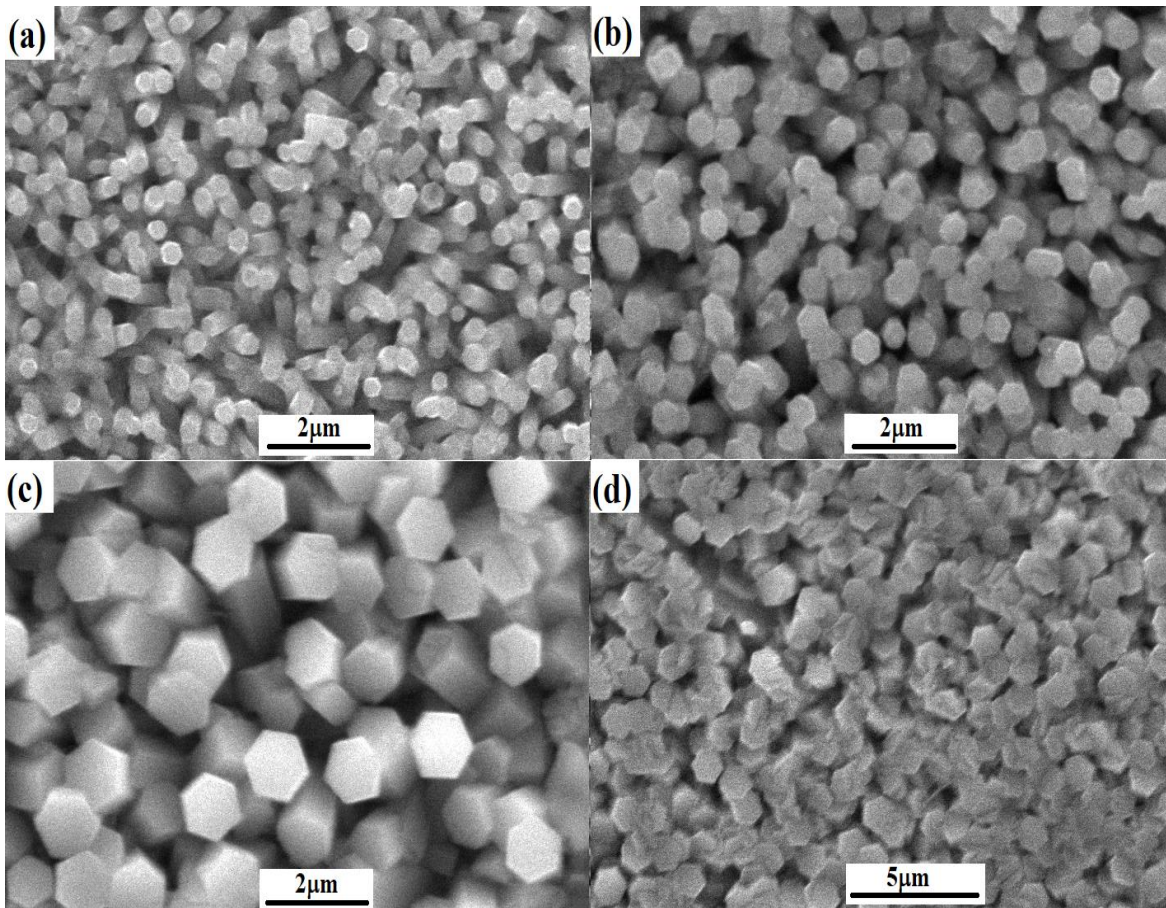


Figure III-16 : Micrographies par MEB des films de ZnO/FTO déposés à différentes concentrations de $Zn(NO_3)_2$: (a) 0.005 M, (b) 0.01 M, (c) 0.015 M, (d) 0.02 M.

Les valeurs des tailles moyennes, mesurées à l'aide du logiciel *ImageJ*, sont rassemblées ci-dessous dans le tableau (III-13) :

Tableau III-13 : Tailles moyennes des particules (t_{MEB}) des films de ZnO, déposés à partir des différentes solutions, dont la concentration en Zn^{2+} est différente.

Échantillon	$ZnO^{0.005}$	$ZnO^{0.01}$	$ZnO^{0.015}$	$ZnO^{0.02}$
t_{MEB} (nm)	375	490	1070	1125

Les résultats avancés, montrent clairement que, la morphologie des matrices de nanobâtonnets de ZnO telles que obtenue, est étroitement liée à la concentration de précurseurs. L. Spanhel et al. ont noté que de plus grosses particules de ZnO, sont produites à partir de solutions préparées à des concentrations plus élevées [56]. Ainsi, la taille des particules est proportionnelle directe avec la concentration des ions de zinc dans la solution, c'est-à-dire le diamètre des particules augmente avec l'augmentation de la concentration, donc une relation étroite avec la concentration du bain électrolytique, une telle corrélation a été mise en évidence par G. R. Patil et al. [51]. D'autre part, et en comparaison avec les résultats obtenus par l'analyse DRX, on constate que les valeurs des

tailles affichées par les deux techniques (DRX et MEB), sont nettement différentes confirmant que la couche est constituée de particules polycristallines, cette différence peut être justifiée par le fait qu'à l'aide du MEB on mesure les tailles des grains, alors qu'avec la DRX, on calcule les tailles des cristallites. La forme hexagonale a été mise en évidence par le MEB est confirmée par l'analyse DRX, montrant la même morphologie pour tous les échantillons, et confirme l'effet de la concentration de la solution précurseur, sur les cristaux et les particules formés [57].

III.4.4 Étude photoélectrochimique par chronoampérométrie

La réponse photocourant-temps des couches de ZnO, sous un éclairage ultra-violet intermittent a été étudiée, pour trois valeurs différentes de potentiel anodiques. Le potentiel imposé est situé dans la zone d'appauvrissement des échantillons de ZnO. La figure (III-17) affiche les réponses des films, dans l'obscurité et sous UV par intermittence dans un intervalle de 30 s, dans une solution électrolytique de K_2SO_4 0.1 M.

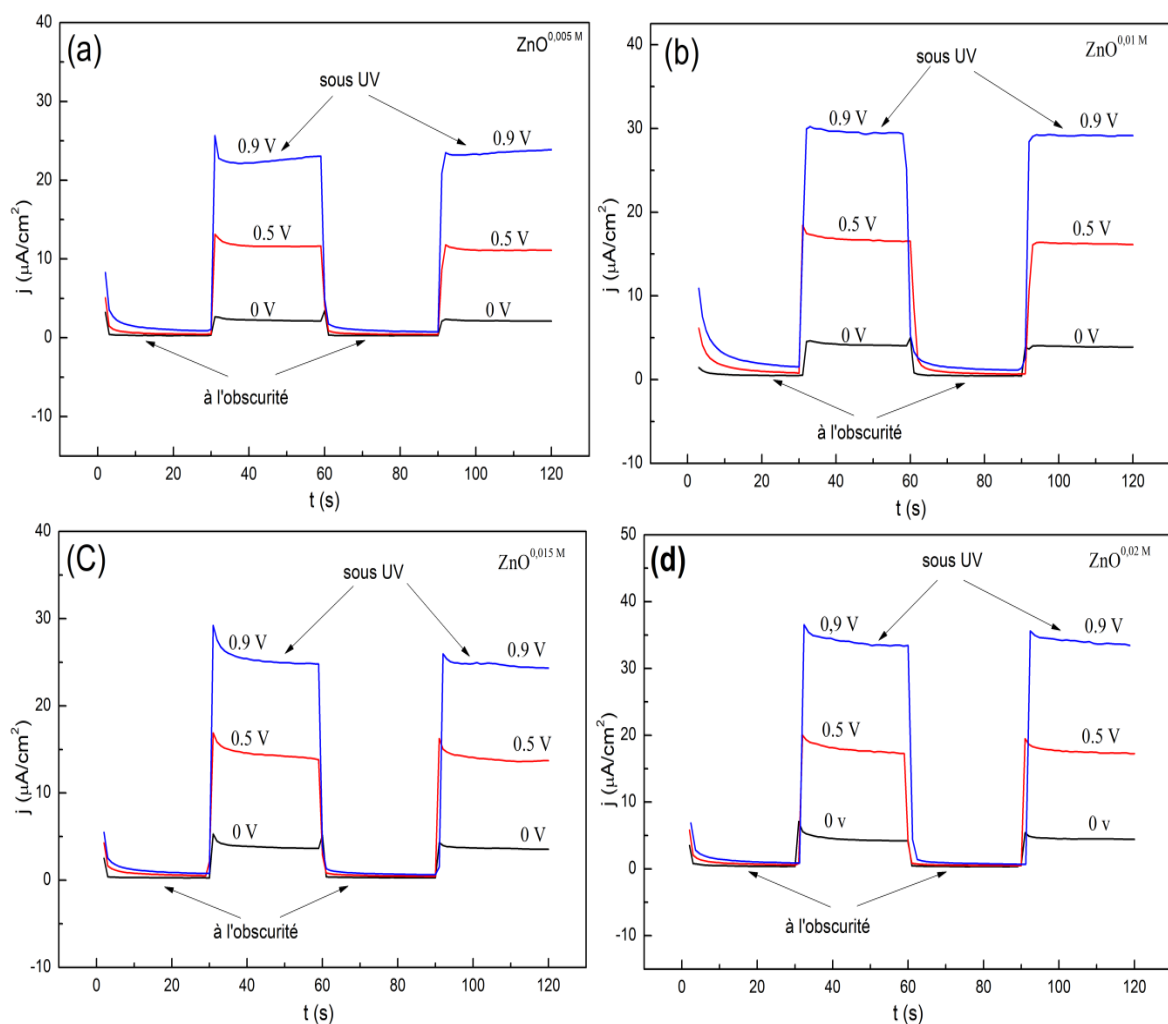


Figure III-17 : Réponse photoélectrochimique, sous différents potentiels, des couches de ZnO/FTO obtenues à différentes concentrations.

À l'obscurité, la densité de courant est proche de zéro, décrivant alors l'état fondamental thermodynamique de l'électrode. Sous éclairage, la réponse est de forme quasi rectangulaire avec une augmentation significative du courant. Le courant photo-généré positif est caractéristique d'un semiconducteur de type n [58]. L'évaluation des réponses photoélectrochimiques montre la relation directe entre le potentiel appliqué et le photocourant généré pour tous les films. En fait, la densité du courant généré sous 0 V ne vaut que quelques unités, pour tous les échantillons, alors qu'avec le potentiel 0.5 V le photocourant prend un saut, en affichant des valeurs comprises entre 10 à 15 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. À 0.9 V, le photocourant prend un autre saut en atteignant 25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour $\text{ZnO}^{0.005}$ et $\text{ZnO}^{0.015}$, et franchit 30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour $\text{ZnO}^{0.015}$ et $\text{ZnO}^{0.02}$. Notons toujours la chute du courant qui prend la valeur nulle en absence de la lumière quel que soit le potentiel appliqué. Le photocourant engendré s'explique par l'accumulation de charges à l'interface des électrodes, favorisée par l'injection des photoporteurs mineurs (h^+). [59,60].

III.4.5 Étude photoélectrochimique par l'impédancemétrie

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SEI), est l'une des techniques puissantes, qui fournit d'importantes informations électriques sur les matériaux élaborés, comme la résistance de l'électrolyte, la résistance de transfert de charge et la capacitance de la double couche. La figure (III.18) présente les résultats obtenus relatifs aux photoélectrodes réalisées, dans des conditions d'irradiation de la lumière UV et dans l'obscurité. Comme on peut le constater chaque photoélectrode, montre un demi-cercle dont le rayon est fortement sensible aux conditions d'irradiations d'un côté, et au type de la photoélectrode d'autre côté.

L'estimation des valeurs de la résistance de transfert de charge R_{tc} pour chaque film, a été faite par extrapolation aux faibles fréquences. Les valeurs de R_{tc} dans des conditions d'obscurité et d'éclairage ont été résumées dans le tableau (III-14). Comme règle générale une valeur faible de R_{tc} indique un transfert de charge efficace à travers l'interface électrode/électrolyte, durée de vie plus longue des paires électron-trou photo-induites et réduction de la possibilité de recombinaison de charges et vice-versa [61]. En vertu du logiciel *ZView*, les circuits équivalents des films ont été illustrés à la figure (III-18), ils consistent en la résistance de la solution électrolytique (R_s), en série avec la résistance du transfert de charge à travers l'électrode/électrolyte (R_{tc}), cette dernière est en parallèle avec la capacité pour la double couche et élément à phase constante pour l'interface électrode/électrolyte (EPC) [62,63].

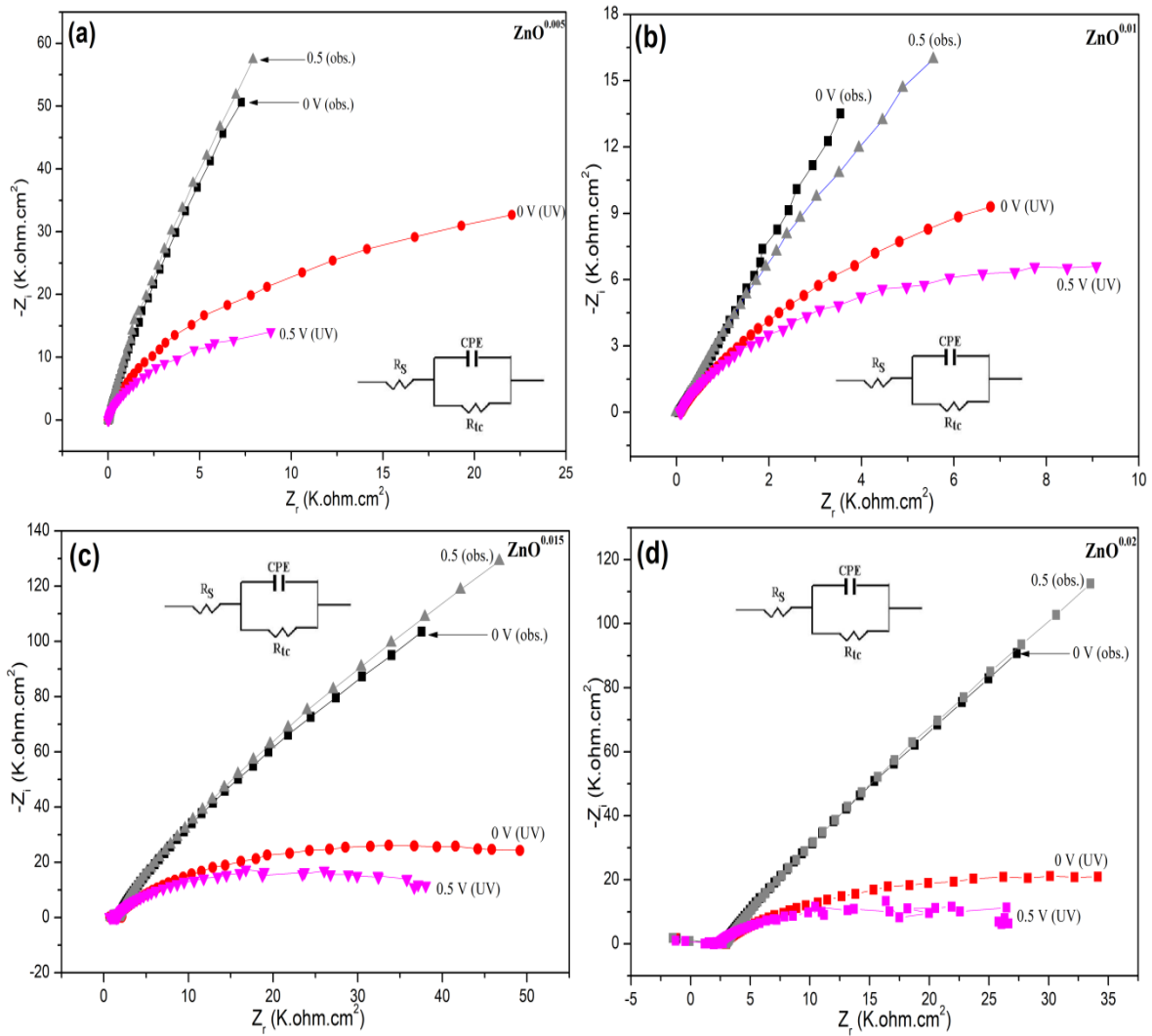


Figure III-18: Diagrammes de Nyquist, à l'obscurité et sous UV, des couches de ZnO, préparées à partir d'une solution de $Zn(NO_3)_2$ à différentes concentrations dans l'intervalle de fréquence allant de 100 KHz à 100 mhz ; à côté, les circuits équivalents.

Dans le tableau ci-dessous (Tableau III-14), nous avons récapitulé, les valeurs de la résistance de transfert de charge, des films élaborés à différentes concentration.

Tableau III-14 : Valeurs de résistances de transfert de charge R_{tc} , des films de ZnO/FTO électrodéposés à différentes concentrations.

Film	0 V ($K \Omega.cm^2$)		0.5 V ($K \Omega.cm^2$)	
	à l'obscurité	Sous UV	à l'obscurité	Sous UV
ZnO ^{0.005}	929.9	82.45	992.4	34.62
ZnO ^{0.01}	186	35.22	180.1	17.17
ZnO ^{0.015}	792.4	68.41	1023	42.87
ZnO ^{0.02}	520.1	53.74	586.0	28.38

À l'obscurité et à 0 V, les films affichent des valeurs de résistances de transfert de charge différentes, allant de $186 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ pour $\text{ZnO}^{0.01}$ jusqu'à $929 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ pour $\text{ZnO}^{0.005}$ sous illumination ; les valeurs de R_{tc} tendent à diminuer fortement et exhibent des valeurs comprises entre 35 et $82 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$. en appliquant un autre potentiel du côté anodique à savoir 0.5 V, les résistances de transfert de charge diminue encore plus sous irradiation UV, en affichant des valeurs plus basses, comprises entre 17.17 et $42.87 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$, confirmant ainsi le type des matériaux déposé, en l'occurrences des semiconducteurs de type n.

III.4.6 Courbes de Mott-Schottky

Le potentiel des bandes plates et la concentration en porteurs, sont deux caractéristiques importants d'un semiconducteur, et peuvent être estimés à partir des tracés de Mott-Schottky (MS) [64], cette méthode est basée sur la formation d'une barrière de Schottky entre l'électrolyte et le dépôt de ZnO. La relation de Mott-Schottky, donnant la variation de l'inverse carré de la capacité de la charge d'espace en fonction du potentiel est exprimé par l'équation suivante [65] :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 N_d S^2 e} \left(V - V_{BP} - \frac{KT}{e} \right) \quad (11)$$

Où C_{SC} représente la capacité de charge d'espace ; N_d : la densité de donneurs ; ϵ_0 : la permittivité du vide ($8.85 * 10^{-12}$; ϵ : la constante diélectrique du semiconducteur (8.5 pour ZnO) ; E_{BP} est le potentiel des bandes plates ; q : la charge élémentaire de l'électron ($1.6 * 10^{-19} \text{ C}$) ; T : la température absolue ; S : la surface de l'électrode et k : la constante de Boltzmann ($1.38 * 10^{-23} \text{ j/K}$).

La détermination de la valeur du potentiel de la bande plate, se fait par l'extrapolation du graphe à $1/C^2 = 0$. La pente de la droite, peut même permettre une estimation de la densité de donneurs N_d . Dans ci-dessous (figure III-19), sont illustrés les graphes de Mott-Schottky pour les différents films, immergés dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.1M.

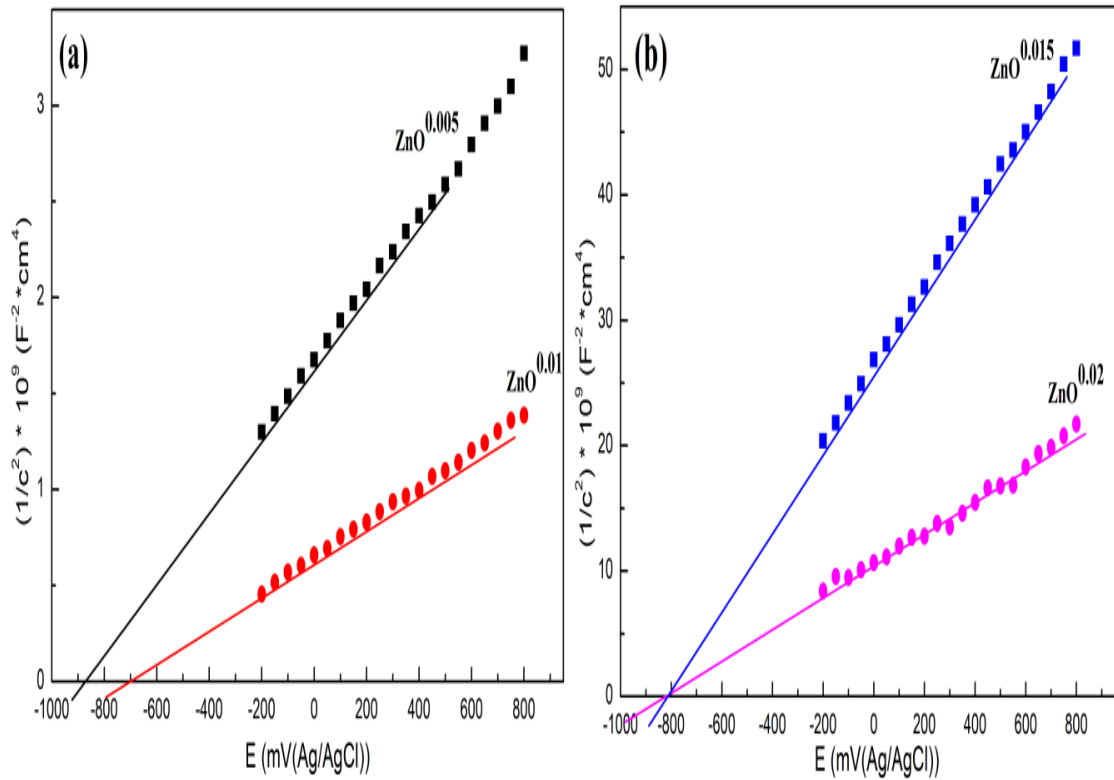


Figure III-19 : Courbes de Mott-Schottky, à une fréquence de 100 Hz pour des couches de ZnO/FTO dans K_2SO_4 0.1 M.

Tous les films affichent des droites avec des pentes positives, caractéristique d'un semiconducteur de type n .

L'intersection entre la courbe et l'axe des potentiels, donne le potentiel de bande plate (E_{fb}) de $-0,80 \pm 0,1$ V pour tous les échantillons.

La concentration en porteurs (N_d) des échantillons, déterminée à partir des pentes des courbes, oscille entre $0,79 \times 10^{19}$ et $68,8 \times 10^{19}/cm^3$ (Tableau III-15), des valeurs proches aux valeurs obtenues par Mora-Seró et al. [66]. La concentration initiale en ions de Zinc est donc, un paramètre qui agit non seulement sur la morphologie, mais aussi sur le potentiel de la bande plate et la densité des donneurs du ZnO.

Tableau III-15 : Valeurs des potentiels des bandes plates et de nombres de donneurs de ZnO/FTO élaborés à différentes concentrations.

Films (M)	ZnO ^{0.005}	ZnO ^{0.01}	ZnO ^{0.015}	ZnO ^{0.02}
E_{bp} (V/(Ag/AgCl))	-0,87	-0,70	-0,80	-0,80
N_d/cm^3	$13,4.10^{19}$	$68,8.10^{19}$	$0,79.10^{19}$	$2,61.10^{19}$

III.5 Étude de l'influence du temps de déposition sur les couches de ZnO/FTO élaborées par la chronoampérométrie

Dans ce volet, nous allons mettre en évidence, l'impact du temps de déposition sur les différents paramètres structuraux, morphologiques et photoélectrochimique, des couches de l'oxyde de zinc (ZnO) sur le verre conducteur (FTO). Nous allons accorder quatre valeurs différentes du temps pour l'élaboration des couches suscitées, par la chronoampérométrie, tout en gardant les mêmes autres conditions pour tous les dépôts. Les conditions expérimentales relatives aux différentes expériences, ont été regroupées dans ci-dessous (tableau III-16) :

Tableau III-16 : Conditions expérimentales de synthèse de ZnO sur FTO par la chronoampérométrie à différents temps.

Échantillon	temps (min)	C(M)	T (°C)	E (v)	pH
ZnO ³⁰	30	0.005	70	-1	6.5
ZnO ⁶⁰	60				
ZnO ⁹⁰	90				
ZnO ¹²⁰	120				

III.5.1 Déposition des couches de ZnO/FTO par chronoampérométrie

Les graphiques typiques de chronoampérométrie, enregistrés lors de la synthèse de nanostructures de ZnO à partir d'une solution de nitrate de zinc, à un potentiel de -1V, pour des temps de déposition de 30, 60, 90 et 120 mn, sont donnés sur la figure (III-20).

On constate que la valeur initiale du courant augmente progressivement avec le temps, compte tenu de la réduction de NO₃⁻, qui produit les ions d'OH⁻, ces ions à leurs tours provoquent la nucléation des particules de ZnO. Ensuite, la valeur du courant commence à diminuer en conséquence du dépôt de ZnO, qui recouvre la surface du FTO. Après la surface de l'électrode a atteint un état quasi-stationnaire et la valeur du courant a porté sur des valeurs presque stables. Cette situation est liée à des nanostructures de ZnO hautement homogènes à la surface de l'électrode [43].

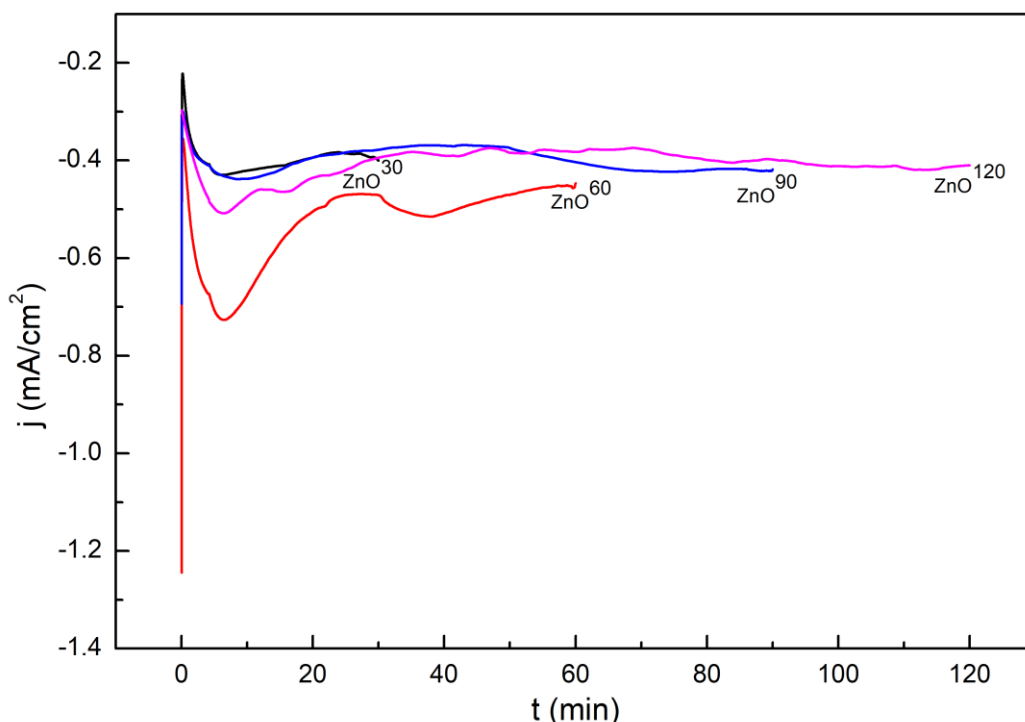


Figure III-20 : Chronoampérométrie d'élaboration des couches de ZnO, obtenues à partir d'une solution de nitrate de zinc à différentes temps.

La quantité de charge associée à la formation des films (Q), leurs surfaces (S) et leurs épaisseurs (d) calculées, grâce à de la loi de Faraday, sont rassemblés dans le tableau (III-17).

Tableau III-17: quantité de charge (Q), surface des films et les épaisseurs des films de ZnO/FTO déposés par la chronoampérométrie à différents temps.

Films	ZnO ³⁰	ZnO ⁶⁰	ZnO ⁹⁰	ZnO ¹²⁰
Q (C)	0.722	1.6	2.16	2.93
S (cm ²)	1.2	1.4	1.4	1.3
d (µm)	0.45	0.86	1.16	1.7

Par évidence la quantité de charge mise en jeu et l'épaisseur sont proportionnelle aux temps de dépôts, elles sont plus importantes pour des temps plus longs.

III.5.2 Caractérisation des dépôts par DRX

Les structures cristallines des échantillons élaborés, ont été investiguées par la technique de diffraction des rayons X (DRX), afin d'évaluer l'impact du temps d'élaboration, sur la phase cristalline formée, sur l'orientation préférentielle et de calculer

la taille des grains. Les diffractogrammes relatifs aux différents dépôts, sont illustrés dans ci-dessous (figure III-21).

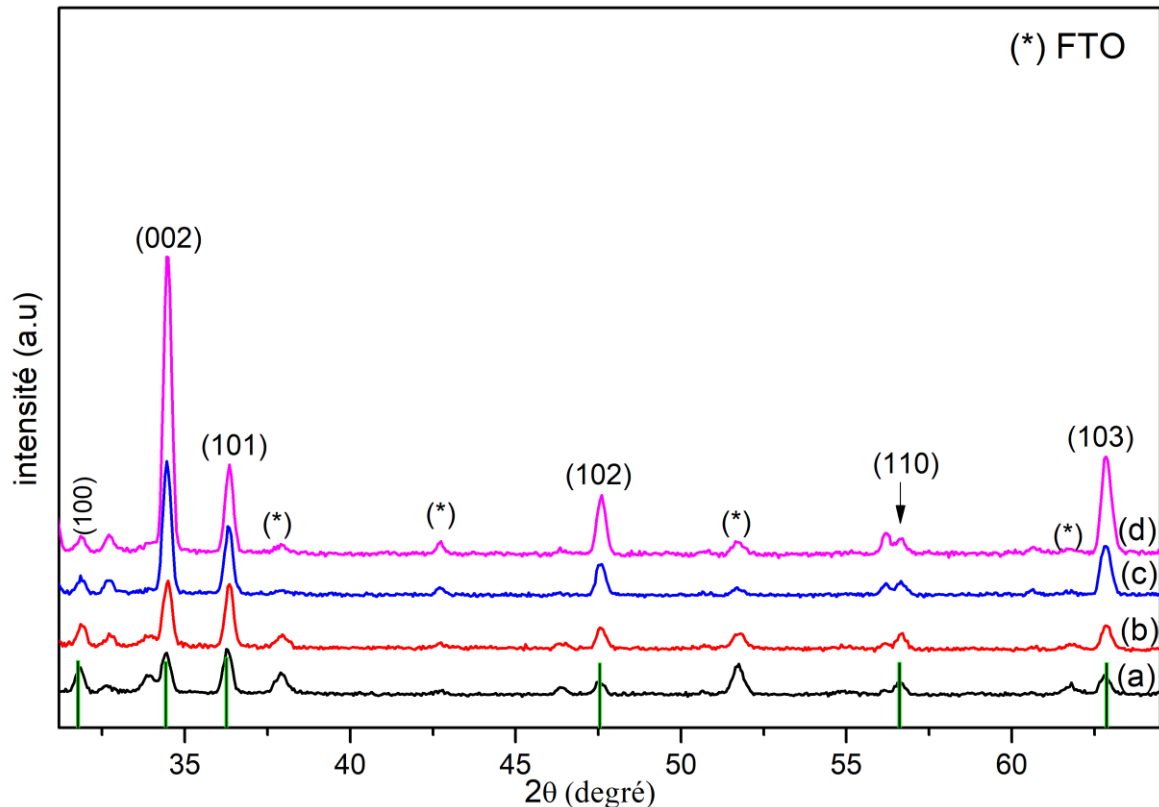


Figure III-21 : Diffractogrammes des dépôts de ZnO/FTO déposés à différents temps : (a) 30min, (b) 60 min, (c) 90 min, (d) 120 min.

Les diffractogrammes révèlent le caractère polycristallin des films de ZnO, quel que soit le temps du dépôt, et exhibent une structure hexagonale de type Würtzite, en accord avec les données extraites du fichier JCPDS (36-1451). Ils présentent des pics similaires autour de $2\theta = 31,85^\circ, 34,45^\circ, 36,3^\circ, 47,55^\circ, 56,65^\circ$ et $62,85^\circ$ correspondants aux plans (100), (002), (101), (102), (110) et (103) respectivement. D'autres pics observés à $2\theta = 33,85^\circ, 37,95^\circ, 42,70^\circ, 51,75^\circ$ et $61,8^\circ$ résultent de la diffraction des plans (101), (200), (210), (211), et (310) respectivement, sont attribués à la phase tétragonale d'oxyde d'étain dopé au fluor FTO (JCPDS (41-1445)).

Par ailleurs, les diffractogrammes montrent que la plupart des échantillons affichent un pic principal caractéristique de la diffraction du plan (002), avec une forte orientation de croissance sur l'échantillon ZnO¹²⁰, élaboré à 120 min. Cette orientation préférentielle, signifie que la croissance de ZnO, correspond principalement à un empilement ordonné des cristallites dans le plan (002), et si l'on se réfère à la structure hexagonale würtzite compacte de ZnO, cela signifie que l'axe cristallographique est perpendiculaire au substrat

[67]. Dans le but de quantifier le degré de cette orientation préférentielle, nous avons procédé au calcul du coefficient de texture $CT_{(hkl)}$ par la formule précitée (formule 7) [68], par rapport au pic le plus intense de chaque diffractogramme, soit au plan (101) pour ZnO^{30} , et au plan (002) pour ZnO^{60} , ZnO^{90} et ZnO^{120} . Les différentes valeurs de coefficient de texture calculées, sont rapportées dans ci-dessous (Tableau III-18):

Tableau III-18 : Coefficient de texture ($CT_{(hkl)}$) de ZnO/FTO préparés à différents temps.

ZnO	ZnO^{30}	ZnO^{60}	ZnO^{90}	ZnO^{120}
$CT_{(hkl)}$	0.66	1.97	2.48	3.1

On constate que le coefficient de texture est une fonction du temps, ainsi le temps augmente, le coefficient de texture augmente à leur tour, un tel constat a été reporté par N. Ait Ahmed et al. [69] et par A. Ait hssi et al [70]. D'autre part les valeurs enregistrées pour ZnO^{60} , ZnO^{90} et ZnO^{120} sont supérieures à 1, c'est un indice que l'empilement ordonné, et d'abondance de cristallites orientés dans la direction en question (002), un plan perpendiculaire au support de dépôt. La valeur la plus élevée de $CT_{(002)}$ affichée par ZnO^{120} signifie que ce film a un degré d'orientation élevé le long de l'axe c. Par contre, la valeur de CT correspond au ZnO^{30} est 0.66, c'est une valeur inférieures à 1, ce qui indique que les cristallites sont orientées d'une façon désordonnée. L'absence de la croissance sur l'axe (002) pour ZnO^{30} , peut-être s'expliquer par l'effet du temps qui était insuffisant pour que les cristallites s'organisent sur le plan défini. Tant que les autres conditions ont été conservées. Nous déduisons que le temps consacré à l'élaboration du film, influe l'orientation préférentielle et la direction sur laquelle les cristallites se développent [16]. Certains auteurs justifient la croissance sur l'axe (101), dans les premiers temps, par la conductivité du substrat revêtu par FTO, qui n'est toujours pas affectée par le dépôt de ZnO ; au fur et à mesure que le temps de croissance augmente, davantage d'ions Cl^- sont adsorbés sur cette face, par des forces électrostatiques, ce qui peut limiter la croissance des cristaux le long de la direction (101) [71,72].

La taille des cristallites de chaque film a été estimée, en vertu de la loi de Scherrer précitée (formule 8) [73]. Pour ce faire, nous avons exploité les plans correspondants aux pics les plus intenses pour estimer la taille des cristallites, dans notre cas, il s'agit du pic correspondant au plan (001) pour ZnO^{30} et (002) pour ZnO^{60} , ZnO^{90} et ZnO^{120} . Nous avons également utilisé les différentes diffractogrammes pour calculer les paramètres de réseau, c'est-à-dire a et b, selon la loi de Bragg pour la structure hexagonale (formules 9 et 10). Le

rapport c/a , a été calculé aussi. Les résultats obtenus, sont rapportés, dans le tableau ci-dessous (Tableau III-19) :

Tableau III-19 : Les paramètres de maille (a , b , c et c/a) et la taille des cristallites ($t_{Sherrer}$) de ZnO obtenus à des temps différents.

Échantillon	$a = b$ (Å)	c (Å)	c/a	$t_{Sherrer}$ (nm)
ZnO ³⁰	3.2417	5.2025	1.6048	23.85
ZnO ⁶⁰	3.2417	5.1952	1.6026	24.1
ZnO ⁹⁰	3.2417	5.2025	1.6048	26.51
ZnO ¹²⁰	3.2417	5.2025	1.6048	27.49

Les paramètres calculés, a , et c , sont proches de ceux de la théorie ($a = b = 3.2498$, $c = 5.2066$), signification d'une bonne cristallinité de nos films. D'autre part, les valeurs du rapport c/a , sont dans l'intervalle 1.6026 et 1.6048, et ne sont pas loin du c/a théorique comprise entre 1.593–1.603, c'est-à-dire que les structures obtenues sont proches de Würtzite idéal [74]. On conclue que le temps de dépôt est pratiquement sans grand impact sur les valeurs des paramètres structuraux. Par ailleurs, la taille des cristallites affiche des valeurs nanométrique, oscillent entre 23.85 et 27.49 nm, proches l'une des autres, ces valeurs dépendent du temps accordé au dépôt de chaque film, ainsi on constate l'augmentation de la taille des cristallites avec l'augmentation du temps, cela est dû probablement à l'absence de la déformation du réseau, avec le temps et sous l'effet de la température de déposition [75], et à la fusion de défauts structurels au fur et à mesure de la formation de cristallites plus grosses .

III.5.3 Analyse micrographique par MEB

L'analyse morphologique, par la microscopie électronique à balayage (MEB), a mené aux résultats présentés à la figure (III-22). Les images confirment la forme cristalline révélée par les résultats DRX. Les particules déposées, présentent la forme d'un bâtonnet hexagonal développés dans l'ensemble sur l'axe c , perpendiculaire au substrat, pour les trois premiers films ZnO³⁰, ZnO⁶⁰, ZnO⁹⁰, obtenus à 30, 60 et 90 min respectivement, avec une densité de croissance proportionnelle avec le temps accordé à l'élaboration de chaque film, ainsi, pour l'échantillon obtenu avec un temps de dépôt de 30 min, certaines zones sont laissées non recouvertes par le dépôt [43], du fait que le taux de nucléation des particules de ZnO est faible en présence d'ions de chlorure, comme discuté dans certains travaux [5,76,77]. Par ailleurs, le diamètre moyen des particules plus au moins stable pour

tous les films, à l'exception du dernier film ZnO¹²⁰, élaboré à un temps de 120 min, qui se démarque par une morphologie distincte par rapport aux autres films, avec une forme tubulaire hexagonale, et un diamètre plus important par rapport aux bâtonnets, montrant ainsi qu'avec l'accroissement du temps de dépôt les bâtonnets deviennent creux et se transforment en tubes.

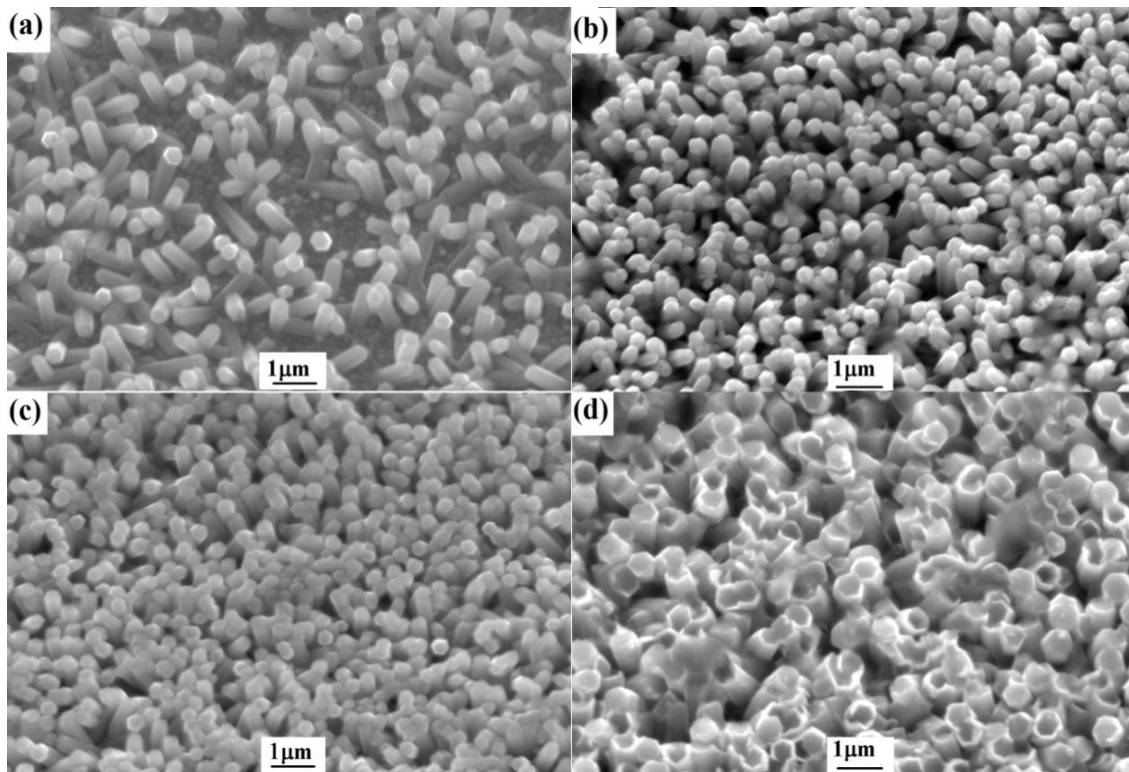


Figure III-22 : Images par MEB des dépôts de ZnO/FTO, élaborés par chronoampérométrie à différents temps: (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min, (d) 120 min.

Les principales remarques tirées à partir des différentes micrographies, montrent clairement que la morphologie des couches, la forme et la taille des particules sont gouvernée par le temps de dépôt. La densité des couches, et par induction le nombre de particules croissants augmente avec le temps d'élaboration, d'autre part on a pu constater la transformation de la forme des particules nanobâtonnets aux nanotubes, lorsque le temps de dépôt est relativement long, c'est le cas du dernier film. Ceci nous conduit à affirmer que le temps de dépôt est l'un des facteurs clefs pour le contrôle de la morphologie des nanostructures de ZnO déposés par voie électrochimique. Dans certains travaux, des couches de ZnO sur FTO de formes nanobâtonnets, ont été synthétisées par voie électrochimique, à partir de la solution aqueuse comprenant $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, HMTA (hexa-méthylène-tétramine) et $NaNO_3$ à 80° C, et à un potentiel de -1,0 V/ ECS, pendant 1

h, ensuite des nanotubes, de ZnO ont été obtenus, après avoir immergé les couches synthétisées, dans une solution alcaline de KOH avec une concentration, une température et une durée optimisées [78].

En vertu du logiciel *ImageJ*, les valeurs moyennes des tailles des grains, ont été mesurées, et regroupé dans ci-dessous (tableau III-20).

Tableau III-20 : Tailles moyennes des particules, obtenus par analyse MEB, pour les films de ZnO obtenue à différents temps.

Échantillon	ZnO ³⁰	ZnO ⁶⁰	ZnO ⁹⁰	ZnO ¹²⁰
t_{MEB} (nm)	350	290	340	500

On constate que les tailles des grains sont comprises entre 290 nm, pour ZnO⁶⁰ qui affiche la valeur la plus faible, et 500 nm pour ZnO¹²⁰, qui affiche la valeur la plus importante, par ailleurs, les deux autres films montrent des valeurs très voisines, 350 et 340 nm pour ZnO³⁰ et ZnO⁹⁰ respectivement, donc les trois premiers films présentent des valeurs avec des écarts faibles, néanmoins le dernier film élaboré au temps le plus long, en l'occurrence 120 min, se démarque par une valeur élevée par rapport aux trois premiers films. On conclut donc que, la taille des grains est dépendante du temps de déposition, surtout quand il s'agit d'une durée plus longue [56]. Le mécanisme de croissance proposé dans ce cas, est d'abord la nucléation des cristallites minuscules, cinétiquement favorisés en milieu sursaturé, suivis par la croissance de particules plus grosses, en raison de la différence d'énergie entre les grandes et les plus petites particules de solubilité plus élevée basée sur la loi de Gibbs – Thomson [79]. En comparaison avec les résultats de DRX, on constate que les valeurs des tailles enregistrées par les deux techniques (DRX et MEB), sont différentes et que les tailles des cristallites sont nettement inférieures à celles des grains, confirmant ainsi que la couche est constituée de particules polycristallines. Donc comme conclusion, la forme hexagonale mise en évidence par le MEB est confirmée par les résultats de la DRX, montrant la même morphologie pour tous les échantillons, et mettre en évidence l'effet du temps de dépôt sur les cristaux et les particules formés. Par conséquent, nous pouvons conclure que la morphologie, la densité, le diamètre et la distribution des nanobâtonnets de ZnO, peuvent être contrôlés par une préparation appropriée de la couche de germination [70].

III.5.4 Étude photoélectrochimique par chronoampérométrie

La dépendance du courant d'électrode à l'obscurité et sous irradiation UV, des photoélectrodes préparées, est présentée à la figure (III.23).

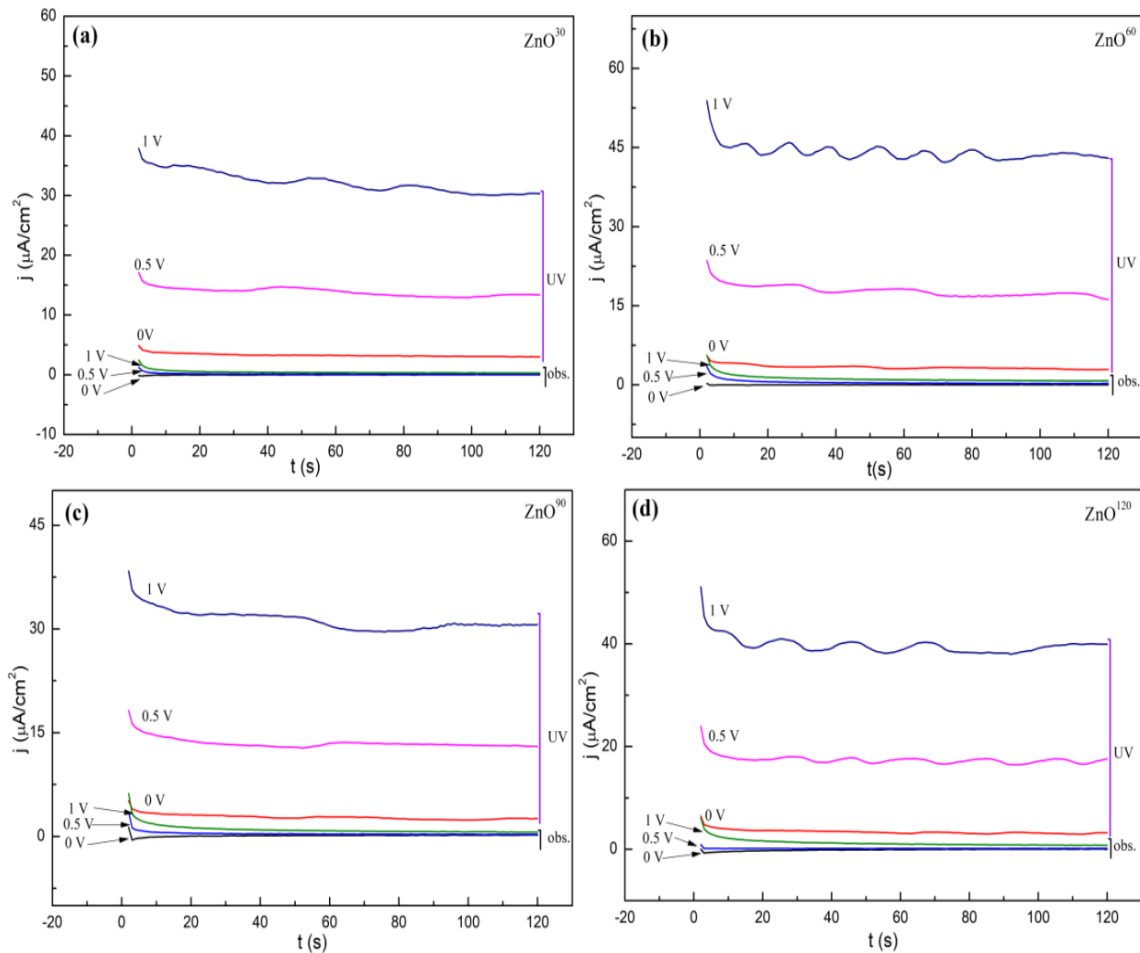


Figure III-23 : Réponses photoélectrochimiques à différents potentiels, à l'obscurité et sous UV des couches de ZnO/FTO élaborées à différents temps : (a) 30 min ;(b) 60 min ;(c) 90 min ;(d) 120 min.

À l'obscurité, on constate une absence quasi-totale du courant, pour tous les films avec divers potentiels (0, 0.5 et 1 V). Sous illumination la densité de courant marque un saut remarquable, et atteint des valeurs dépendantes à la fois de la nature du film, et de la valeur du potentiel appliqué. Ainsi, à 0 V sous UV le courant affiche après l'équilibre de 3 à 4 μA pour tous les films. À 0.5 V, les densités des photocourants enregistrées sont plus importantes que celles enregistrées à 0 V atteignant ainsi 15 μA pour ZnO^{30} et ZnO^{90} et avoisine 20 μA pour ZnO^{60} et ZnO^{120} . Au potentiel de 1 V, on remarque une augmentation du courant, en enregistrant 30 μA pour ZnO^{30} et ZnO^{90} et 40 μA pour ZnO^{120} le maximum est atteint avec ZnO^{60} avoisinant 45 μA . Ces résultats mettent en évidence la dépendance des photocourants affichés, avec la valeur du potentiel appliqué d'une part, et avec la nature de la photoanode élaborée dans des conditions différentes, à savoir le temps du

dépôt. Par ailleurs, et comme la montre la figure, tous les films de ZnO exhibent un courant anodique (positif) après avoir excités par une source lumineuse UV. Ce qui confirme la conductivité semiconducteur de type n des échantillons [80].

III.5.5 Étude photoélectrochimique par impédancemétrie :

Pour bien comprendre l'effet du temps de déposition, sur le comportement photoélectrochimique de chaque photoanode, nous avons réalisé une série d'expériences d'impédancemétrie, en présence et en absence de la lumière UV, à deux potentiels différents 0 et 0.5 V, dans un milieu salin contenant K_2SO_4 0.1 M, comme solution électrolytique. La figure (III-24), présente les diagrammes de Nyquist des échantillons de ZnO préparés à 30, 60, 90 et 120 min. On observe que chaque photoélectrode affiche un demi-cercle dont le rayon est dépendant aux conditions d'irradiations d'un côté, et du type de la photoanode élaboré d'autre côté, en l'occurrence du temps consacré à leurs dépositions.

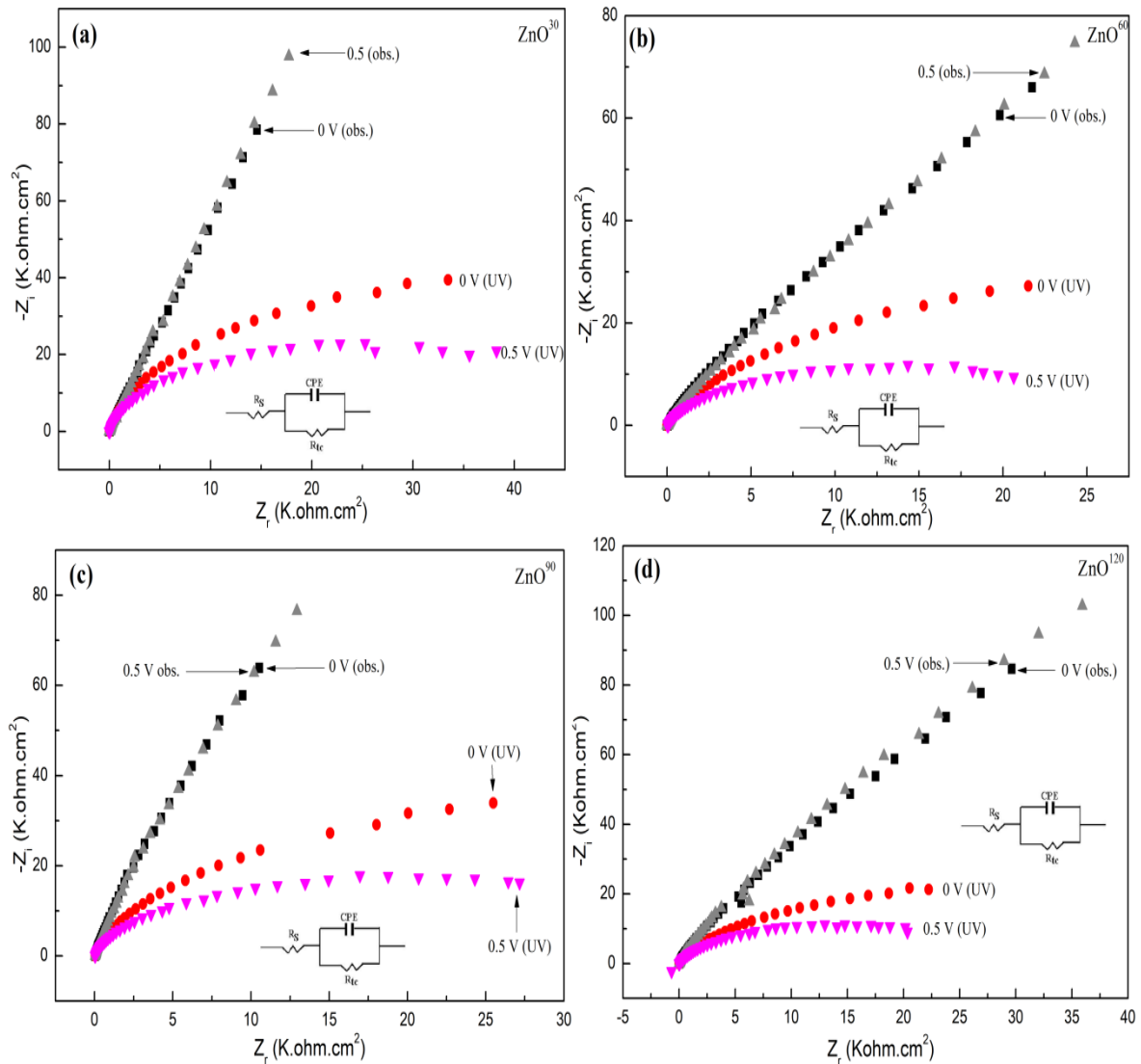


Figure III-24 : Diagrammes de Nyquist à l'obscurité et sous UV, des couches de ZnO préparées à différents temps, à une gamme de fréquence allant de 100 Khz à 100 mhz, dans K_2SO_4 0.1 M ; à côté les circuits équivalents.

Les valeurs de la résistance de transfert de charge R_{tc} obtenues à partir du rayon du demi-cercle, dans une plage de fréquence moyenne, sont rassemblées dans le tableau (III-21). À 0 V, les résistances de transfert de charge R_{tc} enregistrées sous UV, comprises entre 56 et 90 $K\Omega.cm^2$, sont nettement inférieures à celles enregistrées à l'obscurité, qui sont comprises entre 637 et 3271 $K\Omega.cm^2$. À 0.5 V c'est le même constat, une diminution de R_{tc} à l'obscurité (entre 85 et 1263 $K\Omega.cm^2$) et lors d'illumination par UV (entre 27 et 50 $K\Omega.cm^2$). en général, une valeur basse de R_{tc} indique un transfert de charge plus efficace à travers l'interface électrode/électrolyte, une durée de vie plus longue des paires électron-trou photo-induites et réduisant ainsi la possibilité de recombinaison de charge [61]. D'autre part, les valeurs R_{tc} enregistrées à 0.5 V sont inférieurs à celles enregistrées à 0 V, on conclut que le potentiel appliqué a un effet évident sur la valeur de la résistance de

transfert de charge et donc sur la densité du photocourant généré, cette diminution montre le caractère semiconducteur de type n de l'oxyde de zinc déposé. En vertu du logiciel ZView, les circuits équivalents des films illustrés à la figure (III-24), consistent en la résistance de la solution électrolytique (R_s), la résistance du transfert de charge interfaciale à travers l'électrode/électrolyte (R_{tc}) et une capacité pour la double couche et élément à phase constante pour l'interface électrode/électrolyte (EPC) [63].

Tableau III-21 : Valeurs de la résistance de transfert de charge R_{tc} pour deux potentiels, à l'obscurité et sous UV, des couches de ZnO élaborées à différents temps

le film	0 V ($K\Omega.cm^2$)		0.5 V ($K\Omega.cm^2$)	
	à l'obscurité	Sous UV	à l'obscurité	Sous UV
ZnO ³⁰	3271	90.06	407.2	50.17
ZnO ⁶⁰	637.6	73.65	85.13	27.01
ZnO ⁹⁰	1035	73.62	1263	39.69
ZnO ¹²⁰	809.3	56.38	951.8	27.76

III.5.6 Courbes de Mott-Schottky

Comme il a été rapporté, le potentiel des bandes plates V_{bp} est une grandeur importante et caractéristique des semiconducteurs, il permet de positionner sur le diagramme énergétique la bande de conduction et la bande de valence dans l'échelle électrochimique. L'investigation des données extraites de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), nous a permis de tracer les courbes de Mott-Schottky (M-S) ci-dessous (figure III-25).

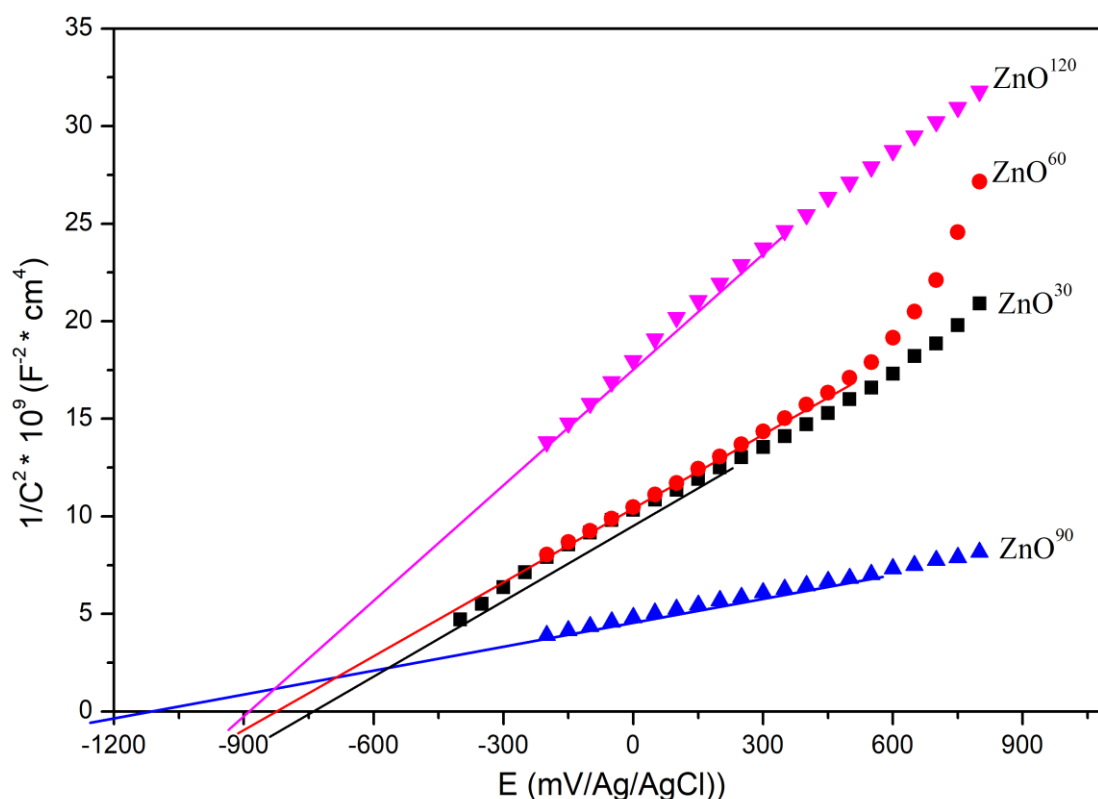


Figure III-25 : Courbes de Mott-Schottky à une fréquence de 200 Hz pour des couches de ZnO/FTO obtenues à différents temps.

Le potentiel des bandes plates (V_{bp}) et le nombre de donneurs (N_d) des photoanodes ont été obtenus à partir de l'interception des graphiques de Mott – Schottky (M-S), avec l'axe des potentiels, et à partir de la pente respectivement (Tableau III-22).

Tableau III-22 : Valeurs des potentiels des bandes plates et de nombres de donneurs des différentes couches de ZnO/FTO élaborées à différents temps.

Films	ZnO ³⁰	ZnO ⁶⁰	ZnO ⁹⁰	ZnO ¹²⁰
E_{bp} (V/(Ag/AgCl))	-0.75	-0.82	-1,15	-0.9
N_d/cm^3	$9,25.10^{18}$	$8,61.10^{18}$	$2,66.10^{18}$	$12,53.10^{18}$

Les pentes positives des courbes de Mott–Schottky (M-S), indiquent que le type des semiconducteurs est n, quel que soit le temps de déposition, et démontre que les porteurs de charge majoritaires sont des électrons. Le nombre (N_d) est compris entre $2,66.10^{18}/cm^3$ marqué par ZnO⁹⁰ et $12,53.10^{18}/cm^3$, la valeur la plus importante affichée par ZnO¹²⁰. En augmentant le temps de déposition, les potentiels des bandes plates E_{bp} des photoanodes se déplace vers les potentiels les plus négatifs, ce qui indique une meilleure performance de la photoanode pour faciliter la séparation de charge des porteurs photogénérés [78,81,82].

III.6 Tests de dégradation des colorants par des couches de ZnO

III.6.1 Le mécanisme réactionnel

L'irradiation du ZnO par la lumière UV, conduit à la génération de paires électron-trou dans ZnO (équation 12). Les trous photogénérés dans la bande de valence (BV) du ZnO interagissent avec l'hydroxyle adsorbé (équation 13) ou oxyder l'eau (équation 14) pour produire des radicaux hydroxyles hautement réactifs (OH[·]), qui forment à leurs tours H₂O₂ (équation 15). D'autre part, les électrons générés dans la bande de conduction (BC) du ZnO, réagissent avec les molécules d'oxygène adsorbées sur ZnO, pour former des radicaux anions superoxyde (O₂^{·-}) (équation 16) [83]. Un tel processus de photodégradation, peut être résumé comme suit [84,85]:



Par conséquent, sous irradiation, le composé organique 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 [86] :

III.6.2 Tests de dégradation du bleu brillant sur des couches de ZnO

Nous avons réalisé des tests de dégradation, du bleu brillant par une couche de ZnO, élaborée à partir d'une solution équimolaire, de nitrate de zinc et de chlorure de zinc. Ce colorant, s'agit d'un composé chimique, autrement appelé triarylméthane, utilisé comme colorant (E133) en agroalimentaire, Il est notamment utilisé dans les confiseries, ce colorant est de couleur bleu foncé, son absorption maximale dans l'eau est à environ 630 nm. Les tests à l'obscurité ont été effectués avant les mesures réelles, ont montré que la concentration de la solution n'a pas changé pendant une demi-heure dans l'obscurité. Il est également à noter que l'exposition du bleu brillant au soleil, pendant environ trois heures et demi (3h30min), en absence du catalyseur, n'a pas influencé sa concentration, ce qui signifie que l'irradiation n'a pas intrinsèquement décomposé le colorant [55].

Les conditions dans lesquelles la dégradation a été réalisées sont citées dans ci-dessous :

- Source de rayonnement : solaire
- Durée de traitement : 220 minutes

- La concentration du colorant : 5 mg/L
- Volume réactionnel : 20 ml

L'activité photocatalytique de la couche de ZnO, a été testée en surveillant la dégradation du colorant, sous irradiation solaire. Le changement du taux d'absorption de la solution aqueuse du bleu brillant, c'est une indication de changement de sa concentration. La concentration initiale (C_0), la concentration résiduelle (C) et le taux de dégradation (D%) sont reliés par l'expression mathématique suivante :

$$D\% = (C_0 - C / C_0) * 100 \%$$
 (10)

Le tableau ci-dessous (Tableau III-23), récapitule les valeurs d'absorbance enregistrées au fil du temps de l'opération :

Tableau III-23 : Valeurs d'absorbance du bleu brillant à différents temps.

Temps (min)	0	10	20	30	40	70	100	160	220
Absorbance (a.u)	0.341	0.330	0.327	0.324	0.320	0.315	0.306	0.289	0.284

La figure III-26, exhibe la cinétique de dégradation du bleu brillant 5mg/l, sur une couche de ZnO, en fonction du temps, sous le rayonnement solaire dans les conditions précitées.

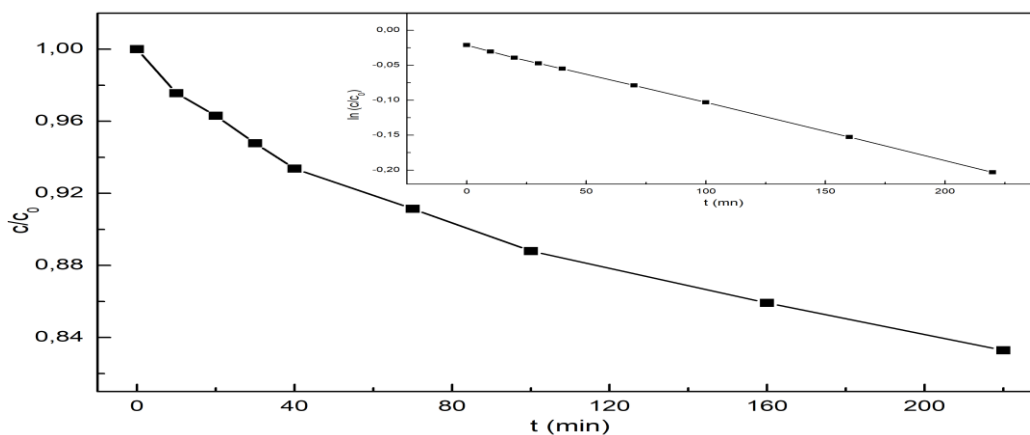


Figure III-26 : Cinétique de dégradation du bleu brillant 5mg/l, sur ZnO, en fonction du temps, sous le rayonnement solaire.

Selon l'allure de dégradation du bleu brillant, montrée sur les courbes ci-dessus, il nous paraît que la cinétique de photodégradation est du premier ordre apparent [87].

D'autres essais de dégradation, du bleu brillant et du jaune tartrazine, 5 ppm chacun, ont été réalisés sous l'effet de rayonnement solaire et/ou sous une source UV, sur une série de couches de ZnO, préparés à partir des solutions dont les concentrations des solutions en zinc sont différentes : ZnO^{0.005} (0.005 M), ZnO^{0.01} (0.01 M), ZnO^{0.015} (0.015 M) et ZnO^{0.02}(0.02M), plus une autre couche préparée à partir d'une solution de concentration

0.005 M, suivi par un recuit à 400 °C pendant une heure ($\text{ZnO}^{0.005\text{-T}}$). Les aires des surfaces actives font 0.9 cm² près. Le tableau III-24, récapitule l'ensemble des essais réalisés, en précisant la nature de l'échantillon, le colorant soumis à la dégradation, le type d'irradiation et le rendement aboutit au bout de 220 min.

Tableau III-24 : l'ensemble des tests photocatalytiques, et le rendement aboutit après 220 min d'irradiation

Plaques	Colorant	Traitement	Rendement %
$\text{ZnO}^{0.005}$	Bleu brillant	Photocatalyse Solaire	26.72
$\text{ZnO}^{0.01}$	Bleu brillant	Photocatalyse Solaire	6.39
$\text{ZnO}^{0.015}$	Bleu brillant	Photocatalyse Solaire	4.97
$\text{ZnO}^{0.02}$	Bleu brillant	Photocatalyse Solaire	7.37
$\text{ZnO}^{0.005\text{-T}}$	Bleu brillant	Photocatalyse Solaire	29.46
$\text{ZnO}^{0.005\text{-T}}$	Bleu brillant	Photocatalyse UV	7.21
$\text{ZnO}^{0.005\text{-T}}$	Jaune tartrazine	Photocatalyse Solaire	35.71
$\text{ZnO}^{0.005\text{-T}}$	Jaune tartrazine	Photocatalyse UV	20

Les rendements atteints, sont relativement faible, après l'exposition des systèmes couche-colorant, au rayonnement solaire/UV, pendant une durée de 220 mn. Le pourcentage maximum 26.72 % a été exhibé par $\text{ZnO}^{0.005}$ / bleu brillant, sous l'irradiation solaire. Une autre couche, préparée dans les mêmes conditions, néanmoins, elle a subi un recuit à 400 °C, celle-ci a montré une petite amélioration par rapport à la précédente, en affichant un taux de dégradation de 29.46 % pour le bleu brillant et 35.71 % pour le jaune tartrazine.

D'une façon générale, l'ensemble des rendements aboutis, sont faible, par rapport aux rendements atteints, par les oxydes de zinc à l'état massif. Certains auteurs, et lors de processus de dégradation du bleu de méthylène sur des couches de ZnO, élaborées par hydrothermal, le pourcentage atteint ne dépassant pas 80 % durant 7 h [55]. L'explication qu'on peut avancer, c'est que les poudres ont une surface spécifique nettement supérieure à celle des couches minces, et pour compenser ce déficit, on devait utiliser des couches minces à grandes surfaces, et vu le manque de celles-ci, on n'a pas pu aller plus loin dans cette étude. L'un des inconvénients majeurs du ZnO dans les applications photocatalytiques est sa grande bande interdite (dans la région UV). De plus Le taux de recombinaison élevé des paires électron-trou photogénérés, et un faible rendement quantique dans les réactions photocatalytiques font partie d'autres inconvénients du ZnO, qui peuvent ralentir le phénomène de dégradation, et explique aussi les faibles rendements atteints. Ainsi, l'amélioration de l'efficacité de séparation des charges, nécessite une conception rationnelle de la structure du photocatalyseur [88,89].

Plusieurs facteurs peuvent être impliqués dans l'amélioration des performances des nanotiges [90], on cite entre autre, la structure allongée qui favorise la probabilité de diminution de recombinaison des porteurs photogénérés, en raison d'une délocalisation accrue des électrons [91]. Il a été démontré que les nanostructures 1D de différents semiconducteurs avec des rapports d'aspect élevés favorisaient la séparation des charges, ce qui est important pour améliorer l'efficacité photocatalytique [92]. Y. Zheng et coll. ont montré que l'activité photocatalytique peut être augmentée en augmentant la surface, qui est associée à la capacité d'adsorption de surface, et également en faisant varier les niveaux de défaut d'oxygène [93]. Par ailleurs, un traitement thermique approprié, et le dopage figurent parmi les choix, qui peuvent remédier à ce problème [94,95].

III.7 Conclusion

L'exposition des résultats, relatifs à l'électrodéposition, et la caractérisation des couches de l'oxyde de zinc ZnO, sur le verre conducteur FTO, en fonction de différents paramètres, Nous permet de conclure ce qui suit :

Les couches déposées, sont adhérentes, se cristallisant dans le système hexagonal, de type Würtzite, avec une orientation préférentielle selon (002), dans la plupart des cas. Les couches exhibent une morphologie homogène, constituées de particules hexagonales, de tailles dépendantes fortement, du facteur de la concentration du précurseur de zinc, et du temps de déposition. D'autre part, les spectres UV-Visible, affiche une absorbance importante dans le domaine UV, et une faible absorbance du côté visible.

L'étude photoélectrochimique, par différentes méthodes, de nos dépôts mis en exergue l'activité des photoanodes, de caractère semiconducteur de type n. certains photoanodes affichent un photocourant de l'ordre de 60 μA . Par ailleurs, des tests de dégradation du bleu brillant et du jaune tartrazine, par certains films de ZnO, sous UV, et sous le rayonnement solaire, prouve l'activité photocatalytique de ZnO déposées, et affichent des rendements appréciables.

Références bibliographiques

- [1] L. Tsui, G. Zangari, Electrochemical Synthesis of Metal Oxides for Energy Applications, *Electrodeposition and Surface Finishing*. (2014) 217–239. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0289-7_4.
- [2] S. Peulon, D. Lincot, Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films, *Advanced Materials*. 8 (1996) 166–170. <https://doi.org/10.1002/adma.19960080216>.
- [3] A.S.M. Sayem Rahman, M.A.A. Islam, K.M.M. Shorowordi, A.S.M.S. Rahman, M.A.A. Islam, K.M.M. Shorowordi, Electrodeposition and Characterization of Copper Oxide Thin Films for Solar cell Applications, *Procedia Engineering*. 105 (2015) 679–685. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.05.048>.
- [4] F. Touri, A. Sahari, A. Zouaoui, F. Deflorian, L. Guerbous, OPTICAL, STRUCTURAL, and MORPHOLOGICAL PROPERTIES of UNDOPED and EUROPIUM DOPED ZnO, *Surface Review and Letters*. 27 (2020) 1950114. <https://doi.org/10.1142/S0218625X19501142>.
- [5] S. Jiao, K. Zhang, S. Bai, H. Li, S. Gao, H. Li, J. Wang, Q. Yu, F. Guo, L. Zhao, Controlled morphology evolution of ZnO nanostructures in the electrochemical deposition: From the point of view of chloride ions, *Electrochimica Acta*. 111 (2013) 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.050>.
- [6] O. Lupan, T. Pauporté, L. Chow, B. Viana, F. Pellé, L.K. Ono, B. Roldan Cuenya, H. Heinrich, Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium, *Applied Surface Science*. 256 (2010) 1895–1907. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.032>.
- [7] T. Pauporté, E. Jouanno, F. Pellé, B. Viana, P. Aschehoug, Key growth parameters for the electrodeposition of ZnO films with an intense UV-Light emission at room temperature, *Journal of Physical Chemistry C*. 113 (2009) 10422–10431. <https://doi.org/10.1021/jp9010179>.
- [8] M. Skompska, K. Zarębska, Electrodeposition of ZnO nanorod arrays on transparent conducting substrates-a review, *Electrochimica Acta*. 127 (2014) 467–488.

- <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.049>.
- [9] A.I. Inamdar, S.H. Mujawar, S.B. Sadale, A.C. Sonavane, M.B. Shelar, P.S. Shinde, P.S. Patil, Electrodeposited zinc oxide thin films: Nucleation and growth mechanism, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 91 (2007) 864–870. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.01.018>.
- [10] N. Ait Ahmed, H. Hammache, L. Makhloufi, M. Eyraud, S. Sam, A. Keffous, N. Gabouze, Effect of electrodeposition duration on the morphological and structural modification of the flower-like nanostructured ZnO, *Vacuum*. 120 (2015) 100–106. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.04.009>.
- [11] T. Pauporté, D. Lincot, Hydrogen peroxide oxygen precursor for zinc oxide electrodeposition II—Mechanistic aspects, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 517 (2001) 54–62. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00674-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00674-X).
- [12] K. Peng, Y. Wu, H. Fang, X. Zhong, Y. Xu, J. Zhu, Uniform, axial-orientation alignment of one-dimensional single-crystal silicon nanostructure arrays, *Angewandte Chemie - International Edition*. 44 (2005) 2737–2742. <https://doi.org/10.1002/anie.200462995>.
- [13] M. Izaki, T. Omi, Electrolyte Optimization for Cathodic Growth of Zinc Oxide Films, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) L53--L55. <https://doi.org/10.1149/1.1836529>.
- [14] H. Chettah, D. Abdi, Effect of the electrochemical technique on nanocrystalline ZnO electrodeposition, its structural, morphological and photoelectrochemical properties, *Thin Solid Films*. 537 (2013) 119–123. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.04.024>.
- [15] R.E. Marotti, D.N. Guerra, C. Bello, G. Machado, E.A. Dalchiele, Bandgap energy tuning of electrochemically grown ZnO thin films by thickness and electrodeposition potential, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 82 (2004) 85–103. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.01.008>.
- [16] G. Turgut, E. Sonmez, S. Aydın, R. Dilber, U. Turgut, The effect of Mo and F double doping on structural, morphological, electrical and optical properties of spray

- deposited SnO₂ thin films, *Ceramics International*. 40 (2014) 12891–12898. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.148>.
- [17] O. Baka, A. Azizi, S. Velumani, G. Schmerber, A. Dinia, Effect of Al concentrations on the electrodeposition and properties of transparent Al-doped ZnO thin films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 25 (2014) 1761–1769. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-1796-3>.
- [18] E. Bacaksiz, M. Parlak, M. Tomakin, A. Özçelik, M. Karakız, M. Altunbaş, The effects of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films, *Journal of Alloys and Compounds*. 466 (2008) 447–450. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.11.061>.
- [19] L. Xu, Y. Guo, Q. Liao, J. Zhang, D. Xu, Morphological control of ZnO nanostructures by electrodeposition, *Journal of Physical Chemistry B*. 109 (2005) 13519–13522. <https://doi.org/10.1021/jp051007b>.
- [20] R. Schlapak, D. Armitage, N. Saucedo-Zeni, G. Latini, H.J. Gruber, P. Mesquida, Y. Samotskaya, M. Hohage, F. Cacialli, S. Howorka, Preparation and characterization of dense films of poly(amidoamine) dendrimers on indium tin oxide, *Langmuir*. 23 (2007) 8916–8924. <https://doi.org/10.1021/la700476w>.
- [21] A. Henni, A. Merrouche, L. Telli, A. Karar, F.I. Ezema, H. Haffar, Optical, structural, and photoelectrochemical properties of nanostructured In-doped ZnO via electrodepositing method, *Journal of Solid State Electrochemistry*. 20 (2016) 2135–2142. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3190-y>.
- [22] A. Henni, A. Merrouche, L. Telli, A. Karar, Studies on the structural, morphological, optical and electrical properties of Al-doped ZnO nanorods prepared by electrochemical deposition, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 763 (2016) 149–154. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.12.037>.
- [23] R. Viswanatha, S. Sapra, B. Satpati, P. V. Satyam, B.N. Dev, D.D. Sarma, Understanding the quantum size effects in ZnO nanocrystals, *Journal of Materials Chemistry*. 14 (2004) 661–668. <https://doi.org/10.1039/b310404d>.

- [24] Cullity B.D.; Stock S.R., B.D. (Bernard D. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed., Prentice hall New Jersey, Reading Massachusetts, 2001. <http://www.worldcat.org/title/elements-of-x-ray-diffraction/oclc/780672556?referer=di&ht=edition> (accessed March 30, 2018).
- [25] G.A. Jeffery, Elements of x-ray diffraction (Cullity, B. D.), Journal of Chemical Education. 34 (1957) A178. <https://doi.org/10.1021/ed034pA178>.
- [26] D. Raoufi, T. Raoufi, The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films, Applied Surface Science. 255 (2009) 5812–5817. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.01.010>.
- [27] A.K. Yıldırım, B. Altıokka, Effect of potential on structural, morphological and optical properties of ZnO thin films obtained by electrodeposition, J. Mater. Sci. Eng. B. 5 (2015) 107–112. <https://doi.org/10.17265/2161-6221/2015.3-4.001>.
- [28] A. Hafdallah, K. Derrar, M.S. Aida, S. De, F. Sesnv, U. Larbi, T. Tebessa, Effet de la solution précurseur sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO préparées par spray pyrolyse Résumé, 12 (2016) 26–33. <http://www.afriqscience.info/document.php?id=6225>.
- [29] S. Benzitouni, M. Zaabat, J. Ebothe, B. Boudine, R. Coste, The use of advanced atomic force microscopy for the quantitative nanomechanical characterization of Co-doped ZnO thin films, Chinese Journal of Physics. 55 (2017) 2458–2467. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2017.10.014>.
- [30] A.H. Ismail, A.H. Abdullah, Y. Sulaiman, Physical and electrochemical properties of ZnO films fabricated from highly cathodic electrodeposition potentials, Superlattices and Microstructures. 103 (2017) 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.01.028>.
- [31] B. Abderrahmane, A. Djamila, M. Aicha, Modified ZnO nanorod arrays with TiO₂ nanoparticles insertion: Effect on growth and properties, Materials Science in Semiconductor Processing. 27 (2014) 877–882. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.08.031>.
- [32] L. Vinet, A. Zhedanov, A “missing” family of classical orthogonal polynomials,

- Antimicrobial Agents and Chemotherapy. 58 (2010) 7250–7257.
<https://doi.org/10.1088/1751-8113/44/8/085201>.
- [33] O. Brown, Measures of Shape: Skewness and Kurtosis, 200 (2014) 1–10.
<http://www.tc3.edu/instruct/sbrown/stat/shape.htm>.
- [34] P.H. Westfall, Kurtosis as Peakedness, 1905 - 2014. R.I.P., The American Statistician. 68 (2014) 191–195. <https://doi.org/10.1080/00031305.2014.917055>.
- [35] R. Chandramohan, T.A. Vijayan, S. Arumugam, H.B. Ramalingam, V. Dhanasekaran, K. Sundaram, T. Mahalingam, Effect of heat treatment on microstructural and optical properties of CBD grown Al-doped ZnO thin films, Materials Science and Engineering: B. 176 (2011) 152–156.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.10.017>.
- [36] A. Kıyak Yıldırım, B. Altiokka, Some physical properties of the ZnO films obtained by electrodeposition using $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aqueous solution at different cathodic potentials, Sakarya University Journal of Science. 21 (2017) 1146–1152.
<https://doi.org/10.16984/saufenbilder.306870>.
- [37] T. Kodom, Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux, 357 (2006) 23–26. <https://www.theses.fr/2011POIT2252>.
- [38] B.S. Wang, R.Y. Li, Z.Y. Zhang, Xing-Wang, X.L. Wu, G.A. Cheng, R.T. Zheng, An overlapping ZnO nanowire photoanode for photoelectrochemical water splitting, Catalysis Today. 321–322 (2019) 100–106.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.028>.
- [39] A. Henni, A. Merrouche, L. Telli, A. Azizi, R. Nechache, Effect of potential on the early stages of nucleation and properties of the electrochemically synthesized ZnO nanorods, Materials Science in Semiconductor Processing. 31 (2015) 380–385.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.12.011>.
- [40] M.R. Khelladi, L. Mentar, A. Beniaiche, L. Makhloufi, A. Azizi, A study on electrodeposited zinc oxide nanostructures, Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 24 (2013) 153–159. <https://doi.org/10.1007/s10854-012-0973-5>.

- [41] J. Lv, Y. Sun, M. Zhao, L. Cao, J. Xu, G. He, M. Zhang, Z. Sun, Rectifying properties of ZnO thin films deposited on FTO by electrodeposition technique, *Applied Surface Science*. 366 (2016) 348–352. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.104>.
- [42] X.H. Lu, G.R. Li, W.X. Zhao, Y.X. Tong, A simple electrochemical deposition route for the controllable growth of Ce⁴⁺-doped ZnO nanorods, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 5180–5185. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.069>.
- [43] G. Sigircik, O. Erken, T. Tuken, C. Gumus, O.M. Ozkendir, Y. Ufuktepe, Electrosynthesis of ZnO nanorods and nanotowers: Morphology and X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy studies, *Applied Surface Science*. 340 (2015) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.166>.
- [44] O. GARCIAMARTINEZ, R. ROJAS, E. VILA, J. DEVIDALES, Microstructural characterization of nanocrystals of ZnO and CuO obtained from basic salts, *Solid State Ionics*. 63–65 (1993) 442–449. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90142-P](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90142-P).
- [45] S. Farhad, N. Tanvir, M. Bashar, M. Hossain, M. Sultana, N. Khatun, Facile synthesis of oriented zinc oxide seed layer for the hydrothermal growth of zinc oxide nanorods, *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*. 53 (2018) 233–244. <https://doi.org/10.3329/bjsir.v53i4.39186>.
- [46] S. Rajamanickam, S.M. Mohammad, Z. Hassan, Effect of zinc acetate dihydrate concentration on morphology of ZnO seed layer and ZnO nanorods grown by hydrothermal method, *Colloid and Interface Science Communications*. 38 (2020) 100312. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100312>.
- [47] H.T. Ng, Growth of Epitaxial Nanowires at the Junctions of Nanowalls, *Science*. 300 (2003) 1249–1249. <https://doi.org/10.1126/science.1082542>.
- [48] S. Xu, C. Lao, B. Weintraub, Z.L. Wang, Density-controlled growth of aligned ZnO nanowire arrays by seedless chemical approach on smooth surfaces, *Journal of Materials Research*. 23 (2008) 2072–2077. <https://doi.org/10.1557/jmr.2008.0274>.
- [49] A. Lestari, S. Iwan, D. Djuhana, C. Imawan, A. Harmoko, V. Fauzia, Effect of precursor concentration on the structural and optical properties of ZnO nanorods

- prepared by hydrothermal method, in: AIP Conference Proceedings, AIP Publishing LLC, 2016: p. 020027. <https://doi.org/10.1063/1.4946930>.
- [50] C.Y. Chee, K. Nadarajah, M.K. Siddiqui, Y. Wong, Optical and structural characterization of solution processed zinc oxide nanorods via hydrothermal method, *Ceramics International*. 40 (2014) 9997–10004. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.098>.
- [51] G.R. Patil, R.S. Gaikwad, M.B. Shelar, R.S. Mane, S.H. Han, B.N. Pawar, Role of concentration and temperature on well-aligned ZnO nanorod by low- temperature wet chemical bath deposition method, *Archives of Physics Research*. 3 (2012) 401–406.
- [52] N. Rosli, M.M. Halim, M.R. Hashim, W. Maryam, Influence of concentration on the geometry of ZnO nanostructures prepared by chemical bath deposition, *Journal of Physics: Conference Series*. 1371 (2019) 012015. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1371/1/012015>.
- [53] T. Özdal, R. Taktakoğlu, H. Özdamar, M. Esen, D.K. Takçı, H. Kavak, Crystallinity improvement of ZnO nanorods by optimization of low-cost electrodeposition technique, *Thin Solid Films*. 592 (2015) 143–149. [https://doi.org/Volume 592, Part A, 1 October 2015, Pages 143-149](https://doi.org/Volume%20592,%20Part%20A,%201%20October%202015,%20Pages%20143-149).
- [54] D. Polsongkram, P. Chamninok, S. Pukird, L. Chow, O. Lupan, G. Chai, H. Khallaf, S. Park, A. Schulte, Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method, *Physica B: Condensed Matter*. 403 (2008) 3713–3717. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.06.020>.
- [55] S. Heinonen, J.P. Nikkanen, H. Hakola, E. Huttunen-Saarivirta, M. Kannisto, L. Hyvärinen, M. Järveläinen, E. Levänen, Effect of temperature and concentration of precursors on morphology and photocatalytic activity of zinc oxide thin films prepared by hydrothermal route, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 123 (2016) 12030. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/123/1/012030>.
- [56] L. Spanhel, M.A. Anderson, Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids, *Journal of the American Chemical Society*. 113 (1991) 2826–2833.

- <https://doi.org/10.1021/ja00008a004>.
- [57] H. Zhang, D. Yang, Y. Ji, X. Ma, J. Xu, D. Que, Low Temperature Synthesis of Flowerlike ZnO Nanostructures by Cetyltrimethylammonium Bromide-Assisted Hydrothermal Process, *The Journal of Physical Chemistry B*. 108 (2004) 3955–3958. <https://doi.org/10.1021/jp036826f>.
- [58] D. Selloum, A. Henni, A. Karar, A. Tabchouche, N. Harfouche, O. Bacha, S. Tingry, F. Rosei, Effects of Fe concentration on properties of ZnO nanostructures and their application to photocurrent generation, *Solid State Sciences*. 92 (2019) 76–80. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatedsciences.2019.03.006>.
- [59] T. Hachisu, K. Shi, T. Yokoshima, A. Sugiyama, S. Kuroiwa, T. Osaka, N. Nakajima, M. Yoshino, Preparation of anatase phase titanium dioxide film by non-aqueous electrodeposition, *Electrochemistry Communications*. 65 (2016) 5–8. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.01.014>.
- [60] Y.-F. Li, Z.-P. Liu, L. Liu, W. Gao, Mechanism and Activity of Photocatalytic Oxygen Evolution on Titania Anatase in Aqueous Surroundings, *Journal of the American Chemical Society*. 132 (2010) 13008–13015. <https://doi.org/10.1021/ja105340b>.
- [61] C.Y. Lin, Y.H. Lai, D. Mersch, E. Reisner, Cu₂ONiO_x nanocomposite as an inexpensive photocathode in photoelectrochemical water splitting, *Chemical Science*. 3 (2012) 3482–3487. <https://doi.org/10.1039/c2sc20874a>.
- [62] S. Holm, T. Holm, Ø.G. Martinsen, Simple circuit equivalents for the constant phase element, *PLoS ONE*. 16 (2021) e0248786. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0248786>.
- [63] B.-Y. Chang, Conversion of a Constant Phase Element to an Equivalent Capacitor, *Journal of Electrochemical Science and Technology*. 11 (2020) 318–321. <https://doi.org/10.33961/jecst.2020.00815>.
- [64] H. Leidheiser, Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes, *Journal of Colloid and Interface Science*. 88 (1982) 310. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90180-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90180-1).

- [65] P. Sagar, P.K. Shishodia, R.M. Mehra, H. Okada, A. Wakahara, A. Yoshida, Photoluminescence and absorption in sol-gel-derived ZnO films, *Journal of Luminescence*. 126 (2007) 800–806. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.12.003>.
- [66] I. Mora-Seró, F. Fabregat-Santiago, B. Denier, J. Bisquert, R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, Determination of carrier density of ZnO nanowires by electrochemical techniques, *Applied Physics Letters*. 89 (2006) 203117. <https://doi.org/10.1063/1.2390667>.
- [67] C. Kittel, N. Bardou, E. Kolb, *Physique de l'état solide*, Dunod, 1998.
- [68] T.B. Barrett, C.S., Massalski, *Structure of Metals: Crystallographic Methods, Principles and Data*, (1966) 654.
- [69] N. Ait Ahmed, H. Hammache, M. Eyraud, C. Chassigneux, P. Knauth, A. Lahreche, L. Makhloufi, N. Gabouze, Morphological and optical properties of ZnO thin films grown on Si and ITO glass substrates, *Ionics*. 24 (2018) 277–284. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2194-7>.
- [70] A.A. hssi, L. Atourki, N. Labchir, M. Ouafi, K. Abouabassi, A. Elfanaoui, A. Ihlal, K. Bouabid, Electrodeposition of oriented ZnO nanorods by two-steps potentiostatic electrolysis: Effect of seed layer time, *Solid State Sciences*. 104 (2020) 106207. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106207>.
- [71] F. Wang, R. Liu, A. Pan, L. Cao, K. Cheng, B. Xue, G. Wang, Q. Meng, J. Li, Q. Li, Y. Wang, T. Wang, B. Zou, The optical properties of ZnO sheets electrodeposited on ITO glass, *Materials Letters*. 61 (2007) 2000–2003. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.08.007>.
- [72] N.H. Al-Hardan, A. Jalar, M.A. Abdul Hamid, L. Karkeng, R. Shamsudin, Structural and optical properties of a bi-structured ZnO film prepared via electrodeposition, *International Journal of Electrochemical Science*. 8 (2013) 6767–6774.
- [73] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing, 1956.
- [74] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-

- J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics*. 98 (2005) 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- [75] D. Aryanto, R.M. Maulana, T. Sudiro, Masturi, A.S. Wismogroho, P. Sebayang, M. Ginting, P. Marwoto, Effect of post-thermal annealing on the structural of ZnO thin films deposited using sol-gel spin-coating method, in: *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing LLC, 2017: p. 030045. <https://doi.org/10.1063/1.4991149>.
- [76] H.Y. Yang, Y.S. No, J.Y. Kim, T.W. Kim, Effect of potassium chloride concentration on the structural and optical properties of ZnO nanorods grown on glass substrates coated with indium tin oxide film, *Japanese Journal of Applied Physics*. 51 (2012) 06FG13. <https://doi.org/10.1143/JJAP.51.06FG13>.
- [77] D. Pradhan, K.T. Leung, Controlled Growth of Two-Dimensional and One-Dimensional ZnO Nanostructures on Indium Tin Oxide Coated Glass by Direct Electrodeposition, *Langmuir*. 24 (2008) 9707–9716. <https://doi.org/10.1021/la8008943>.
- [78] F. Rasouli, A. Rouhollahi, F. Ghahramanifard, Fabrication of silver nanoparticles decorated zinc oxide nanotubes by electrodeposition technique for photoelectrochemical water splitting, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 93 (2019) 371–378. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.08.004>.
- [79] J.W. Mullin, *Crystallization*, Elsevier, 2001.
- [80] M. Lakhdari, F. Habelhames, Morphological and structural control of pulse electrodeposited ZnO thin films and its influence on the photoelectrocatalytic degradation of methyl orange, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 30 (2019) 6107–6115. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00912-1>.
- [81] J. Zhu, W. Li, J. Li, Y. Li, H. Hu, Y. Yang, Photoelectrochemical activity of NiWO₄/WO₃ heterojunction photoanode under visible light irradiation, *Electrochimica Acta*. 112 (2013) 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.146>.
- [82] J. Zhang, J.H. Bang, C. Tang, P. V Kamat, Tailored TiO₂–SrTiO₃ Heterostructure Nanotube Arrays for Improved Photoelectrochemical Performance, *ACS Nano*. 4

- (2010) 387–395. <https://doi.org/10.1021/nn901087c>.
- [83] S. Kuriakose, V. Choudhary, B. Satpati, S. Mohapatra, Enhanced photocatalytic activity of ag-zno hybrid plasmonic nanostructures prepared by a facile wet chemical method, *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 5 (2014) 639–650. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.75>.
- [84] R.A. Rakkesh, D. Durgalakshmi, S. Balakumar, Efficient sunlight-driven photocatalytic activity of chemically bonded GNS-TiO₂ and GNS-ZnO heterostructures, *Journal of Materials Chemistry C*. 2 (2014) 6827–6834. <https://doi.org/10.1039/c4tc01195c>.
- [85] X. Domènech, J.A. Ayllón, J. Peral, H₂O₂ formation from photocatalytic processes at the ZnO/water interface, *Environmental Science and Pollution Research*. 8 (2001) 285–287. <https://doi.org/10.1007/BF02987409>.
- [86] S.L.N. Zulmajdi, S.N.F.H. Ajak, J. Hobley, N. Duraman, M.H. Harunsani, H.M. Yasin, M. Nur, A. Usman, Kinetics of Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Dispersions of TiO₂ Nanoparticles under UV-LED Irradiation, *American Journal of Nanomaterials*. 5 (2017) 1–6. <https://doi.org/10.12691/AJN-5-1-1>.
- [87] N.H. Salah, Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane , en suspension aqueuse et en lit fixe ., *Tel.Archives-Ouvertes.Fr.* (2013). <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00781668/>.
- [88] R. Saleh, N.F. Djaja, Transition-metal-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, characterization and photocatalytic activity under UV light, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 130 (2014) 581–590. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.03.089>.
- [89] F. Ghahramanifard, A. Rouhollahi, O. Fazlolahzadeh, Electrodeposition of Cu-doped p-type ZnO nanorods; effect of Cu doping on structural, optical and photoelectrocatalytic property of ZnO nanostructure, *Superlattices and Microstructures*. 114 (2018) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.07.019>.
- [90] A. Leelavathi, G. Madras, N. Ravishankar, Origin of enhanced photocatalytic

- activity and photoconduction in high aspect ratio ZnO nanorods, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 15 (2013) 10795. <https://doi.org/10.1039/c3cp51058a>.
- [91] H.J. Yun, H. Lee, J.B. Joo, W. Kim, J. Yi, Influence of aspect ratio of TiO₂ nanorods on the photocatalytic decomposition of formic acid, *Journal of Physical Chemistry C*. 113 (2009) 3050–3055. <https://doi.org/10.1021/jp808604t>.
- [92] J.H. Park, S. Kim, A.J. Bard, Novel carbon-doped TiO₂ nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting, *Nano Letters*. 6 (2006) 24–28. <https://doi.org/10.1021/nl051807y>.
- [93] Y. Zheng, C. Chen, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, K. Wei, J. Zhu, Y. Zhu, Luminescence and photocatalytic activity of ZnO nanocrystals: Correlation between structure and property, *Inorganic Chemistry*. 46 (2007) 6675–6682. <https://doi.org/10.1021/ic062394m>.
- [94] M. Karyouli, A. Mhamdi, H. Kaouach, A. Labidi, A. Boukhachem, K. Boubaker, M. Amlouk, R. Chtourou, Some physical investigations on silver-doped ZnO sprayed thin films, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 30 (2015) 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.09.017>.
- [95] Y. Zhang, Q. Wang, J. Xu, S. Ma, Synthesis of Pd/ZnO nanocomposites with high photocatalytic performance by a solvothermal method, *Applied Surface Science*. 258 (2012) 10104–10109. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.06.083>.

IV. Chapitre 4 : Élaboration des couches de TiO₂, caractérisation et application

IV.1 Introduction

Ce chapitre sera consacré à l'interprétation des résultats relatifs à l'électrodéposition des couches de dioxyde de titane TiO₂ sur le verre conducteur FTO, ainsi que leurs caractérisations structurales, morphologiques, optiques et photoélectrochimiques, suivi par un test photocatalytique sous UV en présence d'un colorant.

IV.2 Élaboration et caractérisation des couches de TiO₂ sur FTO à différents pH

Dans cette partie nous allons mettre en évidence l'influence du pH du bain de dépôt, sur les différents paramètres structuraux, morphologiques et l'activité photoélectrochimique des films de dioxyde de titane TiO₂ élaboré par balayage du potentiel sur le verre conducteur FTO. Nous avons opté pour quatre valeurs du pH de la solution de déposition, tout en fixant les autres conditions telles : le temps de dépôt, la température du bain et la gamme du potentiel sélectionnée.

IV.2.1 Résultats d'élaboration des films par balayage du potentiel

Nous avons préparé initialement des dépôts de dioxyde de titane sur le verre conducteur à partir d'un bain électrolytique contenant l'oxosulfate de titane TiOSO₄, l'eau oxygénée H₂O₂, le nitrate de potassium KNO₃. Les dépôts ont été réalisés à température ambiante à une plage de tension comprise entre 0,2 et -1.3 V avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Dans la figure ci-dessous (figure IV-1), on expose le premier (cycle 1) et le dernier cycle (cycle 100) des voltampérogrammes relatifs à l'élaboration des films à différentes valeurs de pH (1.6, 1.8, 2 et 2.2). Le pH a été ajusté par l'ajout de l'acide nitrique HNO₃. Après la déposition, nous avons obtenu des couches blanches jaunâtres uniformes avec une très bonne adhérence.

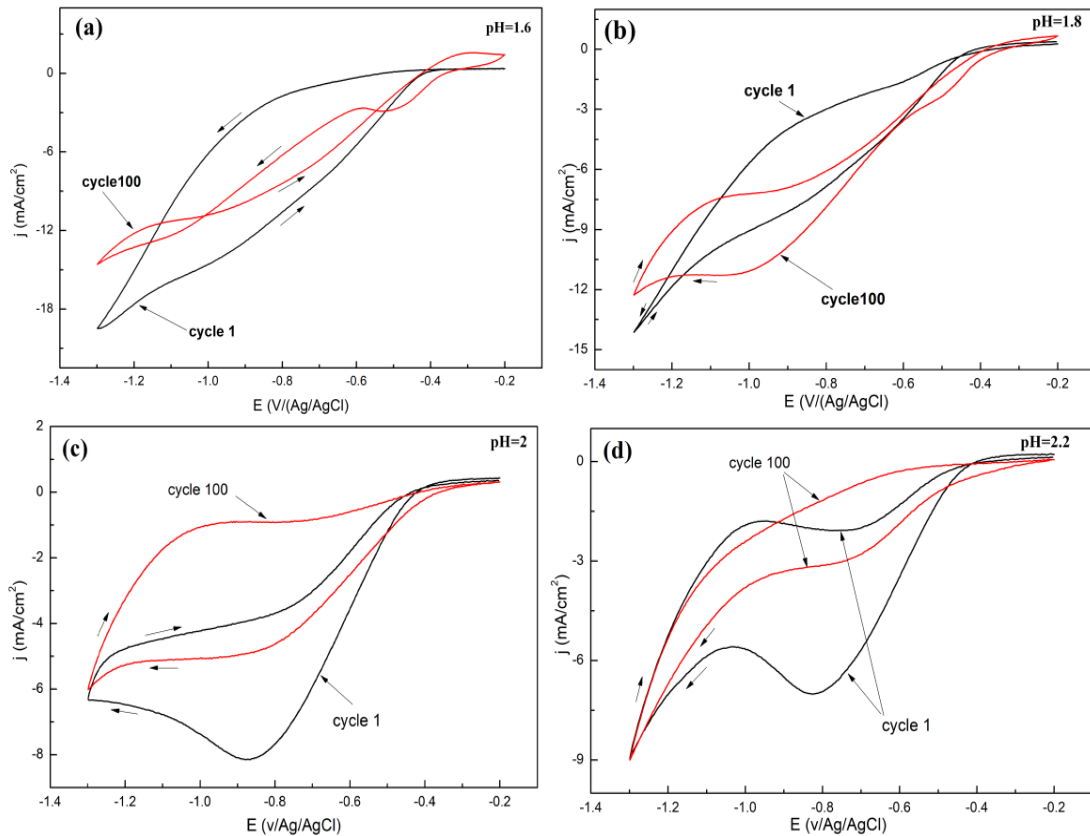
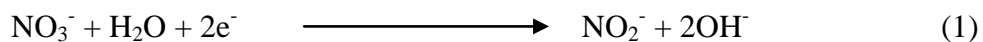


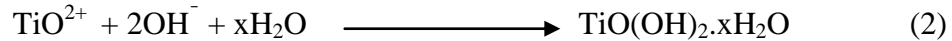
Figure IV-1 : Premier et dernier cycle des voltampérogrammes, à une vitesse de 50 mV/s, relatifs aux dépôts de TiO₂/FTO à partir des solutions dont le pH est différent.

Sur les voltampérogrammes, on constate sur le premier cycle, lors du balayage aller et selon le pH du bain, une chute importante du courant qui peut s'expliquer par un fort dégagement d'hydrogène, qui est même observé à l'œil nu au niveau de l'électrode de travail [1]. Un pic plus au moins large aux alentours de -0.8 V à -0.9 V a été affiché, et plusieurs auteurs s'accordent sur le fait que le pic cathodique est attribué à la réduction des ions de nitrates NO₃⁻ en nitrites NO₂⁻, une telle étape est indispensable pour le déclenchement de la déposition de dioxyde de titane. La réaction suivante est proposée pour la réduction des nitrates [2,3] :



La modification de la nature de l'interface électrode-solution devient de plus en plus basique, par la formation successive des ions d'hydroxydes OH⁻ générés soit par la réduction des nitrates NO₃⁻ tel notre cas selon la réaction ci-dessus, ou éventuellement générés par la réduction des molécules de l'eau H₂O, ou des molécules d'oxygène dissoutes dans la solution [4,5].

La deuxième étape qui succède la réduction des nitrates ne peut être que la réaction des ions d'hydroxydes résultants de cette réaction avec les ions de TiO²⁺ provenant de l'oxosulfate de titane TiOSO₄ dissout par l'eau oxygénée. Une telle réaction est traduite comme suit, par l'équation suivante (équation 2) [6]:



Par ailleurs le croisement observé entre le balayage aller et le balayage retour indique le changement de la nature de l'électrode de travail, et il est imputé généralement à la nucléation et la formation du film de l'hydroxyde de titane, indiquée par la réaction ci-dessus (réaction 2). Le film formé nécessite un traitement thermique approprié pour déshydrater l'hydroxyde et obtenir ainsi le dioxyde de titane sous sa forme cristalline selon le schéma réactionnel suivant [7]:



IV.2.2 Caractérisation des couches élaborées par diffraction des rayons X :

La méthode de diffraction par rayons X (DRX) a été utilisée, afin de caractériser l'un des films déposés à pH=1.8 avant et après le recuit à 450°C pendant une heure. Les diffractogrammes résultants sont donnés ci-dessous à la figure IV-2.

Le diffractogramme du film non traité thermiquement, n'affiche aucun pic hormis une large bosse aux environs de 25°, ce qui reflète l'état amorphe de ce film [5,8]. Après avoir subi un traitement thermique à 450°C pendant 1h à l'air libre, avec une montée en température de 5°C/min. Le spectre affiche un pic intense à $2\theta = 25.77^{\circ}$, pic caractéristique de dioxyde de titane à la structure cristalline anatase correspondant au plan (101) [9–11]. D'autres pics avec des intensités plus au moins faibles, repérés à $2\theta = 36,9, 53.87, 62,5$ attribués respectivement aux plans (103), (105), (213) de dioxyde de titane à la phase anatase, en accord avec la littérature (JCPDS 21-1272) [12,13].

Comme on peut observer également sur le diffractogramme, d'autres pics à $2\theta = 29.92^{\circ}, 51^{\circ}$ et 64.62° , sont attribués aux plans (111), (211) et (112) de dioxyde d'étain SnO₂, le constituant principal du support de dépôt FTO (JCPDS 41-1445) [14,15].

L'élargissement du pic principal dans le motif DRX, est dû généralement à la petite taille des cristallites et peut être associé à une microdéformation [16,17]. La taille moyenne des cristallites a été estimée en vertu de la loi de Scherrer. Pour ce faire, nous avons exploité le pic le plus intense, qui correspond au plan (101). Après le calcul, la taille

trouvée correspond à la valeur 1.28 nm, un tel résultat exhibe la petitesse des cristaux formés.

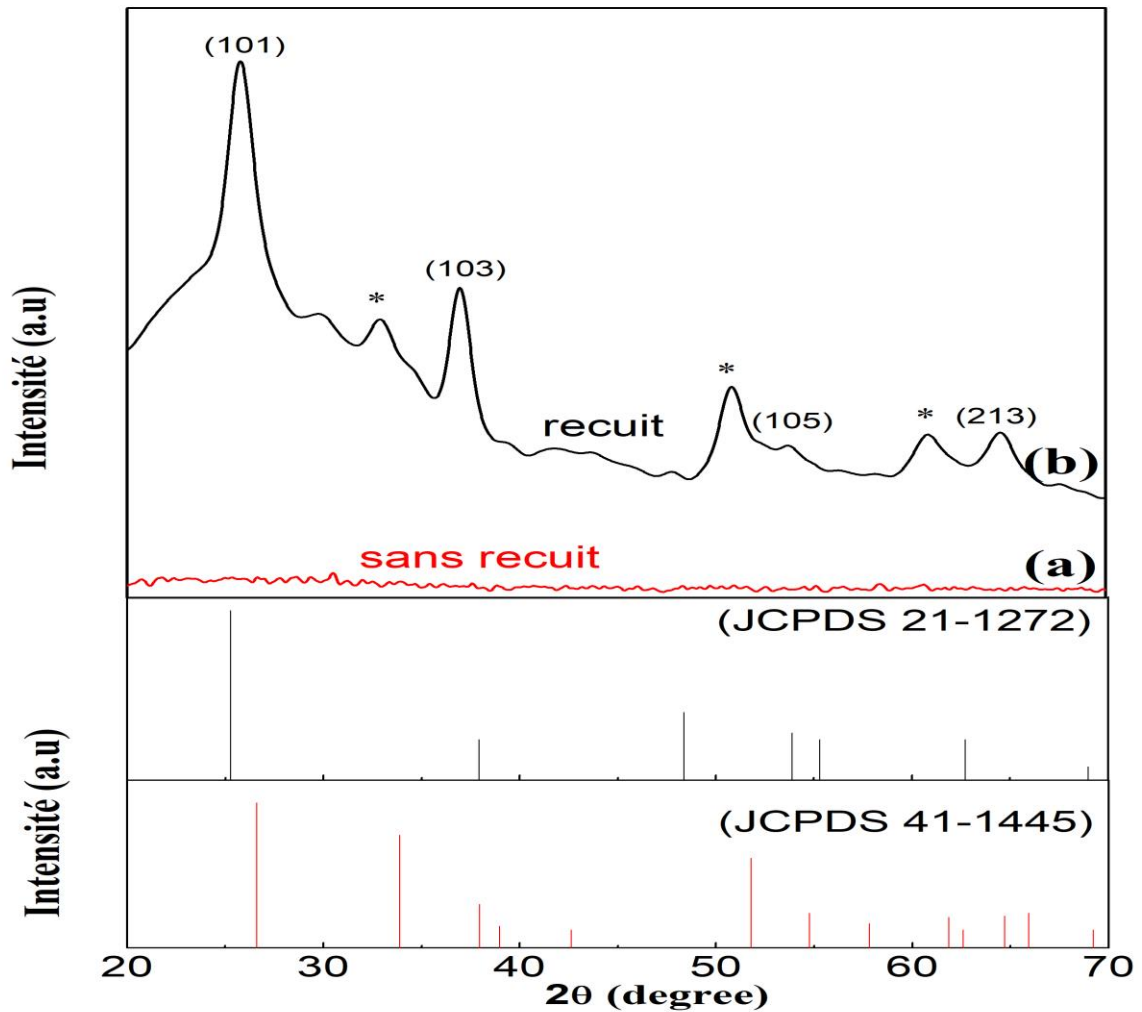


Figure IV-2 : Courbe de DRX relatif au film de TiO₂ élaboré à pH=1.8, (a) sans recuit ; (b) après le recuit à 450°C pendant 1 heure.

IV.2.3 Analyse micrographique par la microscopie électronique à balayage

À l'aide du microscope électronique à balayage, les couches déposées sur le verre conducteur, ont été analysées. Les différentes morphologies sont illustrées ci-dessous (figure VI-3).

Le film élaboré à pH=1.6 affiche une phase, constitué de petits grains d'ordre micrométrique, répartis d'une façon assez homogène [18]. Celui élaboré à pH=1.8 présente un état de surface plaquettaire répartie sur toute la surface avec des fissurations, dans certains travaux, un résultat similaire a été obtenu, bien que le précurseur utilisé était une anode sacrificielle de titane [19]. Le film préparé à pH=2 exhibe une texture granulaire et poreuse, avec une répartition plus homogène par rapport aux autres films, constituée de

grains nanométriques répartis d'une manière régulière. Le film élaboré à pH=2.2 montre une grande similarité avec celui réalisé à pH=2, c'est-à-dire une surface homogène constituée de grains nanométriques répartis d'une façon régulière. Néanmoins on constate la formation d'une deuxième couche composée de fils micrométriques superposée sur la première couche. Cela peut être expliqué, par la valeur du pH relativement élevée, qui favorise d'avantage la formation des ions d'hydroxydes, et accélère la constitution du dépôt. Comme conclusion, L'effet du pH du bain de déposition sur la granulométrie du revêtement est remarquable [20].

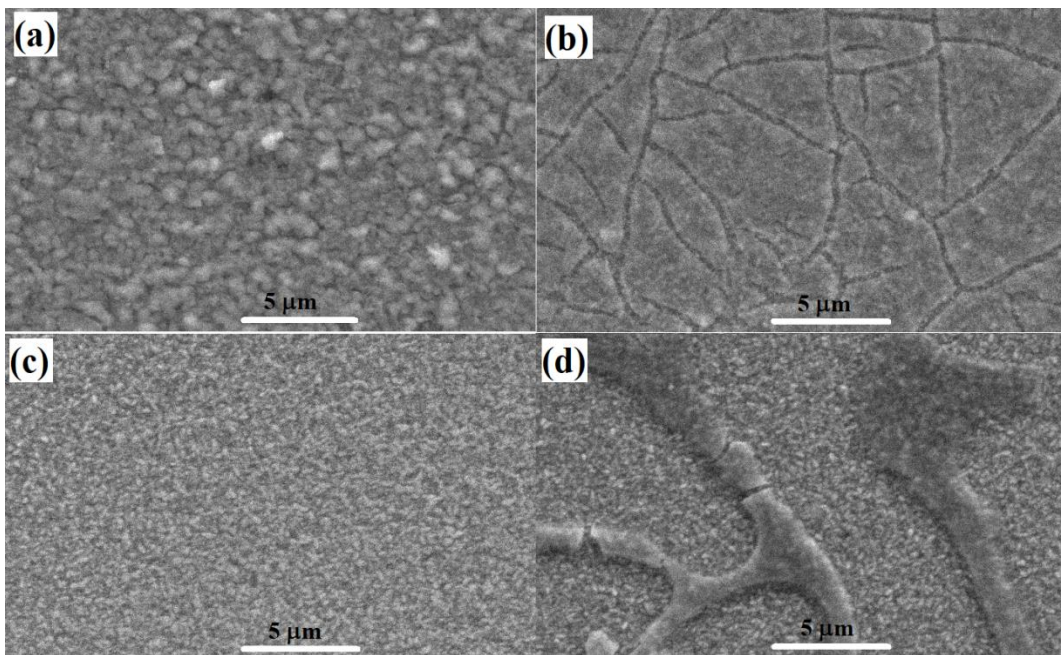


Figure IV-3 : Micrographies par MEB des films de TiO₂/FTO préparés à différents pH : (a) 1.6 ; (b) 1.8 ; (c) 2 ; (d) 2.2.

IV.2.4 Étude des films élaborés par UV-Visible

La figure (IV -4) ci-dessous, présente les spectres de transmission et d'absorption UV-visible, obtenus pour les films de TiO₂ cristallins, élaborés à partir des bains à différents pH, traités à 450°C pendant une heure à l'air libre.

La figure (IV -4-a) présente les spectres de la transmittance des films élaborés. Ils affichent une allure similaire d'une façon générale. On constate tout d'abord une transmittance presque nulle dans la zone UV, entre 200 et 300 nm, Puis la transmittance ne cesse d'augmenter avec l'augmentation de lambda (λ), pour atteindre des valeurs moyennes de transmission situant autour de 50 à 70% [8,21]. En général les films exhibent

une transmittance élevée du côté de la lumière visible, grâce à leurs excellentes capacités antireflets [22].

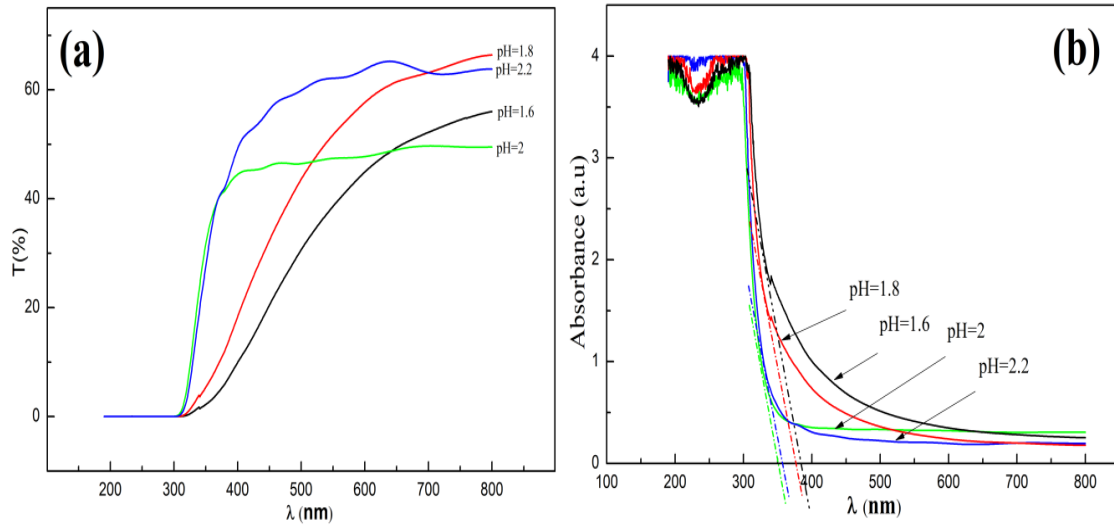


Figure IV-4 : Spectres UV-Visible des films de TiO₂/FTO préparés à différents pH : (a) transmittance ; (b) absorbance.

Le spectre d'absorbance affiche une allure inverse à la transmittance (figure IV -4-b). On constate une faible absorbance du côté du visible et une forte absorbance du côté UV, où $\lambda < 300$ nm, pour tous les films. Cette forte absorbance est due à l'excitation et la migration des électrons de la bande de valence à la bande de conduction [23]. Le dioxyde de titane est donc un excellent absorbant des rayons UV. Par ailleurs, le spectre d'absorbance a été exploité pour estimer la valeur de l'énergie de gap E_g de chaque film. Ainsi, la bande interdite de chaque échantillon a été évaluée par l'extrapolation du bord d'absorption sur l'axe d'énergie [24,25], et en vertu de la relation ci-dessous, qui relie le gap et la longueur d'onde seuil, (équation 4), les valeurs de gap obtenues sont rassemblées dans le Tableau (IV -1) [26,27] :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_{seuil}} = \frac{1240}{\lambda_{seuil}} \quad (4)$$

E_g : s'exprime en eV ; λ_{seuil} : s'exprime en nm, et correspond au début de l'absorption, sa valeur a été estimée par l'extrapolation de la tangente de chaque courbe.

Après les calculs, les valeurs de gap, ont été estimées entre 3.23 eV et 3.52 eV. Ces valeurs sont légèrement différentes et sont très proches de celles mentionnées dans la théorie, ce qui confirme une autre fois que les dépôts obtenus correspondent vraiment au dioxyde de titane, tel qu'il a été expliqué ci-dessus, par les équations chimiques, dans la partie d'élaboration. La différence entre les différents gaps, peut découler de la différence d'absorption due aux différences de leurs structures. D'après les valeurs avancées, le gap

augmente avec l'augmentation du pH du bain d'élaboration, néanmoins le dernier film élaboré à pH=2.2, se démarque par une petite diminution, par rapport au film élaboré à pH=2.

Tableau IV-1 : Valeurs de gap par rapport à λ_{max} des films de TiO₂ élaborés à des pH différents.

Film	1.6	1.8	2	2.2
λ_{max} (nm)	384	375	352	356
Gap (eV)	3.23	3.30	3.52	3.48

IV.2.5 Étude photoélectrochimique par chronoampérométrie

Nous avons étudié le comportement des films élaborés, à l'obscurité et sous illumination UV, par la méthode potentiostatique au potentiel d'abandon, dans une solution électrolytique. La figure (IV -5) affiche les réponses des films de dioxyde de titane préparés à différents pH, à l'obscurité et sous UV par intermittence, avec un intervalle d'une minute, dans une solution électrolytique K₂SO₄ 0.1M [4].

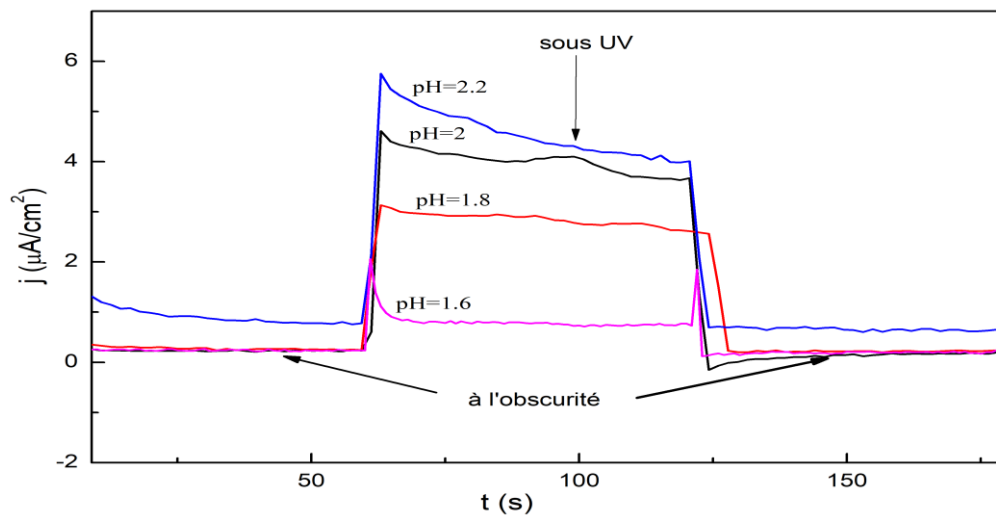


Figure IV-5 : Comportement photoélectrochimique au potentiel d'abandon des films de TiO₂ élaborés à partir de solutions dont le pH est différent.

À l'obscurité, la densité du courant est proche de zéro, décrivant alors l'état fondamental thermodynamique de l'électrode [28]. Sous éclairage, le courant marque un saut pour afficher 0.5 et 3 µA pour les films élaborés à pH = 1.6 et 1.8 respectivement. Une valeur quasi identique pour ceux élaborés à pH=2 et 2.2 a été enregistrée, à savoir 4.5 µA. Le courant photo-généré positif, caractéristique d'un semi-conducteur de type n.

Les réponses photoélectrochimiques montrent la relation étroite entre les photocourants générés et la nature du film réalisé en fonction du pH du bain. En effet on

constate l'augmentation des photocourants avec l'augmentation du pH du bain, pour les trois premières valeurs en l'occurrence 1.6, 1.8 et 2 puis une stabilité avec la dernière valeur (pH=2.2)

IV.3 **Élaboration et caractérisation des films de TiO₂ à plusieurs couches**

Dans cette partie, quatre films de dioxyde de titane, ont été élaborés sur le verre conducteur FTO (dioxyde d'étain dopé au fluor) par la chronoampérométrie, avec un nombre de déposition différent pour chaque film. Ensuite on mettra en évidence l'influence de nombre de dépôt, sur leurs caractéristiques morphologiques et photoélectrochimiques.

IV.3.1 **Élaboration des couches par chronoampérométrie**

Nous avons opté pour la chronoampérométrie comme méthode de déposition à un potentiel de -1.2, pour préparer les films, à une température ambiante (environ 20°C), tout en gardant les autres paramètres constants, tels le pH et le temps de déposition fixé pour 1h. Le bain de dépôt est formé de l'oxosulfate de titane TiOSO₄, l'eau oxygénée H₂O₂, le nitrate de potassium KNO₃ et une quantité approprié de l'acide nitrique HNO₃ pour régler le pH à 1.8 [29]. Le nombre de dépôt est différent d'un film à l'autre, le premier film obtenu après un seul dépôt, le deuxième avec deux dépôts, le troisième élaboré pour trois dépôts et le quatrième film a été réalisé pour cinq dépôts. Il faut rappeler qu'après chaque dépôt, nous procédons au séchage, pendant cinq minutes à l'air libre. La figure (IV -6) exhibe les chronoampérogrammes relatifs aux dépositions des différents films :

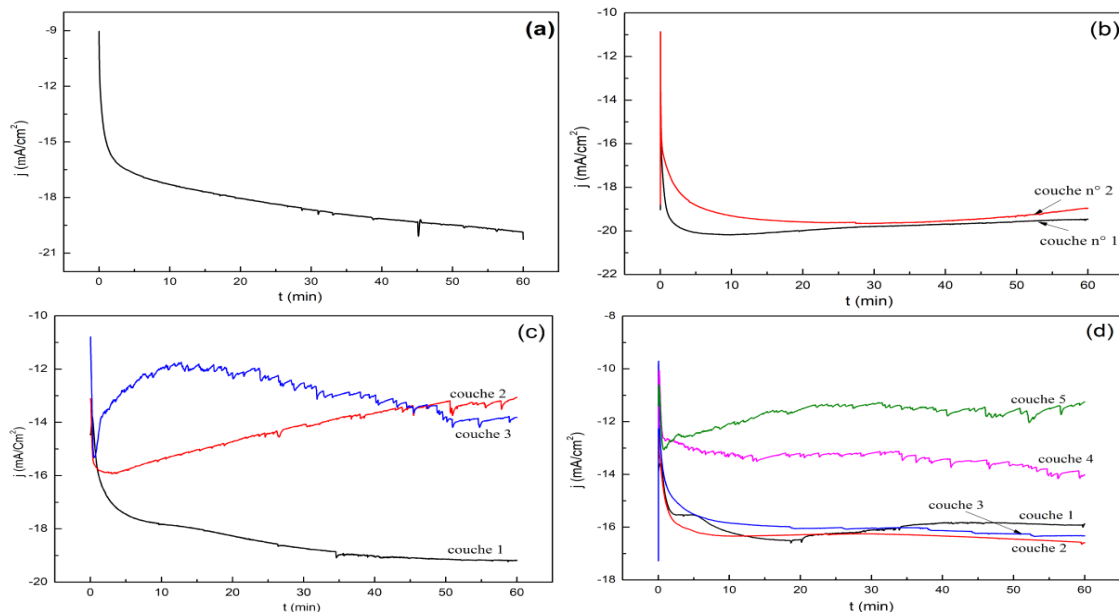


Figure IV-6 : Chronoampérogrammes relatifs aux formations des films de TiO₂/FTO, à différents couches à E = -1.2V.

IV.3.2 Analyse micrographique par la microscopie électronique à balayage

L'évolution de la morphologie de surface des films avec le nombre des couches, a été étudiée on s'est servie de la microscopie électronique à balayage (MEB). Pour ce faire nous avons choisi deux échantillons, l'un avec une seule couche et l'autre avec deux couches pour différents grossissements. Les images réalisées par le MEB ont été présentées ci-dessous (figure IV -7).

Les micrographies a et b de la figure (IV -7), relatives au film d'une seule couche montrent une morphologie dense et assez homogène hormis quelques petites zones vides apparaissant en noir. Le film est constitué de petits grains nanométriques dispersés sur toute la surface d'une manière régulière [30].

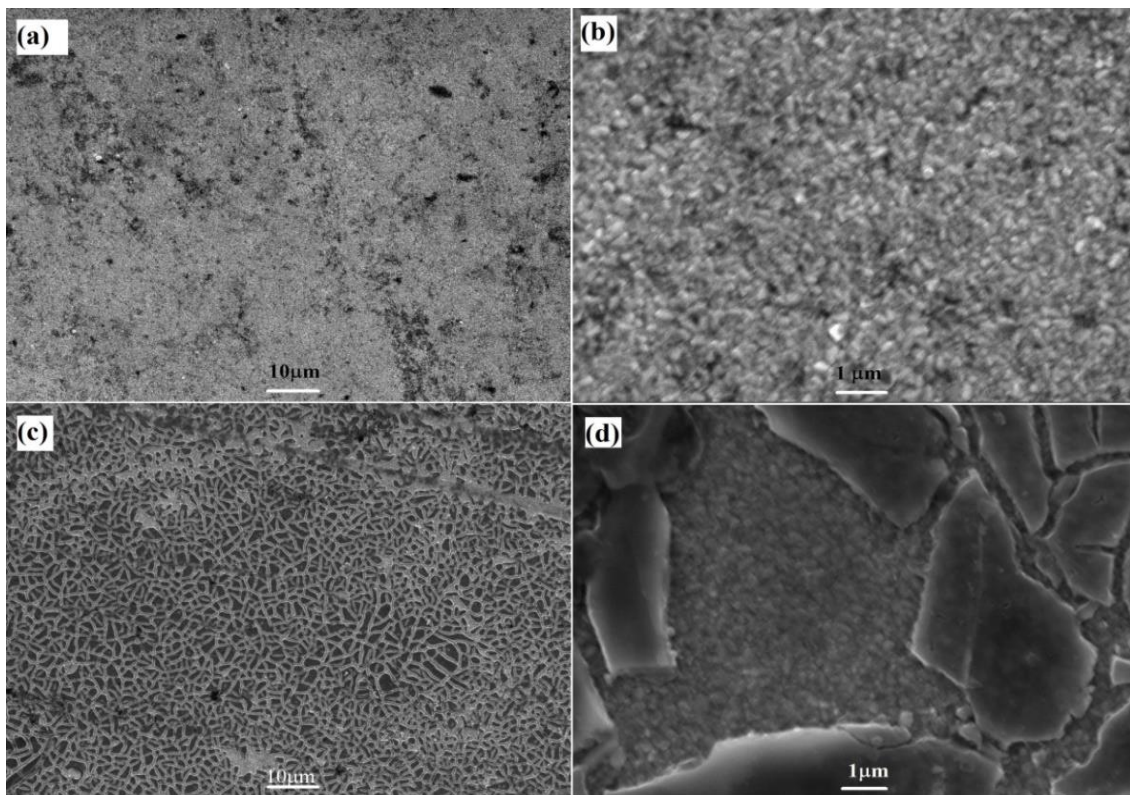


Figure IV-7 : Micrographies par MEB des films de TiO₂/FTO à nombre des couches différents : (a) et (b) une couche ; (c) et (d) deux couches.

Les images c et d relatifs au film à deux couches, affichent deux enveloppes superposées l'une sur l'autre, la première présente une similarité de morphologie au premier film, et exhibe une couche dense très homogène constitué de petits grains nanométriques répartis d'une manière très régulière sur toute la surface [31]. La deuxième enveloppe, résultante du deuxième dépôt, superposé sur le premier, affiche une morphologie sous formes d'îlots d'ordre micrométrique de formes irrégulières séparés par des fissures, ces fissures sont l'une des conséquences du traitement thermique, qui entraîne

des contraintes et provoque la fissuration [2,32]. On remarque donc, que la déposition d'une deuxième couche a un effet évident sur la morphologie du film. Il contribue d'une part à combler les surfaces vides de la première couche, et d'autre part favorise la formation des fissures dans la deuxième couche.

L'analyse par La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) (figure IV - 8) révèle la nature et le pourcentage massique des éléments chimiques constituants du film déposé. Le spectre montre bien la présence des éléments Si, Sn, Ti et O. La présence du titane Ti et de l'oxygène O, confirme la composition du film ce qui conforte les analyses avancées précédemment, qui stipule la formation de TiO₂. Par ailleurs la présence du silicium Si et de l'étain Sn relève des constituants du substrat (FTO). Puisque la technique EDX est une technique de caractérisation quantitative, le pourcentage massique de chaque élément, a été avancé dans le tableau associé au spectre.

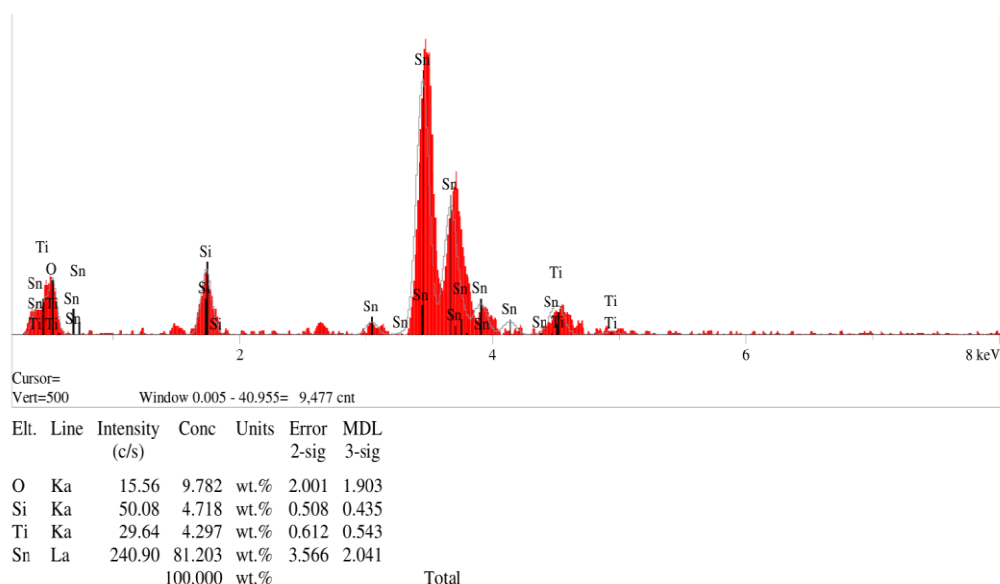


Figure IV-8 : Diagrammes par EDX du pourcentage des constituants du film TiO₂/FTO à deux couches.

IV.3.3 Caractérisation photoélectrochimique par chronoampérométrie

La réponse courant-temps des films de dioxyde de titane TiO₂, à l'obscurité et sous UV a été investiguée, par l'application de trois potentiels anodiques de valeurs différentes. La figure (IV -9) affiche les réponses des films, dans l'obscurité et sous UV par intermittence avec des intervalles de 20 s, dans une solution électrolytique K₂SO₄ 0.1M.

À l'obscurité, la densité du courant est proche de zéro. Lorsque l'électrode soumis l'illumination UV, il exhibe une augmentation significative du courant, et la réponse

obtenue présente une forme quasi rectangulaire. Le courant photo-généré positif signifie le caractère d'un semi-conducteur de type n de l'électrode.

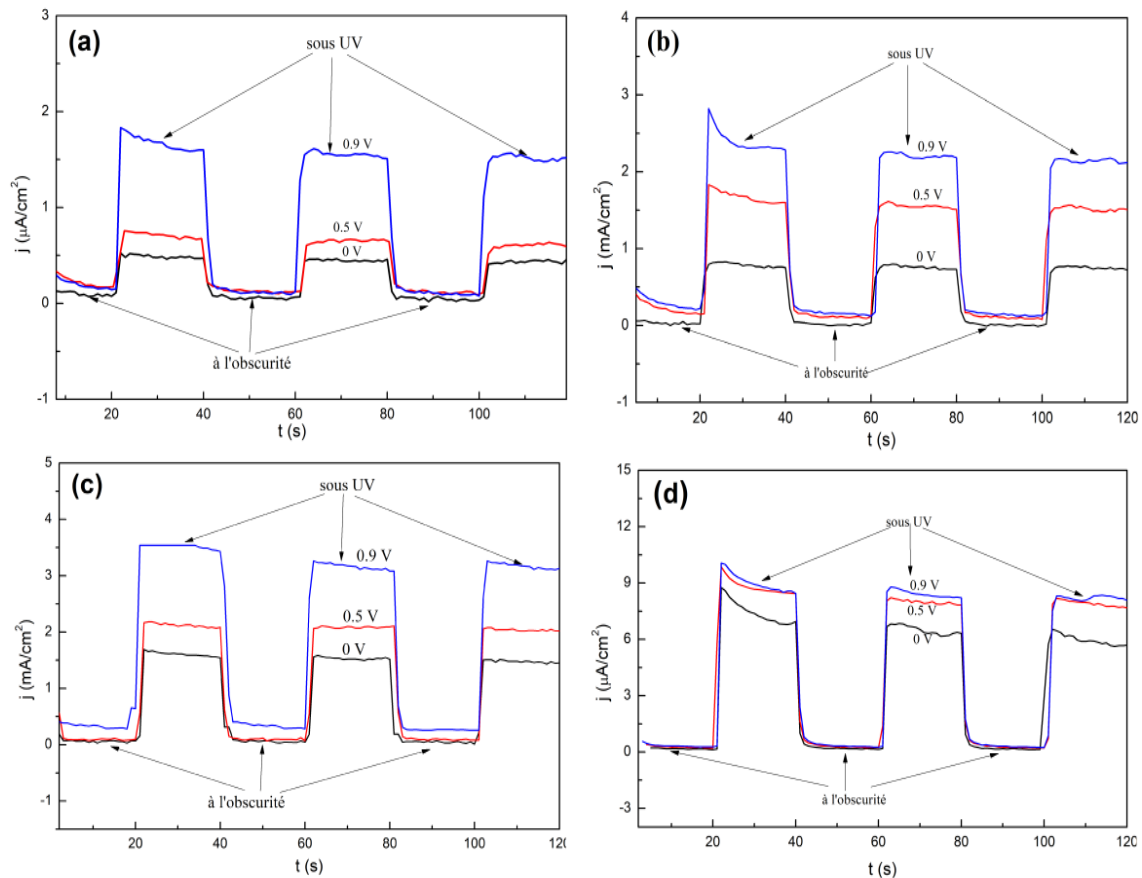


Figure IV-9 : *Comportement photoélectrochimique sous différents potentiels des films de TiO₂ à nombre des couches différents : (a) une couche ; (b) deux couches ; (c) trois ; (d) cinq couches.*

L'évaluation des réponses photoélectrochimiques, montre une relation restreinte entre le photocourant engendré et la nature du film d'un côté, et la dépendance de la quantité du photocourant produite et le potentiel appliqué d'un autre côté. En effet, la densité du courant généré sous 0 V est presque nulle pour tous les échantillons, alors qu'avec le potentiel 0.5 V le photocourant prend un saut et s'éloigne de 0. Pour 0.9 V le photocourant augmente d'avantage en marquant $1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $2,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $3,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et environ $9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour les films dont le nombre des couches déposées est : 1, 2, 3, et 5 respectivement.

IV.4 Test de dégradation du méthyle orange par une couche de TiO₂

Les essais de l'activité photocatalytique sur le TiO₂ ont été réalisés au laboratoire à une température ambiante (environ 25 °C), sans aucune agitation, dans une enceinte noire sous rayonnement artificiel avec une lampe UV dont la longueur d'onde est 365 nm,

pendant 8 heures. Les tests de dégradation ont été effectués sur un colorant très connu, à savoir l'hélianthine, autrement appelée méthylorange (MO) qui est un indicateur coloré acido-basique dans la gamme de pH de 3,1 à 4,4 (changeant de couleur du rouge au jaune), outre son utilisation comme indicateur, le méthylorange MO est également utilisé dans l'industrie du textile, des produits alimentaires, de la pâte, du papier et du cuir. La concentration massique du colorant est 10 ppm.

Afin de suivre la vitesse de dégradation du colorant sous irradiation UV, nous avons procédé à la mesure d'absorbance de la solution de méthylorange (MO), par un spectrophotomètre à double faisceau de modèle *SHIMADZU-UV-1800* pour chaque 2 h, sur le film de TiO₂ élaboré à pH = 1.8, dont la surface est de 4 cm², formé par chronoampérométrie à -1.2V et pH = 1.8 (figures IV-10).

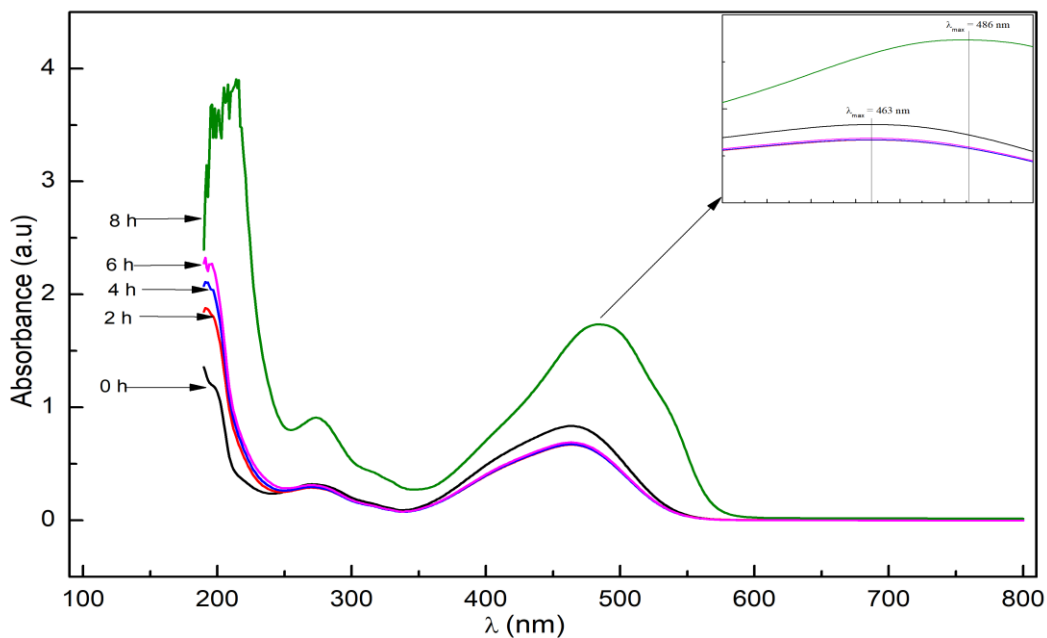


Figure IV-10 : Absorbance de la solution de MO photodégradé, sur un film de dioxyde de titane à différents temps.

La dégradation photocatalytique a été suivie en fonction du temps d'irradiation pendant 8h. On constate une diminution d'absorbance au bout de 2h, puis une quasi-stabilité entre 4h et 6h a été constaté. Après 8h un petit décalage de λ_{\max} a été constaté, qui devient 486 nm au lieu de 463 nm. La diminution des intensités d'absorbance révèle une dégradation du colorant sous un temps d'irradiation croissant. Par ailleurs, du côté de l'UV on remarque l'augmentation de l'intensité d'absorbance de façon régulière avec le temps, c'est dire qu'un ou plusieurs composés se sont formés après la dégradation du MO. Il est à signaler, que nous n'avons atteint qu'une dégradation partielle, car tout le pic d'absorption

n'a pas totalement disparu. Et pour avoir une dégradation totale, il faut des longues heures, voire des jours, comme il a été signalé par certains auteurs [33]. Cela est peut-être dû à la surface de la zone active du photocatalyseur, qui est relativement faible. Il est à noter que dans la majorité des travaux, le TiO₂ est utilisé sous forme poudre, dont la surface spécifique est élevée, donc une quantité d'adsorption importante et par conséquent une capacité élevée de réduction du polluant. Néanmoins, ces tests ont prouvé que la dégradation par un photocatalyseur supporté est un moyen prometteur pour l'élimination des colorants, des effluents ou des déchets des eaux usées, tel rapporté par certains auteurs [34].

Comme conclusion, les tests de la photocatalyse par un semiconducteur supporté donnent des résultats encourageants, là où on a observé une dégradation partielle du colorant sur la surface du TiO₂ supporté sur le verre conducteur. Ce volet nécessite des travaux d'avantage pour améliorer la capacité du semiconducteur. Il a été démontré que les nanostructures 1D de différents semi-conducteurs, favorisaient la séparation des charges, ce qui est important pour améliorer l'efficacité photocatalytique [35]. Dans ce sens, Yun et al. ont montré que la photoréactivité du TiO₂ augmente avec l'augmentation de la longueur des nanotiges, qui conduit à un transfert de charge accru vers l'électrolyte avec des taux de recombinaison plus faibles [36]. Dans certains travaux un traitement thermique approprié, s'avère l'un des moyens qui peut rendre possible d'avoir le dioxyde de titane, sous forme d'un mélange allotropique composé de l'anatase, de la rutile et de la brookite avec des proportions bien définies, cette forme peut améliorer l'activité photocatalytique du TiO₂ [11].

IV.5 Conclusion

Après l'exposition et l'interprétation des résultats, relatifs à l'électrodéposition des couches de dioxyde de titane TiO₂, sur le verre conducteur FTO. Nous pouvons conclure que :

Les couches déposées et après avoir subi un recuit approprié, sont cristallisées dans le système quadratique, type anatase. Ces couches exhibent une morphologie homogène, avec parfois des craquelures, dus au traitement thermique. D'autre part, les spectres UV-Visible, affichent une absorbance importante dans le domaine UV, et une faible absorbance du côté visible.

La caractérisation photoélectrochimique a démontré la photoactivité des dépôts élaborés. Par ailleurs, le test de dégradation du méthyl orange sous UV, prouve l'activité photocatalytique de TiO₂ déposé.

Références bibliographiques

- [1] H.J. An, S.R. Jang, R. Vittal, J. Lee, K.J. Kim, Cationic surfactant promoted reductive electrodeposition of nanocrystalline anatase TiO₂ for application to dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*. 50 (2005) 2713–2718. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.11.017>.
- [2] C. Natarajan, G. Nogami, Cathodic Electrodeposition of Nanocrystalline Titanium Dioxide Thin Films, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1547–1550. <https://doi.org/10.1149/1.1836677>.
- [3] S. Karuppuchamy, Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells, *Solid State Ionics*. 151 (2002) 19–27. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00599-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00599-4).
- [4] H. Chettah, D. Abdi, H. Amardjia, H. Haffar, Electrosynthesis of TiO₂ oxide film on ITO substrate and electrochemical comparative study of the oxide with its hydrated gel, *Ionics*. 15 (2009) 169–176. <https://doi.org/10.1007/s11581-008-0246-8>.
- [5] I. Zhitomirsky, Cathodic electrosynthesis of titania films and powders, *Nanostructured Materials*. 8 (1997) 521–528. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(97\)00184-0](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(97)00184-0).
- [6] Z. Miao, D. Xu, J. Ouyang, G. Guo, X. Zhao, Y. Tang, Electrochemically induced sol–gel preparation of single-crystalline TiO₂ nanowires, *Nano Letters*. 2 (2002) 717–720. <https://doi.org/10.1021/nl025541w>.
- [7] S. Karuppuchamy, J.M. Jeong, Super-hydrophilic amorphous titanium dioxide thin film deposited by cathodic electrodeposition, *Materials Chemistry and Physics*. 93 (2005) 251–254. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.04.015>.
- [8] L. Ge, M. Xu, M. Sun, H. Fang, Fabrication and characterization of nano TiO₂ thin films at low temperature, *Materials Research Bulletin*. 41 (2006) 1596–1603. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.02.033>.

- [9] R.K. Karn, O.N. Srivastava, On the synthesis of nanostructured TiO₂ anatase phase and the development of the photoelectrochemical solar cell, *International Journal of Hydrogen Energy*. 24 (1999) 27–35. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(98\)00009-3](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(98)00009-3).
- [10] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, Raman spectrum of anatase, TiO₂, *Journal of Raman Spectroscopy*. 7 (1978) 321–324. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250070606>.
- [11] S. Phomma, T. Wutikhun, P. Kasamechonchung, T. Eksangsri, C. Sapcharoenkun, Effect of calcination temperature on photocatalytic activity of synthesized TiO₂ nanoparticles via wet ball milling sol-gel method, *Applied Sciences (Switzerland)*. 10 (2020) 993. <https://doi.org/10.3390/app10030993>.
- [12] S. Yao, M. Lai, J. Yang, H. Yong, J. Huang, X. Wang, Y. Ma, Synthesis and photocatalytic properties of electrodeposited bismuth oxyiodide on rutile/anatase TiO₂ heterostructure, *Materials Research Express*. 6 (2019) 055905. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0226>.
- [13] H. Wang, Y. Song, W. Liu, S. Yao, W. Zhang, Template synthesis and characterization of TiO₂ nanotube arrays by the electrodeposition method, *Materials Letters*. 93 (2013) 319–321. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.11.056>.
- [14] C. Li, W. Wei, H. Wang, S. Wu, S. Fang, R. Chen, Electrodeposition route to synthesize SnO₂ microparticles as an anode material for Li-ion batteries, *Journal of Physics: Conference Series*. 152 (2009) 012035. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/152/1/012035>.
- [15] C. Nassiri, A. Hadri, F.Z. Chafi, A. El Hat, N. Hassanain, M. Rouchdi, B. Fares, A. Mzerd, Structural, optical and electrical properties of Fe doped SnO₂ prepared by spray pyrolysis, *J. Mater. Environ. Sci.* 8 (2017) 420–425. <https://www.jmaterenvironsci.com/Journal/vol8-2.html>
- [16] P. Muhammed Shafi, A. Chandra Bose, Impact of crystalline defects and size on X-

- ray line broadening: A phenomenological approach for tetragonal SnO₂ nanocrystals, *AIP Advances*. 5 (2015) 057137. <https://doi.org/10.1063/1.4921452>.
- [17] P. Bindu, S. Thomas, Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis, *Journal of Theoretical and Applied Physics*. 8 (2014) 123–134. <https://doi.org/10.1007/s40094-014-0141-9>.
- [18] C.D. Lokhande, B.-O. Park, H.-S. Park, K.-D. Jung, O.-S. Joo, Electrodeposition of TiO₂ and RuO₂ thin films for morphology-dependent applications, *Ultramicroscopy*. 105 (2005) 267–274. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2005.06.048>.
- [19] K. Kamada, M. Mukai, Y. Matsumoto, Electrodeposition of titanium (IV) oxide film from sacrificial titanium anode in I₂-added acetone bath, *Electrochimica Acta*. 47 (2002) 3309–3313. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00251-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00251-7).
- [20] C. Iticescu, G. Cârâc, O. Mitoşeriu, T. Lampkt, Electrochemical deposition of composite coatings in copper matrix with TiO₂ nanoparticles, *Revue Roumaine de Chimie*. 53 (2008) 43–47. <https://revroum.lew.ro/cat/2008/page/2/>.
- [21] B. Wang, L. Hu, Effect of processing parameters on the optical properties of TiO₂/Ormosil planar waveguide, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 34 (2005) 71–76. <https://doi.org/10.1007/s10971-005-1264-x>.
- [22] J.H. Pan, X.S. Zhao, W.I. Lee, Block copolymer-templated synthesis of highly organized mesoporous TiO₂-based films and their photoelectrochemical applications, *Chemical Engineering Journal*. 170 (2011) 363–380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.040>.
- [23] J. Medina-Valtierra, M. Sánchez-Cárdenas, C. Frausto-Reyes, S. Calixto, Formation of smooth and rough TiO₂ thin films on fiberglass by sol-gel method, *Journal of the Mexican Chemical Society*. 50 (2006) 8–13. <http://www.doaj.org/doaj?func=abstract&id=214901>.
- [24] K.M. Reddy, S. V. Manorama, A.R. Reddy, Bandgap studies on anatase titanium

- dioxide nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*. 78 (2003) 239–245. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00343-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00343-7).
- [25] Z. Chen, G. Zhao, H. Li, G. Han, B. Song, Effects of Water Amount and pH on the Crystal Behavior of a TiO₂ Nanocrystalline Derived from a Sol-Gel Process at a Low Temperature, *Journal of the American Ceramic Society*. 92 (2009) 1024–1029. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03047.x>.
- [26] B. Trémillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution*, Masson, 1993.
- [27] S. Mathur, V. Sivakov, H. Shen, S. Barth, C. Cavelius, A. Nilsson, P. Kuhn, Nanostructured films of iron, tin and titanium oxides by chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*. 502 (2006) 88–93. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.249>.
- [28] M. Matsumoto, A dye sensitized TiO₂ photoelectrochemical cell constructed with polymer solid electrolyte, *Solid State Ionics*. 89 (1996) 263–267. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00347-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00347-5).
- [29] S. Karuppuchamy, M. Iwasaki, H. Minoura, Electrochemical properties of electrosynthesized TiO₂ thin films, *Applied Surface Science*. 253 (2006) 2924–2929. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.06.029>.
- [30] S. Karuppuchamy, N. Suzuki, S. Ito, T. Endo, A novel one-step electrochemical method to obtain crystalline titanium dioxide films at low temperature, *Current Applied Physics*. 9 (2009) 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2008.02.004>.
- [31] L. Yang, S. Luo, Q. Cai, S. Yao, A review on TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, properties, and sensing applications, *Chinese Science Bulletin*. 55 (2010) 331–338. <https://doi.org/10.1007/s11434-009-0712-3>.
- [32] S.Y. Lin, Y.C. Chen, C.M. Wang, C.C. Liu, Effect of heat treatment on electrochromic properties of TiO₂ thin films, *Journal of Solid State Electrochemistry*. 12 (2008) 1481–1486. <https://doi.org/10.1007/s10008-007-0502-2>.

- [33] N. Barka, A. Assabanne, A. Nounah, A. Albourine, Y. Aitichou, Dégradation Photocatalytique de Deux Colorants Séparés et en Mélange Binaire par TiO₂ - Supporté, Sciences & Technologie A. B (2008) 9–16. <http://revue.umc.edu.dz/index.php/a/article/view/126>.
- [34] Y.B. Du, L. Zhang, M. Ruan, C.G. Niu, X.J. Wen, C. Liang, X.G. Zhang, G.M. Zeng, Template-free synthesis of three-dimensional porous CdS/TiO₂ with high stability and excellent visible photocatalytic activity, Materials Chemistry and Physics. 212 (2018) 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.03.033>.
- [35] J.H. Park, S. Kim, A.J. Bard, Novel carbon-doped TiO₂ nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting, Nano Letters. 6 (2006) 24–28. <https://doi.org/10.1021/nl051807y>.
- [36] H.J. Yun, H. Lee, J.B. Joo, W. Kim, J. Yi, Influence of aspect ratio of TiO₂ nanorods on the photocatalytic decomposition of formic acid, Journal of Physical Chemistry C. 113 (2009) 3050–3055. <https://doi.org/10.1021/jp808604t>.

Conclusion générale

L'urbanisation due à la croissance rapide de la population sur notre planète, le besoin de l'énergie accru par le développement industriel, pour satisfaire la demande universelle, augmente de plus en plus. Cependant cette croissance et ces besoins, ont provoqué des problèmes environnementaux majeurs, dont la pollution avec toutes ses conséquences néfastes, sur l'écosystème et sur la santé humaine. Pour pallier à ce problème, l'homme est condamné à diversifier les méthodes de traitement des déchets et de rejets. Parmi ces méthodes figure la photocatalyse hétérogène, un procédé basé essentiellement sur la qualité du semiconducteur utilisé. Dans ce contexte, notre intérêt s'est porté sur la préparation des photoanodes à base d'oxyde de zinc ZnO, et de dioxyde de titane TiO₂ sur le verre conducteur FTO par voie électrochimique, en fonction de plusieurs paramètres physico-chimiques. Nous avons étudié l'effet de ces paramètres, sur la qualité des couches en termes de propriétés cristallines, micrographiques, optiques et en terme de la photoactivité, suivi par des tests de photocatalyse.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté quelques rappels bibliographiques, sur le phénomène de la pollution, en définissant la pollution, en citant les différents types des polluants, ainsi que leurs impacts néfastes sur le changement climatique, la couche d'ozone et sur la santé humaine. Ensuite les différents procédés de dépollution ont été développés, en mettant l'accent sur la photocatalyse hétérogène. Une importance spéciale a été dédiée aux semiconducteurs et en particulier les oxydes semiconducteurs, et à leurs têtes l'oxyde de zinc et le dioxyde de titane, deux matériaux largement utilisés dans les dernières années. On a présenté, leurs propriétés, leurs applications ainsi que leurs méthodes d'élaboration en insistant sur les méthodes électrochimiques. Dans le deuxième chapitre, le matériel et les méthodes utilisées ont été décrits.

Une étude paramétrique a été établie, dans laquelle nous avons cherché à optimiser l'électrodéposition des couches minces de l'oxyde de zinc et du dioxyde de titane, par rapport un paramètre physico-chimique précis. En ce qui concerne, l'élaboration de l'oxyde de zinc, l'étude a porté tout d'abord, sur l'influence du type du précurseur de zinc dans la solution de départ, le potentiel appliqué, la concentration en ions de zinc Zn²⁺ dans la solution de dépôt et enfin sur le temps accordé à la préparation des films, sur les différentes propriétés des couches obtenues. À propos du dioxyde de titane, notre intérêt s'est porté sur l'impact du pH initial, de la solution puis sur le nombre de dépôts, accordé pour une même couche, sur les caractéristiques des couches obtenues.

Conclusion générale

En premier lieu, nous avons pu déposer des couches minces stables, adhérentes et homogènes de ZnO sur des substrats de verre conducteurs (FTO), aussi bien par la voltampérométrie cyclique à balayage récurent, que par la chronoampérométrie.

Les couches préparées à partir des solutions, dont le précurseur du zinc utilisé est différent, ont été caractérisées par DRX. Elles révèlent une structure hexagonale de type Würtzite pour tous les films, avec une orientation préférentielle des cristallites, dépendante fortement du précurseur. L'analyse par le MEB a révélé des grains nanométriques de forme hexagonale pour tous les films. D'autre part, la rugosité varie entre 40 nm à 87 nm, selon la solution précurseur, d'après l'analyse par AFM. Les performances photoélectrochimiques des films ont été évaluées par chronoampérométrie, révélant un fort photocourant anodique, atteignant 60 μA , et confirmant ainsi la nature semi-conductrice de type n.

L'étude de l'influence du potentiel, nous laisse conclure que le bon choix de ce paramètre est crucial pour atteindre la structure désirée, et que la modification du potentiel, entraîne un grand changement sur la structure cristalline et sur la morphologie des particules constituantes du film, et par conséquent le photocourant généré.

L'effet de la concentration du précurseur de l'oxyde de zinc, en l'occurrence, les ions de zinc, a montré une incidence évidente, sur la structure et la morphologie. Ainsi, il a été constaté que l'augmentation des ions de zinc dans la solution initiale, influe directement sur l'épaisseur du film. D'autre part les diffractogrammes révèlent la structure hexagonale de type Würtzite, et le caractère polycristallin des couches déposées. L'empilement de l'ensemble des cristallites se fait selon la direction (002), et Les valeurs élevées des coefficients de texture $CT_{(002)}$ certifient la bonne cristallinité des films. Par ailleurs, la relation directe entre l'augmentation des tailles des particules avec l'augmentation des concentrations a été mise en exergue. D'autre part, Nous avons pu évaluer la photoactivité des films, par la chronoampérométrie. Les couches élaborées, engendrent un photocourant important, qui dépend du potentiel appliqué. On signale que le courant photo-généré est positif, confirmant ainsi, le caractère d'un semiconducteur de type n. Ces résultats, ont été confirmés par l'impédancemétrie, là où les valeurs de R_{tc} sous illumination UV, tendent à diminuer fortement par rapport aux valeurs de R_{tc} dans l'obscurité. Les courbes de Mott-Schottky établies, exhibent des potentiels de bandes plates (V_{fb}) oscillent entre -0.7 et -0.9 V, et le nombre de donneurs (N_d), de l'ordre de 10^{19} à 10^{20} .

Conclusion générale

L'impact du temps de déposition, conduit toujours, à la formation des films de caractère polycristallin, quel que soit le temps du dépôt, qui exhibent une structure hexagonale de type Würtzite. Une incidence remarquable sur la morphologie des films, a été constaté, à cet effet, plus le temps augmente plus la densité des particules déposées augmente. En outre leurs formes bâtonnets se convertissent en forme tubulaire au bout de deux heures de déposition. Le caractère semiconducteur des matériaux élaborés et leur type n, a été mis en évidence, par plusieurs méthodes électrochimiques. Les potentiels des bandes plates (V_{fb}), varient entre -0.75 et -1.15 V, et le nombre de donneurs (N_d), était de l'ordre de 10^{18} à 10^{19} .

L'élaboration des dépôts du dioxyde de titane (TiO_2), sur le verre conducteur, par voie électrochimique, à température ambiante, a conduit à des films amorphes. Pour favoriser une structure cristalline, un traitement thermique approprié, à savoir le recuit à $450^\circ C$, pendant une heure, était alors nécessaire. L'obtention de dépôts cristallins, dans la phase anatase du système quadratique est ainsi réalisée. La plupart des couches de TiO_2 , montrent une morphologie plutôt compacte, avec parfois des craquelures, dus au traitement thermique. Les couches élaborées, génèrent des courants anodiques, sous l'effet d'une source UV, dépendant du potentiel appliqué, d'un côté et des paramètres d'élaboration d'un autre côté. Ainsi, d'une façon générale le pH du bain augmente, le photocourant augmente, de la même façon, le nombre de dépôt de la même couche augmente, le courant généré sous irradiation UV, augmente aussi. Les spectres d'absorbance, affichent une faible absorbance du côté du visible, et une forte absorbance dans le domaine UV.

L'activité photocatalytique des couches de ZnO et TiO_2 testée sur quelques colorants, exhibe une activité relativement faible, en comparaison à celles du ZnO et du TiO_2 à l'état massif, ce qui est dû essentiellement aux faibles surfaces des couches employées d'un côté, et surtout à la différence dans la surface spécifique, qui est généralement importante dans le cas des poudres, par rapport aux couches minces. Ce qui confère une meilleure activité aux semiconducteurs à l'état massif.

Et justement, afin d'améliorer l'activité photocatalytique des couches minces des oxydes semiconducteurs, en générale et de l'oxyde de zinc et du dioxyde de titane en particulier, plusieurs perspectives sont envisagées, on cite entre autres :

- Le dopage par des métaux, l'insertion des nanoparticules [1] ou des polymères, dans la matrice du semiconducteur, pour élargir le domaine d'absorption vers le visible, et exploiter

Conclusion générale

le maximum du rayonnement solaire et élever ainsi la capacité photocatalytique du semiconducteur.

- Étudier davantage les paramètres influençant les propriétés des couches, en essayant d'augmenter surtout la surface spécifique [2,3].

- Une étude approfondie, afin de limiter le phénomène de la recombinaison des charges, qui limite l'efficacité des semiconducteurs [4].

Références bibliographiques

- [1] B. Abderrahmane, A. Djamila, M. Aicha, Modified ZnO nanorod arrays with TiO₂ nanoparticles insertion: Effect on growth and properties, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 27 (2014) 877–882. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.08.031>.
- [2] J. Sen Chang, J. Strunk, M.N. Chong, P.E. Poh, J.D. Ocon, Multi-dimensional zinc oxide (ZnO) nanoarchitectures as efficient photocatalysts: What is the fundamental factor that determines photoactivity in ZnO, *Journal of Hazardous Materials*. 381 (2020) 120958. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120958>.
- [3] D. Huang, H. Liu, J. Bian, T. Li, B. Huang, Q. Niu, High Specific Surface Area TiO₂ Nanospheres for Hydrogen Production and Photocatalytic Activity, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 20 (2020) 3217–3224. <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17380>.
- [4] Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, X. Yang, Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges, *Advanced Materials*. 31 (2019) 1901997. <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>.

Résumé:

Dans ce travail, nous avons élaboré des couches minces semi-conductrices d'oxyde de zinc (ZnO) et du dioxyde de titane (TiO₂), sur le verre conducteur (FTO), en vue d'application photocatalytique, par voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie, à partir des bains dont les paramètres physicochimiques sont différents. La caractérisation structurale par DRX, révèle la structure hexagonale de type Würtzite, pour les couches de ZnO, et la structure quadratique de type anatase pour les couches de TiO₂. L'analyse micrographique par MEB dévoile la formation des dépôts constitués de grains nanométriques de formes dépendantes de conditions d'élaboration pour ZnO, par ailleurs les couches de TiO₂ exhibent plutôt une forme compacte. La rugosité et la symétrie des différents films ont été mises en évidence par l'AFM. L'étude de La performance photoélectrochimique évaluée par plusieurs techniques, a pu mettre en évidence la photoactivité de ces matériaux, en affichant un fort photocourant anodique et confirme ainsi la nature semi-conductrice de type n de nos électrodes. Le potentiel de bande plate et la densité de donneurs sont calculés. Enfin, des essais de dégradation de quelques colorants sur certains dépôts, sous le rayonnement solaire et sous une source UV, a démontré des activités similaires, relativement faibles, vu les petites surfaces utilisées.

Mots clés: *semiconducteur, ZnO, TiO₂, électrodéposition, couches minces, photocatalyse.*

Abstract:

In this work, we developed semiconductor thin films of zinc oxide (ZnO), and titanium dioxide (TiO₂), on the conductive glass (FTO), for photocatalytic application, by cyclic voltammetry and chronoamperometry, from solutions whose physicochemical parameters are different. The structural characterization by XRD reveals the hexagonal structure, Würtzite type, for the ZnO layers, and the tetragonal structure, anatase type, for the TiO₂ layers. The micrographic analysis by SEM reveals the formation of deposits consisting of nanometric grains of shapes dependent on the processing conditions for ZnO; moreover the TiO₂ layers exhibit rather a compact shape. The roughness and symmetry of the different films were demonstrated by the AFM. The study of photoelectrochemical performance evaluated by several techniques was able to highlight the photoactivity of these materials, by displaying a strong anodic photocurrent and thus confirms the n-type semiconductor nature of our electrodes. The flat band potential and the donor density are calculated. Finally, tests of degradation of some dyes on certain deposits, under solar radiation and under a UV source, demonstrated similar activities, relatively low, given that the small surfaces used.

Keywords: *semiconductor, ZnO, TiO₂, electrodeposition, thin films, photocatalysis.*

ملخص:

في هذا العمل ، قمنا بتطوير أغشية رقيقة من أشباه النواقل من أكسيد الزنك (ZnO) و ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO₂) ، على زجاج ناقل (FTO) ، من أجل تطبيق التحفيز الضوئي، بطريقة الفولت أمبير متري و الكرونوأمبيرمتري، انطلاقاً من محاليل ذات معاملات فيزيائية و كيميائية مختلفة، . يكشف التوصيف البنوي بواسطة XRD عن بنية سداسية من نوع الوارتزيت لطبقات ZnO، ونظام بلوري رباعي من نوع الأناتاس لطبقات TiO₂. يكشف التحليل المجهرى بواسطة SEM عن تكوين رواسب تتكون من حبيبات نانومترية ذات أشكال مرتبطة بظروف تحضير ZnO ، من جهة أخرى تظهر طبقات TiO₂ بالأحرى أشكال مضغوطة. تم توضيح خشونة وتمائل الأغشية المختلفة بتقنية AFM. كما تم تقييم دراسة الأداء الكهروكيميائي من خلال عدة تقنيات، وتمكنت من إبراز النشاط الضوئي لهذه المواد، من خلال اظهار تيار ضوئي أنودي قوي وبالتالي تأكيد طبيعة أشباه الموصلات من النوع n لأقطابنا. تم كذلك حساب جهد النطاق المسطح وكثافة المانح. أخيراً، أظهرت اختبارات التحلل الضوئي لبعض الأصباغ على بعض الرواسب، تحت إشعاع الشمس وتحت مصدر للأشعة فوق البنفسجية، أنشطة مماثلة، منخفضة نسبياً، بالنظر إلى الأسطح الصغيرة المستخدمة.

الكلمات المفتاحية: *أشباه الموصلات ، ZnO ، TiO₂ ، الترسيب الكهربائي ، الأغشية الرقيقة ، التحفيز الضوئي.*



Effects of Solution Precursor on Structural, Morphological, and Photoelectrochemical Properties of ZnO Layers Deposited by Recurrent Cyclic Voltammetry

FOUDIL RAHAL^{1,2} and DJAMILA ABDI^{3,4}

1.—Laboratoire d'énergétique et d'électrochimie du solide, Département de chimie, Faculté des Sciences, U.F.A., 19000 Sétif 1, Algeria. 2.—Département de chimie, faculté des sciences, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, Algeria. 3.—Laboratoire d'énergétique et d'électrochimie du solide, Département de génie des procédés, Faculté de Technologie, U.F.A., 19000 Sétif 1, Algeria. 4.—e-mail: naimadjam@hotmail.com

The effects of the choice of the starting solution on the crystalline growth and structural and photoelectrochemical properties of zinc oxide films deposited on conductive (fluorine-doped tin oxide) glass substrate by cyclic voltammetry at 70°C have been studied. The morphology of the deposits was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The photoelectrochemical response in K_2SO_4 solution was followed by voltammetry and chronoamperometry. X-ray diffraction analysis revealed hexagonal wurtzite crystalline structure for all the films, with randomly oriented crystallites for the ZnO film prepared from zinc chloride or from an equimolar mixture of zinc chloride and zinc nitrate. Meanwhile, the films developed from zinc nitrate or from zinc acetate solution presented preferential (002) orientation. SEM revealed nanometric grains with hexagonal shape for all the films. The effects of the choice of the precursor on the symmetry, kurtosis, and roughness of the different films was evidenced by AFM, revealing that the roughness varied from 40 nm to 87 nm depending on the starting solution. The photoelectrochemical performance of the films was evaluated by chronoamperometry, revealing a strong anodic photocurrent and confirming their *n*-type semiconducting nature.

Key words: ZnO, precursor solution, electrodeposition, voltammetry, photoactivity

INTRODUCTION

Over the last few years, zinc oxide (ZnO) thin films have been the subject of great development and considerable attention from the scientific community. This is partly due to their good optical and electrical characteristics and their transparency at visible wavelengths. They present a large direct bandgap as *n*-type semiconductors,¹ resulting in growing interest in their use for numerous applications. They are applied in many industrial and

technical areas, e.g., photocatalysis,² photosensors,³ piezoelectric transducers,⁴ optoelectronic devices,^{5,6} and emitting devices.⁷ ZnO is also a potential candidate for negative temperature coefficient of resistance (NTCR)-based thermistor applications.⁸ ZnO films are generally synthesized using several methods, such as sol-gel,^{9,10} radiofrequency (RF) magnetron sputtering,^{11,12} aqueous solution,¹³ pulsed laser deposition,^{14,15} spray pyrolysis,^{16,17} chemical vapor deposition (CVD),¹⁸ solution combustion synthesis (SCS),¹⁹ ball milling,²⁰ and electrochemical deposition approaches, which offer various advantages in comparison with other procedures.^{21–25} The three oxygen precursors that are most widely used in electrodeposition are molecular

(Received October 25, 2019; accepted April 29, 2020; published online June 9, 2020)

oxygen, hydrogen peroxide, and nitrate ion, and it has been demonstrated that, beside the solution composition, the choice of the oxygen precursor crucially affects the growth morphology and crystalline structure of zinc oxide.

Numerous studies using the electrochemical deposition method have been published to date, indicating that the structural, morphological, optical, and photoelectrochemical properties of the films obtained can change depending on several parameters such as the type of substrate and its pretreatment,²⁶ applied potential or current density,²⁷ the precursor concentrations,²⁸ the temperature,²⁹ metal incorporation,³⁰ and duration.³¹ However, to the best of the authors' knowledge, few publications investigating the effect of the choice of the starting solution on the growth parameters of ZnO deposited via electrochemistry are available in literature.

In this study, our regard is centered on the effect of the starting solution on the crystal structure, preferential orientation, morphological aspect, and photocurrent activity of zinc oxide films deposited on conductive fluorine-doped tin oxide (FTO) glass by cyclic voltammetry from different solutions.

EXPERIMENTAL PROCEDURES

ZnO Electrodeposition

Fluorine-doped tin oxide (FTO) with sheet resistance of 20 Ω /square and transmittance in the visible range of 80% was used as the conducting glass substrate for all the deposited films. Electrochemical experiments were carried out using a VoltaLab PGZ 301 made up of a potentiostat-galvanostat driven by Volta Master 4 software. Depositions were carried out by cyclic voltammetry in a three-electrode cell with oxide (FTO) as substrate, presenting an active deposition area of 1 cm², previously cleaned with acetone and propanol for 5 min each. Thereafter, the working electrode was immersed in 45% concentrated nitric acid for 2 min and finally cleaned with a drop of water. A Pt sheet was used as the counter electrode, and Ag/(AgCl/KCl_{sat}) as the reference electrode ($E = 0.199$ V versus NHE).

The deposition bath was formed of KNO₃ 0.1 M, KCl 0.1 M,³² and each zinc precursor, viz. an equimolar mixture of 0.0025 M zinc nitrate plus 0.0025 M zinc chloride, 0.005 M zinc nitrate, 0.005 M zinc chloride, or 0.005 M zinc acetate. All aqueous solutions were maintained at 70°C as described in Ref. 33 with the initial pH adjusted to between 6 and 7. The film deposition was limited to the active sample area by means of an insulating lacquer. After electrodeposition, the prepared samples were washed with distilled water then dried at room temperature. Note that we used 100 cycles for each sample.

Characterization

X-ray diffraction (XRD) patterns of the resulting films were recorded using a Bruker D8 ADVANCE diffractometer with Cu K α radiation ($\lambda_{K\alpha} = 1.5406$ Å) to calculate the crystallite size and determine the crystalline phase of the ZnO by comparing the XRD data with the known reference pattern of ZnO in the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) database. The analysis range was set from 25° to 70°. The morphology of the films was observed by scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL JSM-6360LV. The interfacial roughness and morphology of the electrodeposited films were investigated by atomic force microscopy (AFM) using an Asylum MFP3D instrument. Photoelectrochemical studies were carried out in a quartz cell, using an ultraviolet (UV) lamp as a photosensitization source to illuminate the active area of each ZnO electrode.

RESULTS AND DISCUSSION

Electrochemical Deposition

The recurrent cyclic voltammetry technique at a sweep rate of 50 mV/s over 100 cycles was used to obtain the ZnO films. The temperature was kept at 70°C.

Cyclic voltammetry (CV) is an electrochemical method that is useful for analytical purposes, and most work on electrochemical deposition has focused on potentiostatic electrodeposition of ZnO films, applying cyclic voltammetry only to determine a suitable range for the growth potential. Only a few works in literature have used it as a technique for the deposition itself. Note that, when applying recurrent cycles, this technique permits good-quality adherent films to be obtained, like other (chronoamperometric or chronopotentiostatic) electrodeposition techniques, which explains our choice of this CV method as a deposition approach instead of the more frequently used electrodeposition methods.

In fact, with cyclic voltammetry, the potential is swept, whereas in chronoamperometry, the potential is kept at a constant value while the current is monitored as a function of time. Chronoamperometry can thus be considered as a potentiostatic method in which the current is merely derived from the faradaic reaction while cyclic voltammetry is a potentiodynamic method in which the current arises from both faradaic and nonfaradaic processes.

Figure 1 shows the cyclic voltammograms taken during the first and last cycle of the ZnO deposition from the different solution precursors. Note the absence of any current flow until the potential became more negative than about -0.9 V. Below this value, the potential is sufficiently negative to reduce NO₃⁻ to NO₂⁻ and thus form the OH⁻ ion, which can induce nucleation of Zn(OH)₂ that, under the effect of temperature, dehydrates to form ZnO.³⁴

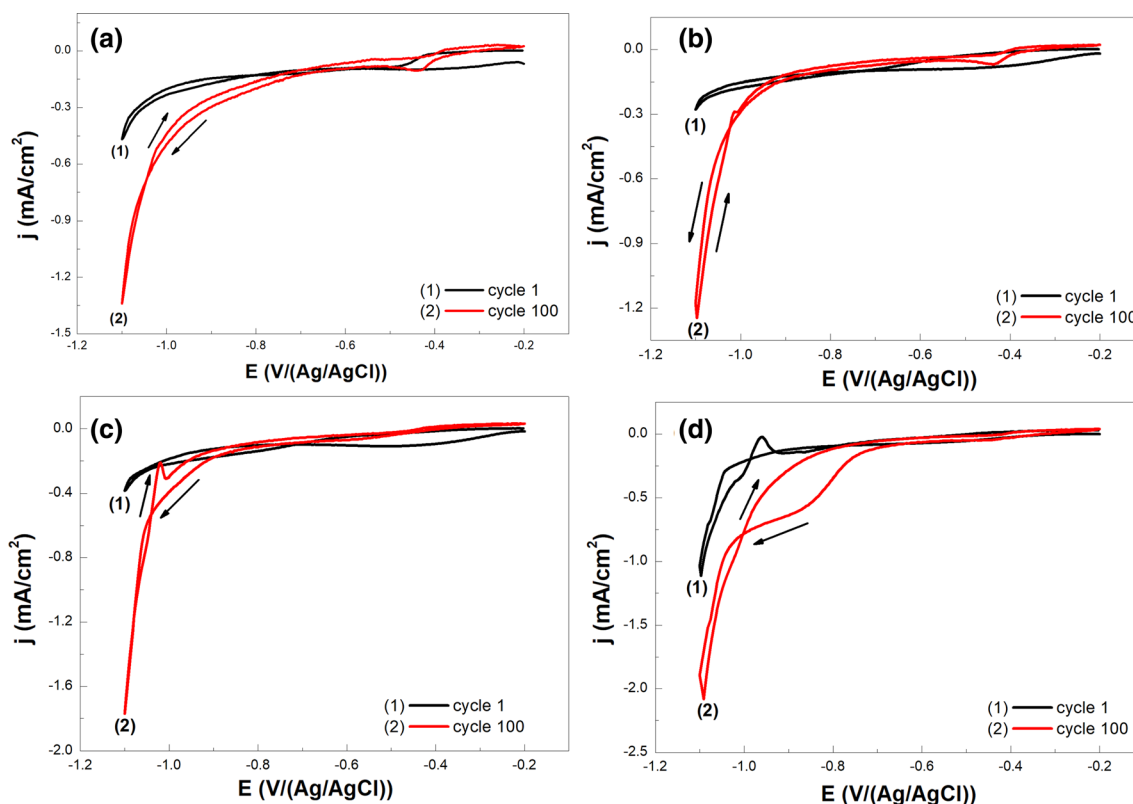
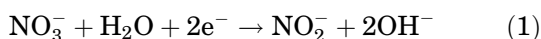


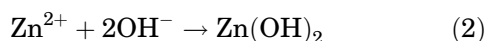
Fig. 1. Voltammograms obtained during the first (1) and last (2) cycles of ZnO film deposition on FTO substrate at sweep rate of $V_b = 50$ mV/s and 70°C from different precursor solutions: (a) equimolar solution of 0.025 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ and 0.025 M ZnCl_2 , (b) 0.05 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, (c) 0.05 M ZnCl_2 , and (d) 0.05 M $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$.

The cathodic current increased gradually with potential and cycling, indicating formation of ZnO.³¹

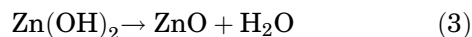
The deposition of ZnO films from aqueous zinc nitrate solution occurs via the well-known mechanism of base electrogeneration. This foresees reduction of nitrate ions at the negatively working electrode as reported by:^{35–37}



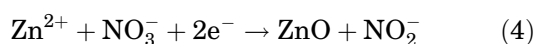
The resulting OH^- ions react with Zn^{2+} ions to form a layer of zinc hydroxide:



Under the effect of temperature, this layer dehydrates to give zinc oxide according to the reaction



The total reaction is thus



On the other hand, it is useful to point out that the presence of KCl in our bath served as a supporting electrolyte.

The as-deposited films were adherent and homogeneous, generally being milky. The electrodeposition was carried out at 70°C , and the as-obtained films were crystalline and did not require heat treatment as indicated by Chettah and Abdi.³⁸ The main advantage of this method is that fully crystalline material can be obtained directly during the electrodeposition process without further heat treatment. On the other hand, one must avoid going to highly negative potentials to avoid strong hydrogen evolution which would greatly affect the adhesion of the layer.

Integrating the current versus time curve, the total charge used in the deposition was calculated, and from that the total ZnO deposited mass, measuring the deposited area with a mass density. An estimated average thickness t is obtained for each sample by means of Faraday's law:^{38,39}

$$t = \frac{M}{nF\rho} \left(\frac{Q}{A} \right), \quad (5)$$

where M is the molar mass of Zn, n is the number of electrons transferred (two in our case for Zn), F is the Faraday constant ($96,485$ C/mol), ρ is the density (5.6 g/cm³), Q is the amount of charge transferred during the ZnO deposition, and A is the surface of the film. Thus, t in nanometers is given as

Table I. Thickness of ZnO films obtained by cyclic voltammetry from different precursor solutions

Precursor	Zn(NO ₃) ₂ + ZnCl ₂	Zn(NO ₃) ₂	ZnCl ₂	Zn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂
Thickness (nm)	347	256	287	526

$$t = 753 \times \left(\frac{Q}{A} \right). \quad (6)$$

Obtained results have been gathered in the Table I. These results confirm the micrometric thicknesses of the different films in the range from 250 nm to 500 nm, and that the thicknesses of the films deposited from zinc nitrate and from zinc chloride were very similar, viz. 256 nm and 287 nm, respectively, with a growth rate of 4.26 nm/min and 4.78 nm/min. Meanwhile, the thickness of the film obtained from zinc acetate was greater than the others, viz. 526 nm, with a growth rate of 8.76 nm/min. Mention that all thickness films were estimated for films deposited using similar conditions, i.e., number of cycles (100), potential range, sweep rate, pH, and temperature. These results thus clearly imply that the solution precursor had a noticeable effect on the thickness of the films.

STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION

XRD Analysis

The x-ray diffraction (XRD) patterns of the ZnO thin films deposited on fluorine-doped tin oxide (FTO) from the different precursor solutions are presented in Fig. 2. The associated spectrums reveal hexagonal wurtzite structure, in agreement with the data in JCPDS card no. 36-1451. Note that all the patterns show similar peaks at 2θ values of around 31.85°, 34.47°, 36.33°, 47.56°, 56.60°, 62.85°, and 67.9° corresponding to (100), (002), (101), (102), (110), (103), and (112) planes, with slight differences in position for each film that can probably be assigned to slight differences in the size of the lattice parameters a and c . Other peaks labeled with an asterisk (*) and located at $2\theta = 33.89^\circ$, 37.95° , 42.63° , 51.78° , and 61.87° result from diffraction from (101), (200), (210), (211), and (310) planes of the tetragonal phase of fluorine-doped tin oxide (FTO), the major constituent of the substrate, in agreement with the data in JCPDS card no. 41-1445.

The observed variation in the intensity of the peaks for the different films can be attributed to preferential orientation. Indeed, the peaks located at $2\theta = 34.50^\circ$ and 34.48° , corresponding to the (002) planes of the films obtained from zinc nitrate and from zinc acetate, respectively, exhibit greater intensities than the other peaks. Other intense peaks observed at $2\theta = 36.30^\circ$ and 36.34°

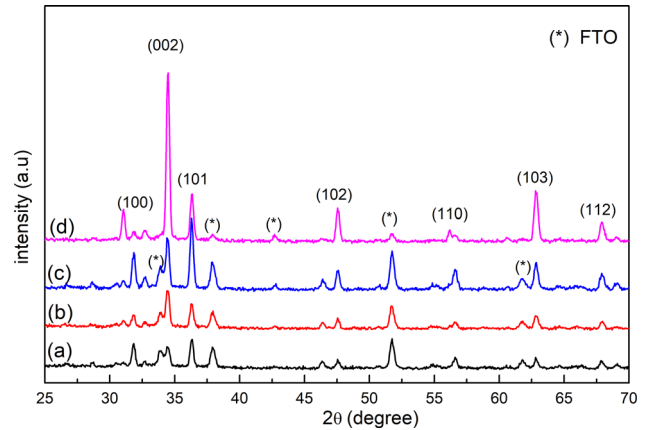


Fig. 2. XRD patterns of ZnO films deposited by cyclic voltammetry from different precursor solutions: (a) equimolar solution of 0.025 M Zn(NO₃)₂ and 0.025 M ZnCl₂, (b) 0.05 M Zn(NO₃)₂, (c) 0.05 M ZnCl₂, and (d) 0.05 M Zn(C₂H₃O₂)₂.

correspond to the (101) axis of the ZnO films obtained from zinc chloride solution and from the equimolar solution of zinc chloride and zinc nitrate, respectively. To verify the preferential orientation, the texture coefficient, $TC_{(hkl)}$, which represents the texture of a particular plane, was calculated using the formula

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{(hkl)}^0}{1/n \left(\sum_{i=0}^n I_{(hkl)}/I_{(hkl)}^0 \right)}, \quad (7)$$

where n is the number of diffraction peaks, $I_{(hkl)}$ is the intensity measured for (hkl) , and $I_{(hkl)}^0$ is the reference intensity according to JCPDS card no. 036-1451. These calculations were carried out for the (101) plane of the ZnO films obtained from the zinc chloride and equimolar solutions, but for the (002) plane of the ZnO films obtained from the zinc nitrate and from the zinc acetate solutions. The corresponding $TC_{(hkl)}$ values are listed in Table II.

A $TC_{(hkl)}$ value ≤ 1 corresponds to a thin film with randomly oriented crystallites, while higher values indicate an abundance of crystallites oriented along the (hkl) direction. Therefore, the texture coefficients of the ZnO films obtained from the zinc nitrate and from the zinc acetate precursor solutions (2.19 and 4.87, respectively) clearly indicate preferential growth on the (002) plane along the c -axis perpendicular to the substrate, in agreement with the results of Ait Ahmed et al.³¹ and Baka et al.,⁴⁰ who also deposited ZnO layers from zinc nitrate by cyclic voltammetry. Bacaksiz et al.,⁴¹ who

Table II. Texture coefficients of ZnO films deposited from different solutions

ZnO precursor	Zn(NO ₃) ₂ + ZnCl ₂	Zn(NO ₃) ₂	ZnCl ₂	Zn(CH ₃ COO) ₂
TC _(hkl)	0.88	2.19	0.91	4.87

used the spray pyrolysis technique, achieved the same result for ZnO films obtained from zinc nitrate and from zinc acetate with preferential orientation along the (002) axis. The higher value of TC₍₀₀₂₎ means that the ZnO thin films had a higher degree of orientation along *c*-axis. Meanwhile, it can be concluded that the other films deposited from zinc chloride and from the mixture of zinc nitrate and chloride with TC_(hkl) values less than 1 (0.91 and 0.88, respectively) contained randomly oriented crystallites. This lack of preferential growth of ZnO grains on the (002) axis can be explained based on the preferential absorption of Cl⁻ on the polar faces and hindered growth on (002) plane as reported in Refs. ^{42,43}. In contrast, Chettah and Abdi produced ZnO films on FTO from an equimolar solution of zinc nitrate and zinc chloride under the same conditions but in slightly acidic conditions by adding HNO₃, which probably affected the crystalline orientation. ³⁸ Our results differ from those of Lupan et al. ³² and Henni et al., ^{44,45} who prepared ZnO films from zinc nitrate using the chronoamperometry technique. It is thus clear that the choice of the precursor influences the growth of the deposit and thus its preferred orientation even under the same conditions.

On the other hand, according to the results shown in Fig. 2a, the intensities of the peaks were as expected for bulk ZnO powder ⁴⁶ with no preferential orientation.

Another relevant structural parameter, the crystallite size, was evaluated using the Scherrer formula, ⁴⁷

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta}, \quad (8)$$

where *D* is the crystallite size, λ is the wavelength ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.5406 \text{ \AA}$), and β is the full-width at half-maximum (FWHM) intensity of the sample in radians. The FWHM can be affected by stress and defects in the thin film, which affect the x-ray diffraction (XRD) peaks, ⁴⁸ so we used the most intense peaks to estimate the crystallite size. XRD analysis was also used to estimate the lattice parameters *a* and *b*, according to Bragg's law for the hexagonal structure:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{(100)}}, \quad (9)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(002)}}, \quad (10)$$

where λ is the wavelength of the radiation ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.5406 \text{ \AA}$) and θ is the Bragg angle of the (100) and (002) peak for *a* and *c*, respectively. The *c/a* ratio between the lattice constants was calculated. The results of these calculations are presented in Table III. ³²

As seen from these results, the crystallite dimensions were in the nanoscale range. Similar crystallite sizes of around 32 nm to 33 nm were found for the ZnO films obtained from the solutions of zinc nitrate, zinc chloride, and their equimolar mixture, whereas the crystallite size of the film obtained from zinc acetate was slightly larger, i.e., 39.45 nm. There is thus an obvious positive correlation between the film thickness and the crystallite size.

Note that the calculated lattice parameters *a* and *c* were very close to the theoretical values of 3.2498 Å and 5.2066 Å, respectively, for all the films except that prepared from zinc acetate, which presented a slightly larger *a* value of 3.3229 Å compared with the theoretical one. This result is logical considering the 2θ position of the signal corresponding to the (100) plane in comparison with the other films, probably due to lattice expansion under the effect of insertion of acetate molecules at interstitial sites of the crystal. All the *c/a* ratios were close to the theoretical value of 1.6021, confirming the good crystallinity of the ZnO films. ⁴⁹ The relatively low value of this ratio (1.5643) obtained for the film deposited from zinc acetate can be explained by its higher value of *a* in comparison with the other films. This result is similar to previously obtained theoretical results. ³⁹

Scanning Electron Microscopy (SEM)

In order to show the precursor solution effect scanning electron microscopy (SEM) was used to investigate the morphology of the ZnO films. Figure 3 revealed the formation of dense films with small grains of a hexagonal shape uniformly distributed in agreement with the x-ray diffraction (XRD) results and similar to those reported in Ref. 50. The average particle size was estimated using ImageJ software, revealing particle sizes larger than the crystallite size calculated using the Scherrer formula. This suggests that the films elaborated are polycrystalline. ⁸ With growth occurring according specific directions for all films thus obtained morphologies are compatible with those reported in Ref. 51. Although all the films exhibited roughly the same grain size, nevertheless it seems to us that the films obtained from the zinc chloride solution and that obtained from the zinc acetate solution present

Table III. Lattice parameters, c/a ratio, crystallite size, and particle size of ZnO films obtained from (1) equimolar solution of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ and ZnCl_2 , (2) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, (3) ZnCl_2 , and (4) $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$

Sample	a (Å)	c (Å)	c/a	D_{Scherrer} (nm)	D_{SEM} (nm)
$\text{ZnO}^{(1)}$	3.2421	5.1995	1.6037	32.69	371
$\text{ZnO}^{(2)}$	3.2412	5.1948	1.6027	32.52	359
$\text{ZnO}^{(3)}$	3.2419	5.1991	1.6037	32.68	392
$\text{ZnO}^{(4)}$	3.3229	5.1982	1.5643	39.45	340

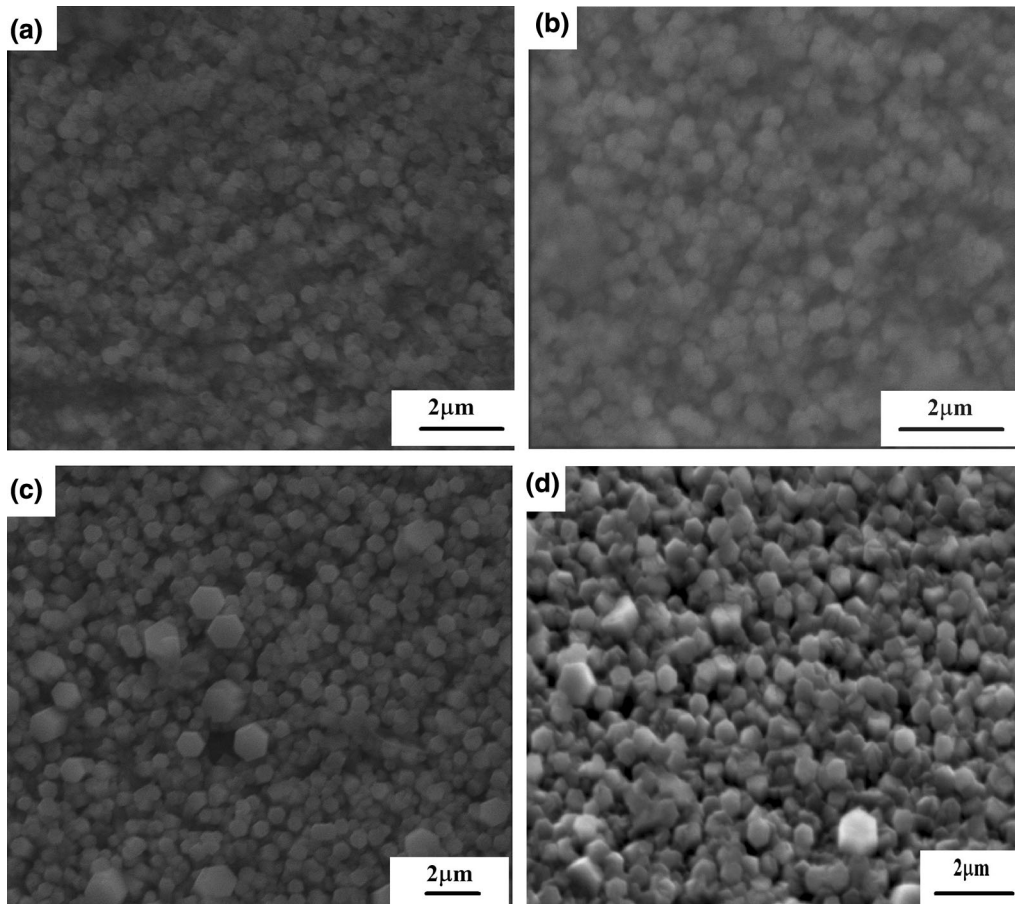


Fig. 3. SEM images of ZnO layers obtained from (a) equimolar solution of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ and ZnCl_2 , (b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, (c) ZnCl_2 , and (d) $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$.

a good distribution of the grains, no pores and more compactness with respect to the two other two films obtained from the nitrate-containing solutions. This is probably due to the abundance of nitrates, which would accelerate the formation of ZnO without giving them time to organize properly.

Atomic Force Microscopy (AFM)

To study the surface morphology and roughness of the ZnO thin films electrodeposited from the different precursor solutions, atomic force microscopy (AFM) was employed over a $25\text{-}\mu\text{m}^2$ area. Three-dimensional views of the ZnO thin films electrodeposited from the different precursor solutions are shown in Fig. 4.

These results clearly confirm the influence of the precursor solution applied in the preparation of the ZnO thin films on their morphological properties. The skewness, kurtosis, and root-mean-square (RMS) values are presented in Table IV. The tabulated values of atomic force microscopy (AFM) data show that the ZnO thin film synthesized using nitrate and the nitrate and chloride mixture exhibited the lowest root-mean-square (RMS) values of 46.885 nm and 40.171 nm, respectively. On the other hand, the films synthesized from chloride and from acetate show a significant root mean square (RMS) values of 87.031 nm and 73.164 nm, respectively. This difference in average roughness can be attributed to the choice of the precursor solution used to deposit the film. From this we

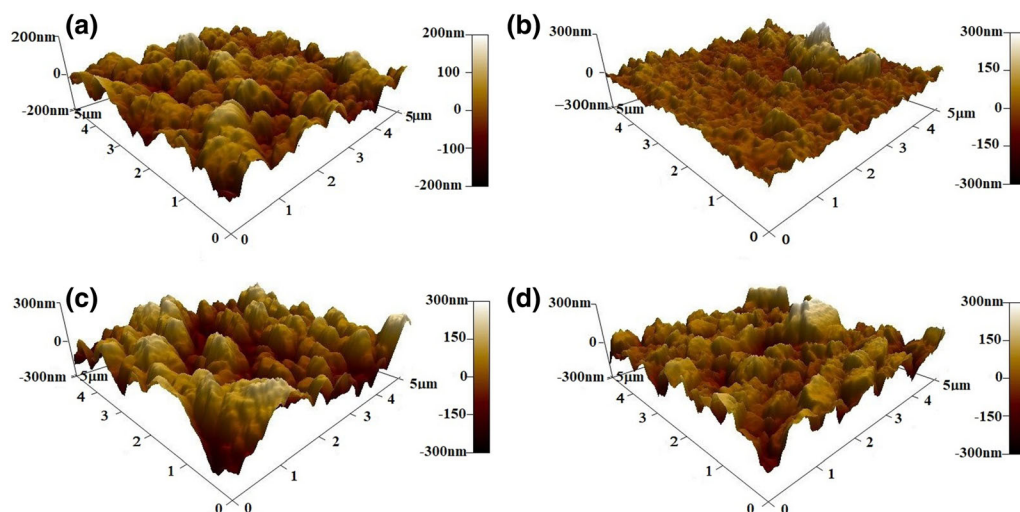


Fig. 4. AFM images of ZnO electrodeposited on FTO from different precursor solutions: (a) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{ZnCl}_2$ (equimolar solution), (b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, (c) ZnCl_2 , and (d) $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$.

Table IV. RMS, skewness, and kurtosis values for ZnO films obtained from different precursor solutions

ZnO precursor	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{ZnCl}_2$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	ZnCl_2	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$
RMS (nm)	40.171	46.885	87.031	73.164
Skew	0.124	1.52	-0.171	-0.112
Kurtosis	0.105	5.99	-0.384	1.44

assume that the presence of nitrates reduces the roughness.

Beside that the values of the skew show that electrodeposited film from nitrate and that deposited from a mixture of nitrate and chloride have positive values 1.52 and 0.124 respectively, which means that films skewed right, instead of the two other films that show negative values which implies that are skewed left, -0.171 and -0.112 for ZnO film obtained from chloride and film obtained from acetate respectively implying a skew to the left. In general, the distribution of the ZnO obtained from nitrate can be considered to be highly skewed, while the distributions for the other films were only moderately skewed.⁵²

From the flattening point of view, it is clear that the electrodeposited film from zinc nitrate, shows a relatively flat shape compared to other films and this is confirmed by the kurtosis values given below, where the values of all films, except the one obtained from nitrate, are between -0.5 and $+1.5$. All these films exhibited thinner and shorter tails compared with a normal distribution. The kurtosis of the distribution of the film electrodeposited from nitrate was higher compared with those of the other films (5.99), indicating longer and larger tails compared with a normal distribution.⁵³ It thus seems evident that growth parameters such as the root-mean-square (RMS), skewness, and kurtosis

depended on the initial precursor solution. In fact, the films obtained from zinc nitrate and from a mixture of nitrate and chloride showed low average roughness compared with the other films, and right asymmetry unlike the other films. Beside this, a relatively flat form of the film obtained from nitrate can be observed.

Photoelectrochemical Characterization

Evaluation of the Photoelectrochemical (PEC) activity of different films was done by photocurrents measurements in a three-electrode cell with Ag/(AgCl/KCl_{sat}) as the reference electrode, Pt wire as the counterelectrode, and each elaborated film as the working electrode. The electrolyte was 0.1 M Na₂SO₄ solution. A VL-6.L lamp with a filter and a power of 6 W was used as the light source. Linear sweep voltammograms (LSVs) were measured between -1 V and 1 V to examine the relation between the photocurrent density and the bias voltage (Fig. 5). In fact, all the films showed almost null photocurrent at negative potentials, but a very clear response at positive potentials with a proportional increase of the photocurrent with the potential,⁵⁴ confirming the *n*-type semiconducting nature of the deposited films.³⁸ It was also found that the film obtained from zinc acetate exhibited a greater photocurrent density compared with the other films.

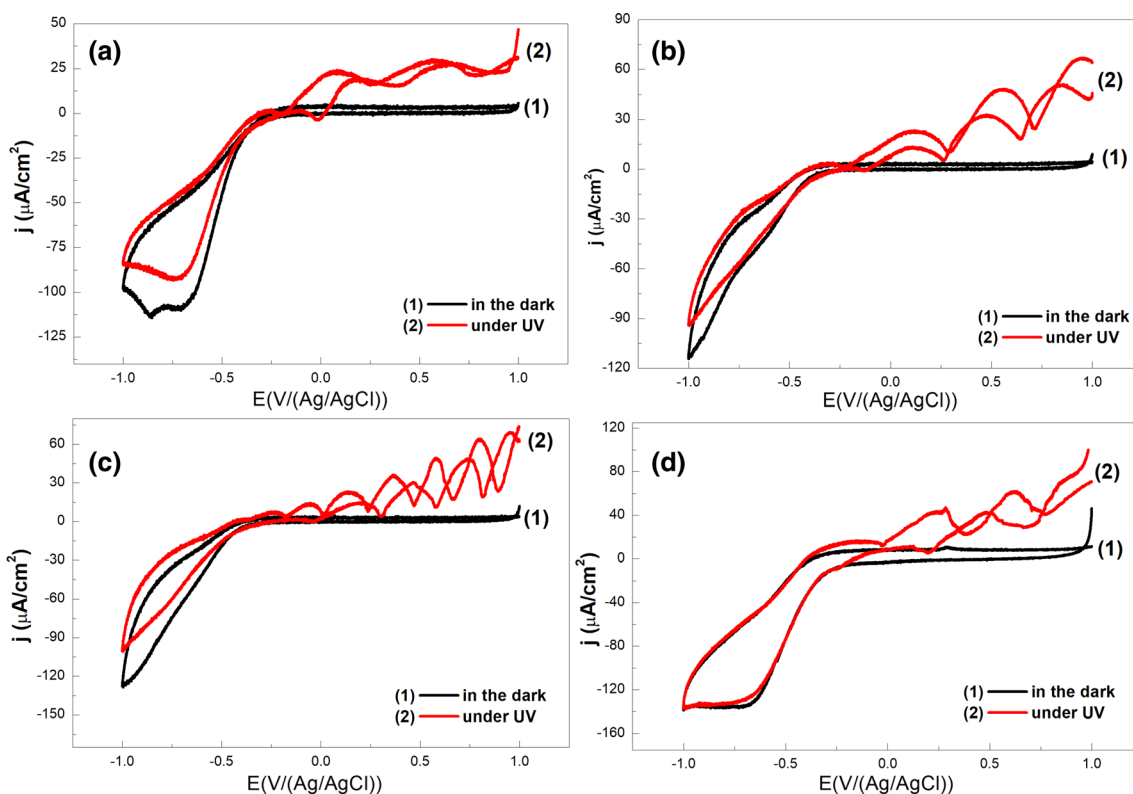


Fig. 5. Photoelectrochemical behavior in K_2SO_4 (0.1 M) of ZnO films prepared from different precursor solutions: (a) $Zn(NO_3)_2 + ZnCl_2$ (equimolar solution), (b) $Zn(NO_3)_2$, (c) $ZnCl_2$, and (d) $Zn(C_2H_3O_2)_2$.

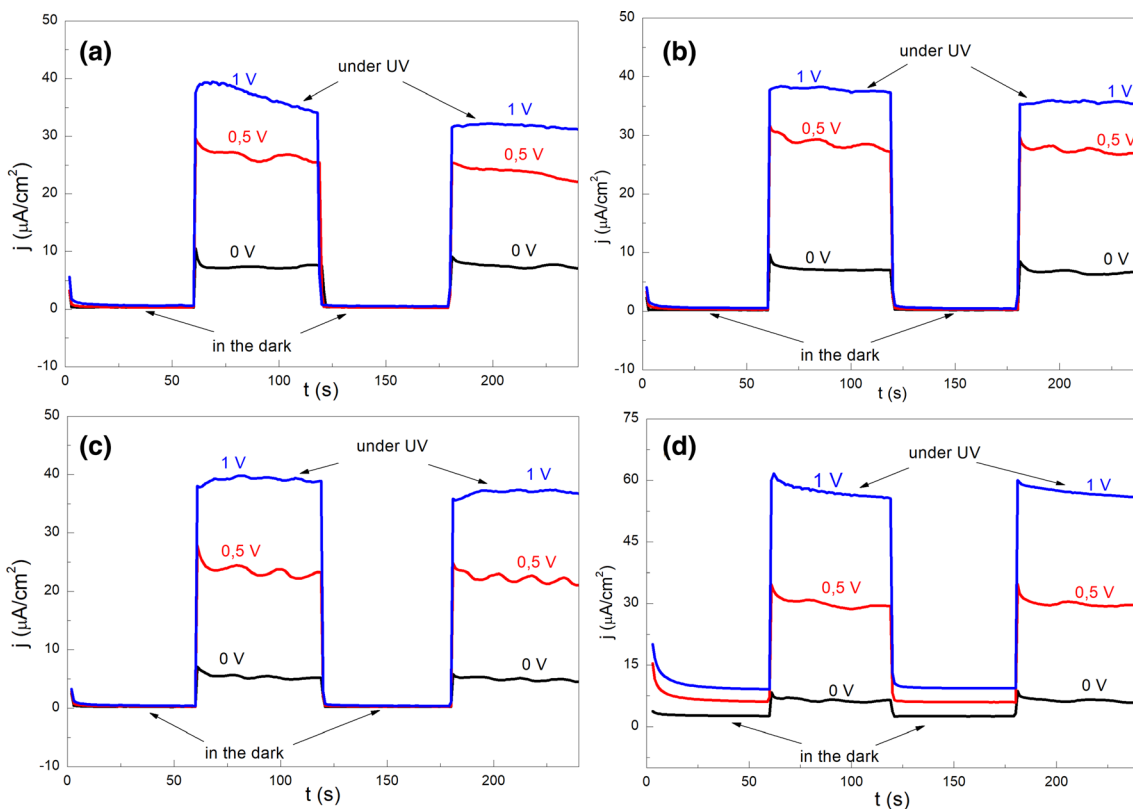


Fig. 6. Response under different potentials in K_2SO_4 (0.1 M) in the dark and under UV light of ZnO films prepared from different precursors: (a) $Zn(NO_3)_2 + ZnCl_2$, (b) $Zn(NO_3)_2$, (c) $ZnCl_2$, and (d) $Zn(C_2H_3O_2)_2$.

Under intermittent illumination by a monochromatic UV lamp in a solution of K_2SO_4 0.1 M under the control of the potentiostat–galvanostat in a three-electrode cell, the behavior of each ZnO film was studied in the presence and absence of UV light at different anodic potentials.

The results clearly showed that the current density was almost null for all the films in the absence of UV light (Fig. 6), and as soon as we illuminate our films by UV light the current density marks an important spring and takes a distance of zero in the anodic side, implying an n -type semiconductor behavior. Such generation of a current can be explained by charge accumulation at the interface of the electrode favored by injection of minority photocarriers (h^{+*}) as described in Refs. 27,38.

The application of a potential of 0 V generated a weak photocurrent below 10 μA for all the films, but when applying 0.5 V, a remarkable increase of the photocurrent up to 25 μA was observed for the film obtained from zinc chloride, and around 30 μA for the other films. The generated photocurrent increased again with an increase of the applied potential to 1 V, reaching 60 μA for the ZnO film obtained from zinc acetate and exceeding 40 μA for the other films. It is obvious that, the more we increase anodic potentials the more we obtain increased photocurrents values.

CONCLUSIONS

Recurrent cyclic voltammetry, which is an efficient electrochemical method, allowed deposition of ZnO layers on FTO from different zinc precursor solutions. The precursor effect has been evidenced on the crystal structure, preferential orientation, morphology, and photoelectrochemical behavior of all the deposited films. Adherent and uniform zinc oxide films with similar crystalline structure, namely wurtzite, were successfully obtained, however a difference in orientation was observed, according to the plane (002) for the films synthesized from zinc nitrate and from zinc acetate, but random for those deposited from zinc chloride and from an equimolar mixture of zinc chloride and zinc nitrate. SEM imaging revealed the formation of small nanoscale hexagonal crystallites with size on the order of 340 nm to 390 nm, with a better distribution for the films obtained from zinc acetate and from zinc chloride. The average particle size measured by SEM was larger than the crystallite size obtained from x-ray diffraction (XRD) analysis. AFM characterization confirmed the effect of the precursor solution on the roughness, symmetry, and general shape of the elaborated films. Photoelectrochemical measurements clearly revealed the ability of all the films to generate a large photocurrent under UV illumination.

REFERENCES

1. D.C. Look, *Semicond. Sci. Technol.* 20, S55 (2005).
2. T. Das, B.K. Das, K. Parashar, R. Kumar, H.K. Choudhary, A.V. Anupama, B. Sahoo, P.K. Sahoo, and S.K.S. Parashar, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 28, 13587 (2017).
3. N. Kouklin, M. Omari, and A. Gupta, *Nanowires Sci. Technol.* 367 (2010).
4. Z. Fan and J.G. Lu, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5, 1561 (2005).
5. A.L. Dawar and J.C. Joshi, *J. Mater. Sci.* 19, 1 (1984).
6. L. Atourki, K. Bouabid, E. Ihalane, L. Alahyane, H. Kirou, E. El Hamri, A. Ihlal, A. Elfanaoui, and L. Laanab, *Energy Procedia* 50, 376 (2014).
7. C.-T. Lee, *Materials (Basel)*. 3, 2218 (2010).
8. B.K. Das, T. Das, K. Parashar, S.K.S. Parashar, R. Kumar, H.K. Choudhary, V.B. Khopkar, A.V. Anupama, and B. Sahoo, *Mater. Chem. Phys.* 221, 419 (2019).
9. C. Karunakaran, P. Vinayagamorthy, and J. Jayabharathi, *Superlattices Microstruct.* 64, 569 (2013).
10. W. Li, Z. Ge, Z. Liu, J. Yang, J. Qiu, and Z. Jin, Kuei Suan Jen Hsueh Pao, *J. Chin. Ceram. Soc.* 33, 693 (2005).
11. T.W. Kim, K.D. Kwack, H.K. Kim, Y.S. Yoon, J.H. Bahang, and H.L. Park, *Solid State Commun.* 127, 635 (2003).
12. M.A. Martínez, J. Herrero, and M.T.T. Gutiérrez, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 45, 75 (1997).
13. M. Izaki and J. Katayama, *J. Electrochem. Soc.* 147, 210 (2000).
14. X.W. Sun, R.F. Xiao, and H.S. Kwok, *J. Appl. Phys.* 84, 5776 (1998).
15. J. Bruncko, A. Vincze, M. Netrvalová, P. Šutta, M. Michalka, and F. Uherek, *Vacuum* 86, 684 (2012).
16. M. Öztas, M. Bedir, R. Kayali, and F. Aksoy, *Mater. Sci. Eng., B* 131, 94 (2006).
17. Z. Sofiani, B. Derkowska, P. Dalasiński, M. Wojdyła, S. Dabos-Seignon, M.A. Lamrani, L. Dghoughi, W. Bała, M. Addou, and B. Sahraoui, *Opt. Commun.* 267, 433 (2006).
18. T. Hirate, S. Sasaki, W. Li, H. Miyashita, T. Kimpara, and T. Satoh, *Thin Solid Films* 487, 35 (2005).
19. L.N. Mahour, H.K. Choudhary, R. Kumar, A.V. Anupama, and B. Sahoo, *Ceram. Int.* 45, 24625 (2019).
20. S. Choudhury, S. Sain, M.K. Mandal, S.K. Pradhan, and A.K. Meikap, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* 81, 122 (2016).
21. K. Rajeshwar, *Encyclopedia of Electrochemistry* (Berlin: Wiley, 2007), pp. 1–53.
22. S.J. Kim and J. Choi, *Electrochem. Commun.* 10, 175 (2008).
23. X. Lu, R. Zhu, and Y. He, *Surf. Coat. Technol.* 79, 19 (1996).
24. M. Aliofkhaezei and A.S.H. Makhlof, *Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochemical Synthesis Methods, Properties, and Characterization Techniques* (Cham: Springer, 2016).
25. T. Pauporté and D. Lincot, *Electrochim. Acta* 45, 3345 (2000).
26. H. Lu, M. Zhang, and M. Guo, *Appl. Surf. Sci.* 317, 672 (2014).
27. A. Henni, A. Merrouche, L. Telli, A. Azizi, and R. Nechache, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 31, 380 (2015).
28. K.L. Foo, M. Kashif, U. Hashim, and W.W. Liu, *Ceram. Int.* 40, 753 (2014).
29. A. Goux, T. Pauporté, J. Chivot, and D. Lincot, *Electrochim. Acta* 50, 2239 (2005).
30. B. Seipel, A. Nadarajah, B. Wutzke, and R. Könenkamp, *Mater. Lett.* 63, 736 (2009).
31. N. Ait Ahmed, H. Hammache, L. Makhlof, M. Eyraud, S. Sam, A. Keffous, and N. Gabouze, *Vacuum* 120, 100 (2015).
32. O. Lupan, T. Pauporté, L. Chow, B. Viana, F. Pellé, L.K. Ono, B. Roldan Cuenya, and H. Heinrich, *Appl. Surf. Sci.* 256, 1895 (2010).
33. T. Pauporté, E. Jouanno, F. Pellé, B. Viana, and P. Aschehoug, *J. Phys. Chem. C* 113, 10422 (2009).
34. M. Skompska and K. Zarębska, *Electrochim. Acta* 127, 467 (2014).
35. T. Pauporté and D. Lincot, *J. Electroanal. Chem.* 517, 54 (2001).

36. K. Peng, Y. Wu, H. Fang, X. Zhong, Y. Xu, and J. Zhu, *Angew. Chemie Int. Ed.* 44, 2737 (2005).
37. M. Izaki and T. Omi, *J. Electrochem. Soc.* 143, L53 (1996).
38. H. Chettah and D. Abdi, *Thin Solid Films* 537, 119 (2013).
39. R.E. Marotti, D.N. Guerra, C. Bello, G. Machado, and E.A. Dalchiale, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 82, 85 (2004).
40. O. Baka, A. Azizi, S. Velumani, G. Schmerber, and A. Dinia, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 25, 1761 (2014).
41. E. Bacaksiz, M. Parlak, M. Tomakin, A. Özçelik, M. Karakiz, M. Altunbaş, M. Karakiz, and M. Altunbaş, *J. Alloys Compd.* 466, 447 (2008).
42. L. Xu, Y. Guo, Q. Liao, J. Zhang, and D. Xu, *J. Phys. Chem. B* 109, 13519 (2005).
43. R. Schlapak, D. Armitage, N. Saucedo-Zeni, G. Latini, H.J. Gruber, P. Mesquida, Y. Samotskaya, M. Hohage, F. Cacialli, and S. Howorka, *Langmuir* 23, 8916 (2007).
44. A. Henni, A. Merrouche, L. Telli, A. Karar, F.I. Ezema, and H. Haffar, *J. Solid State Electrochem.* 20, 2135 (2016).
45. A. Henni, A. Merrouche, L. Telli, and A. Karar, *J. Electroanal. Chem.* 763, 149 (2016).
46. R. Viswanatha, S. Sapra, B. Satpati, P.V. Satyam, B.N. Dev, and D.D. Sarma, *J. Mater. Chem.* 14, 661 (2004).
47. B.D. Cullity and S.R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed. (Reading: Addison-Wesley, 2001).
48. D. Raoufi and T. Raoufi, *Appl. Surf. Sci.* 255, 5812 (2009).
49. S. Benzitouni, M. Zaabat, J. Ebothe, B. Boudine, and R. Coste, *Chin. J. Phys.* 55, 2458 (2017).
50. A.H. Ismail, A.H. Abdullah, and Y. Sulaiman, *Superlattices Microstruct.* 103, 171 (2017).
51. B. Abderrahmane, D. Abdi, and M. Aicha, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 27, 877 (2014).
52. D.P. Doane and L.E. Seward, *J. Stat. Educ.* 19, 1 (2011).
53. P.H. Westfall, *Am. Stat.* 68, 191 (2014).
54. B.S. Wang, R.Y. Li, Z.Y. Zhang, Xing-Wang, X.L. Wu, G.A. Cheng, and R.T. Zheng, *Catal. Today* 321, 100 (2019).

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Elaboration of Amorphous and Crystalline Titanium Dioxide on FTO: its Characterization and Photocatalytic Effect on Orange Methyl

Rahal Foudil^a and Abdi Djamila^{b,*}

^a *Laboratoire d'énergétique et d'électrochimie du solide. Département de génie des procédés, Faculté de Technologie, U. F.A. Sétif 1, 19000. Algérie*

^b *Laboratoire d'énergétique et d'électrochimie du solide. Département de chimie, Faculté des Sciences, U. F.A. Sétif 1, 19000. Algérie*

Received March 14, 2018; accepted May 10, 2018

Abstract

In this paper, we report on the preparation of an amorphous and nanocrystalline structure of titanium dioxide, by cathodic electrodeposition on fluorine doped tin dioxide (FTO) coated glass, from an aqueous peroxo-titanium complex solution. Structural X-ray analysis shows anatase phase for heated deposits, and an amorphous form for non-heated deposits. Scanning electron microscopy (SEM) allowed investigating the morphological aspect of the deposits which exhibited nano-particulate grain size. AFM results exhibited the different roughness values of both kinds of films. The crystalline deposits have been used as catalysts for the photocatalytic oxidation of methyl orange dye, under an irradiation source (UV lamp of 365 nm). The results revealed that the dye has undergone a slight degradation under UV illumination. Using spectrophotometer measurements, the decolourisation rate was estimated from residual concentration.

Keywords: titanium dioxide; electrodeposition; nanostructures; photocatalytic oxidation, methyl orange dye.

Introduction

Nanostructured semiconductor materials have been the prime focus of scientific research, due to their unusual optical, chemical, photo electrochemical and electronic properties. Since several years, nanocrystalline titanium dioxide (TiO₂) is one of the most investigated oxide materials, due to its important applications in environmental cleanup, hydrophilic coating, gas sensors and dye-sensitized solar cell DSSC [1–3].

It is also used in photocatalytic processes, because, compared to other semiconductors, it is chemical and biologically inert, photocatalytically stable,

* Corresponding author. E-mail address: naimadjam@hotmail.com

relatively easy to produce, able to efficiently catalyze reactions, cheap, and without risks to the environment [4].

Dyes are widely used in many industries. Some of them are non-biodegradable, and have to be eliminated before being released into natural water streams. Studies have proven that most of them are toxic [5-6], and it is difficult to remove them from the water environment, as they are designed to be resistant to physical, chemical and microbial fading [7]. However, as common wastewater treatments are not always effective, one of the new alternative biodegradation treatments consists of TiO₂, which has the photocatalytic ability to cut down organic compounds [8-11]. Colorants degradation in visible light or under artificial illumination using TiO₂ has been earlier reported by Chatterjee and Mahata [12], and by a number of researchers who dealt with heterogeneous dye photocatalytic decomposition [13-16]. Wang investigated MeO photocatalytic degradation with other commercial dyes in TiO₂ suspension, under solar light [17]. In fact, photo catalysis can be determined as a photo induced reaction that is accelerated by the presence of a catalyst (semiconductor), in which reactions are activated by the absorption of an energy photon (equal to or higher than the band-gap energy (E_{bg}) of the catalyst). The absorption leads to a charge separation, due to the promotion of an electron (e⁻) from the semiconductor catalyst's valence band to the conduction band, thus generating a hole (h⁺). In order to favor the photo catalyst reaction, the recombination of the electron and the hole must be prevented as much as possible, leading the transfer of the activated electron to the oxidant, and producing a reduced product.

The research described by this paper included: the preparation of amorphous and crystalline titanium dioxide films on FTO, by electrodeposition, after cathodic deposition optimization; the study of their structural characterization by XRD, and of their morphological aspects by SEM and AFM; and the application and testing of their ability as catalysts under illumination, for methyl orange dye photocatalytic oxidation, under an irradiation source (UV lamp of 365 nm).

Experimental

Materials and instruments

Analytical grade chemicals of titanium salt (TiOSO₄) and peroxide (H₂O₂) were purchased from Sigma-Aldrich; potassium nitrate (KNO₃) and nitric acid (HNO₃) are Biochem products.

Methyl orange (MeO) was obtained from Sigma Chemie GmbH (Germany), and used without further purification. MeO structure is C₁₄H₁₄N₃SO₃Na.

The photo catalyst used in this work was TiO₂ crystalline films obtained after heat-treatment, to give them a better active surface. All deposits were prepared in a small three electrode cell. Optically transparent fluorine-tin-oxide coated glass plates (FTO, 20Ω/square) were used as cathodic substrates with an area of 1.5 cm². A Pt plate (20×10×1 mm) was used as counter electrode and saturated Ag/AgCl as reference electrode. A Voltalab 340 potentiostat was employed. Prior to the film deposition, FTO substrates were sequentially cleaned in acetone, propanol and water, each one for 5 min, and, finally, the substrate was etched in

45% HNO₃, for 2 min. FTO was used as a substrate for many reasons: it behaves as a TCO (transparent conductive oxide), thanks to its conductivity; TiO₂ electrodeposition may be easily done; its high degree of transparency facilitates catalysts' optical absorption measurements and favors the deposits' optical properties investigation and their UV-Vis behavior before and after illumination, and it also permits both front and back-side illumination for the study of photo electrodes. Titanium dioxide films were cathodically electrodeposited from an aqueous peroxy-titanium solution. The deposition bath was mixed in a KNO₃:TiOSO₄:H₂O₂=1:0.2:0.3 ratio, and with an amount of HNO₃, to adjust the pH at 1.4. The bath temperature was maintained at 20 °C. H₂O₂ acts as generator of OH⁻, responsible for the increase in local pH that will react with Ti⁴⁺, to give titanium hydroxide on FTO.

Cathodic electrodeposition was carried out between 0 mV and -1.4 mV (versus saturated Ag/AgCl), which led to the formation of a TiO(OH)₂.xH₂O gel film on FTO. Subsequently, some films were subjected to heat-treatment in air, for 1 hour, at 450 °C, to obtain a crystalline titanium dioxide thin film [18]. The phenomenon of precipitation during TiO₂ electrodeposition is a well-known problem for pH values greater than 2; however, the right precursor concentration and pH adjustment to a lower value, up to 1.4, allowed to avoid the precipitation, and, thus, the deposition only occurred at the surface.

The crystallization behavior of the fresh and heat-treated electrodeposited titanium dioxide films was analyzed at room temperature by X-ray diffraction (XRD), using a PHILIPS X'PERT diffractometer with Cu K α radiation, and a 2 θ scan rate of 0.01°/s. The surface morphological features of the films were observed using a LEO 982 scanning electron microscope (SEM). Images of the films were obtained using atomic force microscopic (AFM), and the scans were made on areas of the films with 1 μ m x 1 μ m.

Absorbance measurements

The absorbances of dye solutions, before and after degradation, were measured at different degradation times, under a UV light irradiation source. Measurements were carried out using a UV-1800 SHIMADZU UV-vis spectrophotometer and a UV-Probe software for the curves' analysis. The percentage of degradation was calculated from the following equation:

$$\text{Degradation \%} = [1 - A_t/A_0] \times 100 \quad (1)$$

where A_t is the absorbance after time (t) and A₀ is the dye initial concentration before degradation.

Results and discussion

Structural and morphological characterization

Fig. 1 (a and b) shows X-ray diffraction (XRD) of titanium dioxide films, as deposited and annealed at 450 °C. Pattern a and b (Fig. 1) show the characteristics peaks of the as-deposited film and of the film heated at 450 °C, for

1 hour, in air. The as-deposited film was found to be amorphous, as indicated by the absence of any diffraction peaks. Such results have been reported by [19-21], and a faint broad peak at about $2\theta = 25$ was observed. The heat-treated film at 450 °C confirms the formation of an anatase structure of TiO_2 ; the sharp peak detected at 25.77 can be attributed to its anatase phase, according to [22-24]. The peaks indexed with an asterisk are related to the FTO substrate; the related JCPDS-file number is (21-1272).

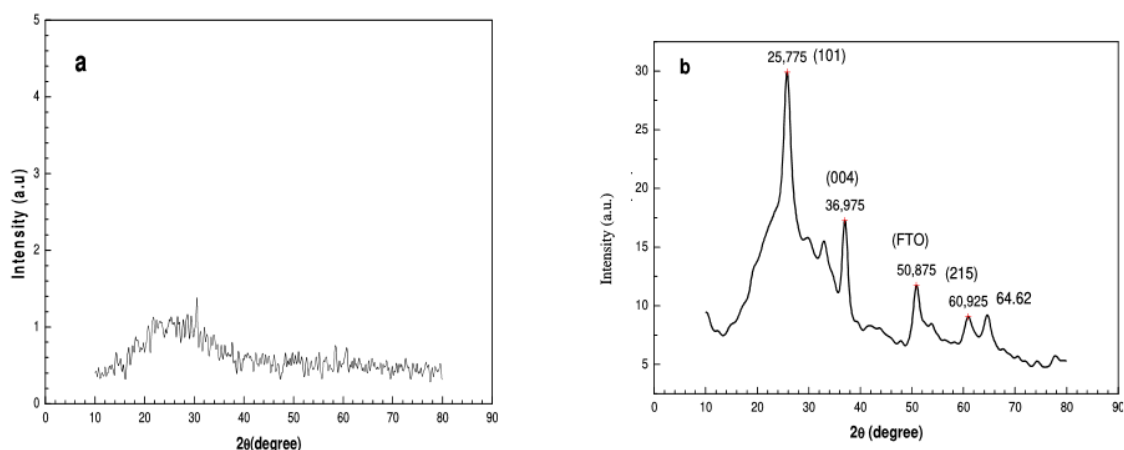


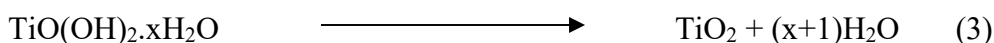
Figure 1. XRD patterns of titanium dioxide films: **a)** as-deposited and **b)** annealed at 450 °C.

The average crystallite sizes of titanium dioxide deposits were estimated from the X-ray line broadening analysis by the Debye-Scherrer's equation:

$$\left(d = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \right) \quad (2)$$

where θ is the Bragg angle, $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ is the wavelength of the X-ray radiation and β is full width at half maximum (FWHM). The calculation based on the peak at $2\theta = 25.775$ gave a value of 4.9 nm, which shows the nanoscale range of the grains.

Fig. 2 shows scanning electron microscopy (SEM) images of as-deposited (Fig 2a) and heat-treated films, at 450 °C, for 1 hour (Fig. 2b). It exhibits distinguished spherical morphology, and confirms the formation of nano particulate and nanoporous films. The as-deposited film is quite homogenous, clearly indicating that the particles are roughly spherical, and it shows areas richer in crystallites. Some cracks were observed on the heat-treated titanium dioxide, which was attributed to the film dehydration when subjected to heat-treatment, accordingly to the reaction:



They are similar to those produced by [25-29].

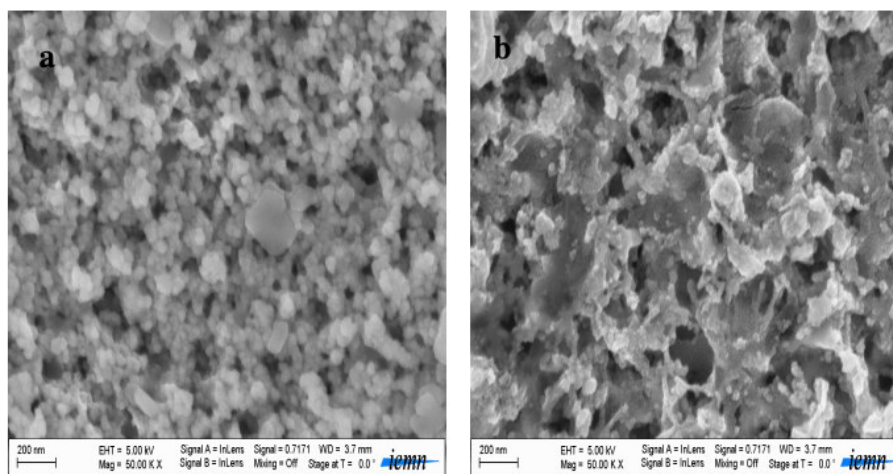


Figure 2. SEM micrographs of titanium dioxide films **a)** as-deposited and **b)** heat-treated at 450 °C, for 1 hour.

AFM technique was used to investigate surface morphology and topographic relief of our deposits. Figs. 3a and b show the AFM top-view of two-dimensional thin surface plots TiO₂ films, as-deposited and annealed, at 450 °C, for 1 hour, respectively. The surface morphology and roughness of the two films show the main differences between both deposits. Careful examinations of the images show that the heat-treatment at 450 °C produced changes in the surface topography. The AFM image of the as-deposited titanium dioxide (Fig. 3a) indicates the formation of a rough surface, and the mean square roughness value is 8.81 nm. The appearance of the annealed film AFM image (Fig. 3b) seems to be quite similar to the as-deposited film, and the mean square roughness value decreased (6.79 nm), which was probably due to the formation of particles aggregates by heat-treatment. Such observations agree with our SEM pictures and XRD calculation peak size, and they are in accordance with previous studies [30-31].

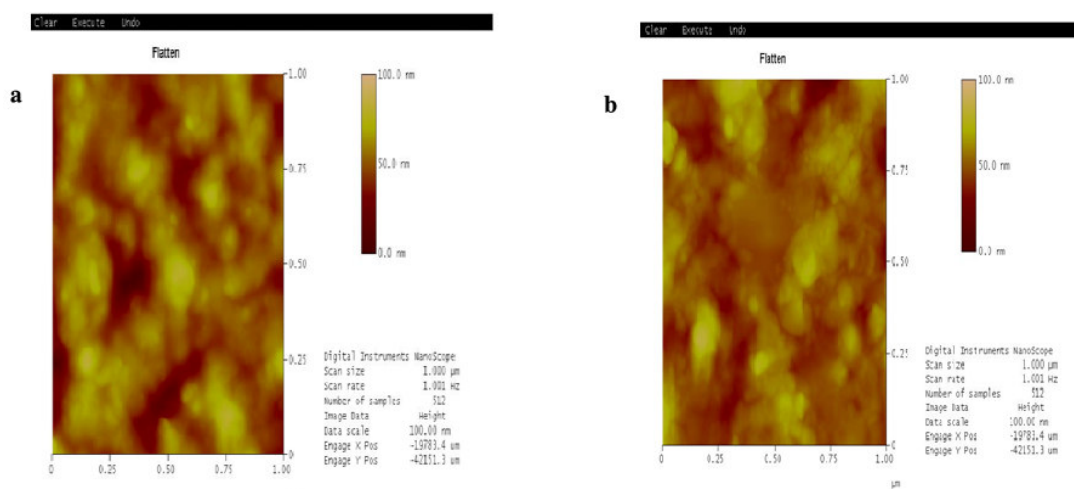


Figure 3. AFM images of two-dimensional relief of titanium dioxide films: **a)** as-deposited and **b)** heat treated at 450 °C, for 1 hour.

Electrochemical characterization

The electrochemical characterization of the titanium dioxide thin films on as-deposited (crystalline) and sintered FTO, at 450 °C, for one hour, in the air (amorphous), was carried out by a fast scan rate (100 mV/s) cyclic voltamperometry experiment, in order to establish the electrode active surface area of the titanium dioxide electrode in a 0.1 M K₂SO₄ solution Fig. 4 (a and b).

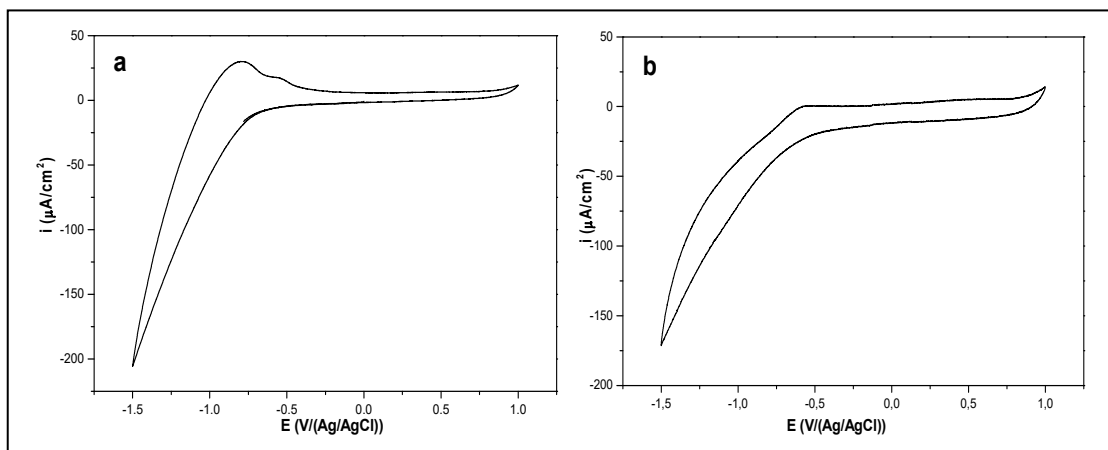


Figure 4. Cyclic voltamperograms of titanium dioxide films deposited on FTO, in a 0.1 M K₂SO₄ solution, at 100 mV/s and pH= 6.7: **a)** as-deposited film and **b)** heated film at 450 °C.

The cyclic voltamperograms present no significant currents at positive potentials, ca. -0.2 V versus Ag/AgCl, as expected for an n-type semiconductor [27]. At potentials more negative than ca. -0.2 V versus Ag/AgCl, a cathodic peak and an ill-defined anodic hump or peak were observed; the former corresponding to the reduction of Ti(4) species at the surface in contact with the electrolyte to Ti(3), and the latter to the re-oxidation process obtained during the positive potential surface scan of Ti(3) species, giving rise to a couple of conjugated cathodic and anodic peaks, characterized by an irreversible system [32-33].

We also can observe that the as-deposited titanium film produced higher current values than those from the heated deposit, in the potential range from -0.5 to -1.5. The current of the as-deposited film is approximately 15 times higher than that corresponding to the heated film, which must be attributed to the high conductivity of the OH⁻ of the as-deposited TiO(OH)₂ film, on one hand, and to the decrease in the active surface site of the heated thin film, on the other. In the studied potential range, the hydrogen adsorption-desorption process also takes place [34-36].

Catalyst tests

Besides its use as acid-base indicator (changing color from red to yellow, in the pH range from 3.1 to 4.4), methyl orange is also used in textiles, food stuffs, pulp, and paper and leather industry. Methyl orange measurements obtained in function of mass concentration, using a spectrophotometer, are presented in Fig. 5. MO solutions varied in concentrations from 1 to 40 mg/L (1, 5, 10, 25 and 40 mg/L); they were prepared by dissolving MO powders in ultra-pure water. A

maximum of absorbance was obtained at $\lambda = 470$ nm, which increased with MO concentrations, presented in Figs. 5a to 5e. We can also observe a secondary absorbance peak at 290 nm, which is less intense than the other [37].

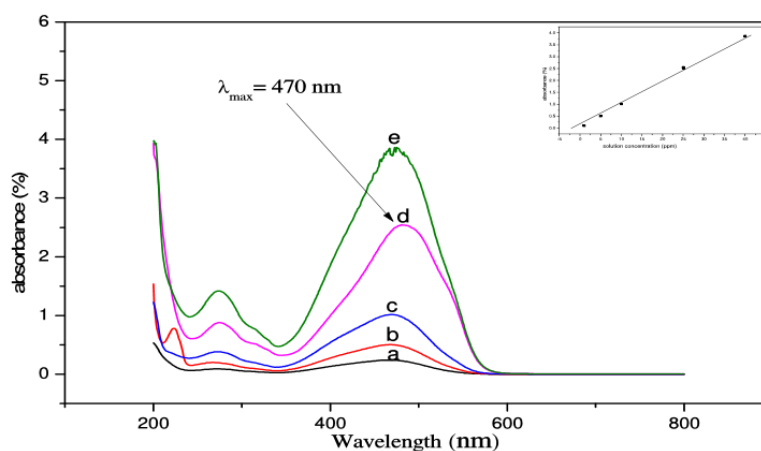


Figure 5. Absorbance spectra of: **a)** 1, **b)** 5, **c)** 10, **d)** 25 and **e)** 40 mg/L methyl orange solutions; inset, dependence of absorbance on the methyl orange solution concentration.

In order to follow the dye degradation rate under irradiation, we have carried out a series of absorbance measurements of methyl orange solutions (MO) with 10 ppm, under a UV lamp of 365 nm, for a period which varied from 2 h, at ambient temperature (about 25 °C), to 6 h, without stirring, on a TiO₂ surface film. The following results were obtained as a function of the solutions' mass concentration (Figs. 6 a, b, c and d). For better visualization values, results are gathered in Table 1.

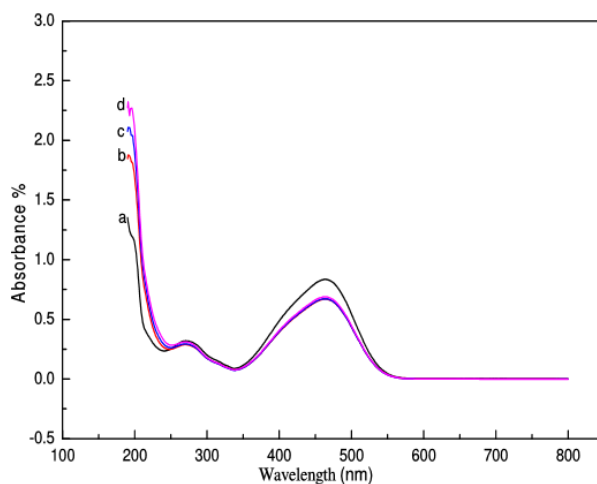


Figure 6. Methyl orange degradation rates at 10 mg/L, under irradiation of a UV lamp with 365 nm, from 0 h to 6 h: **a)** 0 h, **b)** 2 h, **c)** 4 h and **d)** 6 h.

One can notice the decrease in the absorbance after 2 h; then, a quasi-stability for 4 h and 6 h. The decrease in absorbance intensities reveals the continuous dye degradation under increasing irradiation time. We also remark the increase in the absorbance intensity, in a regular way, with time, which leads us to say that one

or more compounds were formed after MO degradation. In our case, we only have reached a partial degradation, as the whole absorption peak did not totally disappear. Maybe this is due to the small active area of our used photo catalyst. It is worth mentioning that, in all works, TiO_2 has been used as a nano particulate powder, which possesses a high active adsorption surface. Nevertheless, these tests proved that photocatalytic degradation is an efficient way of dye removal from wastewaters, even with thin films, as also reported by [38].

Table 1. Variation of MO absorbance with immersion time, under irradiation, in TiO_2 presence.

MO 10 mg/L Irradiation time	Wavelength nm	Absorbance	%
00 mn	463.5	0.834	
120 mn	463.5	0.669	19.7
240 mn	463.5	0.672	19.4
360 mn	463.5	0.689	17.3

To better show TiO_2 photo activity, we present, in Fig. 7, absorbances of several solutions comparatively measured. The first and the second are related to the 10 MO ppm solution; however, the second one underwent a series of cyclic voltamperograms (100 cycles), on non-irradiated carbon graphite, and the third one on a TiO_2/FTO film obtained under darkness, during 30 min. One could observe here a small decrease in the absorbance value obtained with carbon graphite and TiO_2 ; nevertheless, these differences are not well marked; they highlight the fact that, even in the absence of irradiation, our TiO_2 film presents a catalyzing effect, in spite of its low thickness, and of the small exposed active surface area.

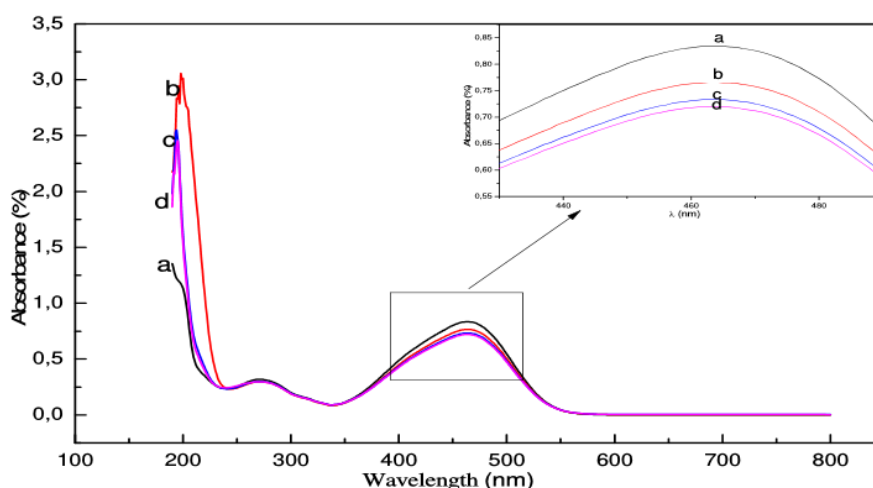


Figure 7. Absorbance spectra of : **a)** MO 10 ppm, **b)** after 100 cycle voltammetry on a graphite electrode under the dark, **c)** under the dark, for 30 min, on a TiO_2/FTO film and **d)** after 100 cycles.

Conclusion

The electrodeposition route has been used to prepare nano-sized titanium dioxide on FTO, from a peroxo-titanium solution. The X-ray diffraction (XRD) shows that the as-deposited film was amorphous, and that the heat-treated film presented a crystalline anatase structure. The scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) showed the homogeneity and little roughness of the films. The electrochemical behavior of such films shows the characteristic irreversible system, and more electric activity of the as-deposited titanium (non-heated) films, which can be attributed to their high OH conductivity. The tests of such films as photo catalysts gave good results by Spectro photochemical measurements; we have observed partial dye degradation on the TiO₂ photocatalyst surface under illumination, and little decomposition also under the dark. The absorbance intensity decreased more in TiO₂ presence than in that of carbon graphite. Such tests prove the value of electrodeposited TiO₂ as a photo catalyst for dyes degradation.

Acknowledgment

The authors are indebted to the University of Setif 1 (UFAS), who provided financial support for the conduct of this research.

References

1. Carp O, Huisman CL, Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog Solid State Chem.* 2004;32:33.
2. Grätzel M. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorg Chem.* 2005;44:6841.
3. Longo C, De Paoli M-A. Dye-sensitized solar cells: a successful combination of materials. *J Braz Chem Soc.* 2003;14:898.
4. Akpan UG, Hameed BH. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. *J Hazard Mater.* 2009;170:520.
5. Kar A, Smith YR, Subramanian V (Ravi). Improved Photocatalytic Degradation of Textile Dye Using Titanium Dioxide Nanotubes Formed Over Titanium Wires. *Environ Sci Technol.* 2009;43:3260.
6. Mahmoodi NM, Arami M. Degradation and toxicity reduction of textile wastewater using immobilized titania nanophotocatalysis. *J Photochem Photobiol B Biol.* 2009;94:20.
7. Wesenberg D, Kyriakides I, Agathos SN. White-rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents. In: *Biotechnology Advances.* 2003. p 161.
8. Honda H, Ishizaki A, Soma R, et al. Application of photocatalytic reactions caused by TiO₂ film to improve the maintenance factor of lighting systems. *J Illum Eng Soc.* 1998;27:42.
9. Linsebigler AL, Lu G, Yates JT. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem Rev.* 1995;95:735.

10. Stewart G, Fox MA. The effect of dark recovery time on the photoefficiency of heterogeneous photocatalysis by TiO₂ suspended in non-aqueous media. *Res Chem Intermed.* 1995;21:933.
11. Rashed MN, El-Amin AA. *Int J Phys Sci.* 2007;2:73.
12. Chatterjee D, Mahata A. Demineralization of organic pollutants on the dye modified TiO₂ semiconductor particulate system using visible light. *Appl Catal B Environ.* 2001;33:119.
13. Chatterjee D, Dasgupta S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev.* 2005;6:186.
14. Kiriakidou F, Kondarides DI, Verykios XE. The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes. *Catal Today.* 1999;54:119.
15. Konstantinou IK, Albanis TA. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Appl Catal B Environ.* 2004;49:1.
16. Gonçalves MST, Oliveira-Campos AMF, Pinto EMMS, et al. Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂. *Chemosphere.* 1999;39:781.
17. Wang G-S, Liao C-H, Wu F-J. Photodegradation of humic acids in the presence of hydrogen peroxide. *Chemosphere.* 2001;42:379.
18. Karuppuchamy S, Jeong JM. Super-hydrophilic amorphous titanium dioxide thin film deposited by cathodic electrodeposition. *Mater Chem Phys.* 2005;93:251.
19. Zhitomirsky I. Cathodic electrosynthesis of titania films and powders. *Nanostructured Mater.* 1997;8:521.
20. Zhitomirsky I, Kohn A, Gal-Or L. Cathodic electrosynthesis of PZT films. *Mater Lett.* 1995;25:223.
21. Ge L, Xu M, Sun M, et al. Fabrication and characterization of nano TiO₂ thin films at low temperature. *Mater Res Bull.* 2006;41:1596.
22. Karn RK, Srivastava ON. On the synthesis of nanostructured TiO₂ anatase phase and the development of the photoelectrochemical solar cell. *Int J Hyd Energy.* 1999;24:27.
23. Saini KK, Sharma SD, Chanderkant, et al. Structural and optical properties of TiO₂ thin films derived by sol-gel dip coating process. *J Non Cryst Solids.* 2007;353:2469.
24. An H-J, Jang S-R, Vittal R, et al. Cationic surfactant promoted reductive electrodeposition of nanocrystalline anatase TiO₂ for application to dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta.* 2005;50:2713.
25. Karuppuchamy S, Iwasaki M, Minoura H. Electrochemical properties of electrosynthesized TiO₂ thin films. *Appl Surf Sci.* 2006;253:2924.
26. Georgieva J, Armyanov S, Valova E, et al. Preparation and photoelectrochemical characterisation of electrosynthesised titanium dioxide deposits on stainless steel substrates. *Electrochim Acta.* 2006;51:2076.
27. Chettah H, Abdi D, Amardjia H, et al. Electrosynthesis of TiO₂ oxide film on ITO substrate and electrochemical comparative study of the oxide with its hydrated gel. *Ionics.* 2009;15:169.

28. Hachisu T, Shi K, Yokoshima T, et al. Preparation of anatase phase titanium dioxide film by non-aqueous electrodeposition. *Electrochem Comm.* 2016;65:5.
29. Miyake M, Takahashi A, Hirato T. Electrodeposition and Anodization of Al-TiO₂ Composite Coatings for Enhanced Photocatalytic Activity. *Int J Electrochem Sci.* 2017;12:2344.
30. Natarajan C, Nogami G. Cathodic Electrodeposition of Nanocrystalline Titanium Dioxide Thin Films. *J Electrochem Soc.* 1996;143:1547.
31. Kontos AI, Kontos AG, Tsoukleris DS, et al. Superhydrophilicity and photocatalytic property of nanocrystalline titania sol-gel films. *Thin Solid Films.* 2007;515:7370.
32. Utomo WB, Donne SW. Electrochemical behaviour of titanium in H₂SO₄-MnSO₄ electrolytes. *Electrochim Acta.* 2006;51:3338.
33. Hayden BE, Malevich DV, Pletcher D. Electrode coatings from sprayed titanium dioxide nanoparticles - Behaviour in NaOH solutions. *Electrochem commun.* 2001;3:390.
34. Karuppuchamy S, Iwasaki M, Minoura H. Electrochemical properties of electrosynthesized TiO₂ thin films. *Appl Surf Sci.* 2006;253:2924.
35. Georgieva J, Arnyanov S, Valova E, et al. Photoelectrochemical behaviour of electrodeposited tungsten trioxide and electrosynthesised titanium dioxide single component and bilayer coatings on stainless steel substrates. *J Electroanal Chem.* 2005;585:35.
36. Zhang J, Yang C, Chang G, et al. Voltammetric behavior of TiO₂ films on graphite electrodes prepared by liquid phase deposition. *Mater Chem Phys.* 2004;88:398.
37. Meng F. Photocatalytic degradation of methyl orange by nano-TiO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Chinese Opt Lett.* 2009;7:956.
38. Du Y-B, Zhang L, Ruan M, et al. Template-free synthesis of three-dimensional porous CdS/TiO₂ with high stability and excellent visible photocatalytic activity. *Mater Chem Phys.* 2018;212:69. .



Improvement of ZnO nanorods photoelectrochemical, optical, structural and morphological characterizations by cerium ions doping



Berchi Abderrahmane*, Abdi Djamila, Nacer Chaabia, Rahal Fodil

Laboratoire d'énergétique et d'électrochimie du solide, Département de génie des procédés, Faculté de Technologie, U. F. A. Sétif 1, Sétif, 19000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 October 2019

Received in revised form

19 February 2020

Accepted 23 February 2020

Available online 27 February 2020

Keywords:

ZnO nanorods

Electrodeposition

Cerium ions

Cyclic voltammetry

Photoanodic currents

ABSTRACT

Photoanodic electrodes of ZnO nanorods pure and doped with cerium ions were successfully elaborated on fluorine tin oxide (FTO) via electrochemical process using a recurrent cyclic voltamperometry technique from a mixed aqueous solution of potassium chloride and potassium nitrate at 70 °C. XRD analysis of both deposits reveals a hexagonal structure type Wurtzite with a preferential orientation along (002) plane corresponding to the *c* axis. Scanning electron microscopy observations confirm the hexagonal form of the nanorods ZnO structure morphology of all films. The optical properties for undoped and doped ZnO shows the reduction of the band gap energy from 3.4 eV down to 2.81 eV for 8% doped sample. Photoelectrochemical study indicates that both kinds of films had n-type electrical conductivity and the doping promotes the photoanodic activity of the films as they present higher photoanodic-generated currents value 530 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

During the last two decades Zinc oxide has been considered with great interest, it is presented as a low cost n-type semiconductor with a wide band gap of 3.37 eV, and has interested properties with a hexagonal wurtzite structure. It is used as a piezoelectric material [1], in light emitting diode (LED) [2,3], as thin layers in surface acoustic wave devices [4] and also considered in gas sensor [5,6].

Thanks to its electrical conductivity and interesting optical properties with a high transparency, ZnO thin films have been used in solar cells and anti reflecting coating as window layers [7]. It is also applied as an electron transport layer in perovskite solar cells [8]. Although we find its application in the hetero-junction structure as ZnO/Cu₂O which contributes to improving the conversion efficiency in solar cell [9]. A high-quality microhole array of roughened ZnO improved the output power of LEDs as shown in the work of [10]. It is used as a photodetector based inorganic perovskite such as CsPbBr₃:ZnO [11] and could be used to accurately track and detect cells in the biomedical field [12].

The elaboration of ZnO thin films have been achieved by several techniques such as laser ablation [13], physical vapor deposition,

sputtering [14], chemical vapor deposition [15], sol-gel [16], spray pyrolysis [17] and electrodeposition [17,18]. This last technique offer simplicity, non toxicity, a low-temperature of preparation below 100 °C, and facilitates the control of morphology. It also allows using a different form of substrates and determining film thickness. The morphology of the grown oxide varied much in grains size and shape from single nanobelts, nanowires [19], nanoflowers [20] and nanorods [21]. Even though cyclic voltamperometry is useful for analytical purposes and most works on electrochemical deposition focused on the chronoamperometry technique for ZnO films elaboration, when using it with applying recurrent cycles, it permits to obtain good and adherent films as those that are obtained by the chronoamperometric method which is a good reason that justified our choice for this technique. Noticed that several reported works on electrodeposition were done using the nitrate ions [22–24] or molecular oxygen [25] as precursors for electrodeposition of ZnO.

Among the methods used for controlling the semiconductor properties, such as band gap or electrical conductivity, the introduction of impurity atoms and dopants is primary and largely used. It has been cited that extrinsic donors due to doping atoms are more stable than the intrinsic donors due to the native defects [26].

Generally, insertion of dopants is easier by this technique. Many doping elements for this oxide have been studied among them aluminum and indium [27,28].

In this work, we interest to cerium ions insertion and the effect

* Corresponding author.

E-mail address: abderrahmaneberchi@gmail.com (B. Abderrahmane).

of cerium doping level on the structural, optical, morphological and photoelectrochemical properties of ZnO: Ce films. Our interest resulted to the great lack of information about how cerium affects the physical parameters of the ZnO nanorods. We noticed few works in the literature concerning cerium doping, some of them [29,30] focused on the photocatalytic improvement activity which lies in the presence shielded 4f levels. Other authors [31,32] have also demonstrated the enhancement of photoelectrochemical activity with ZnO cerium doping. We have also reported a comparative study concerning the effect of varying concentration of cerium ions on the growth and properties of electrodeposited undoped and doped zinc oxide nanorods thin films.

2. Experimental details

2.1. Chemicals

For the electrodeposited ZnO nanorods thin films electrolyte was formed by zinc salts, zinc nitrate 0.005 M $Zn(NO_3)_2$ and zinc chloride $ZnCl_2$ (Sigma-Aldrich). Potassium nitrate 0.1 M for KNO_3 as an oxygen precursors, KCl as supported electrolyte and metallic precursors were added to desionized water for solution preparation. The pH value was maintained to 6.2. To attain cerium doping, cerium nitrate (cerium nitrate ($Ce(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$), was added to the solution. The [Ce]/[Zn] ratios used in the starting solution were 2%, 4%, 6%, 8% and 10% atomic percent. [Ce]/[Zn] ratios higher than 10% led to degraded films probably due to a reaction of the solution with excess cerium. No doubt that actual [Ce]/[Zn] ratios in the film are far less than in the solution. The TCO slides were rinsed by distilled water after activating with nitric acid (HNO_3). Electrolytic bath temperature was fixed at 70 °C and no stirring of the solution.

2.2. Materials and methods

The cyclic voltammetry (CV) technique as well as all electrochemical measurements were performed in a Radiometer Analytical system model PGZ 301 potentiostat equipped with VoltMaster 04 software. All experiments have been carried in a conventional three-electrode cell. It was consisting of an Ag/AgCl/KCl_{sat} reference electrode with reported potentials of +199 mV vs normal hydrogen electrode, a platinum grill (Pt) 2 cm² surface as a counter electrode and a working electrode. This later was a conducting glass substrate FTO (fluorine-doped tin oxide) of 1 cm² area and having a sheet resistance of 20 Ω/cm², presenting a transmittance of 80% in the visible range.

UV-vis spectro-meter UV-1800 SHIMADZU has been used to investigate the optical properties with UV-Probe software for the curves analysis. The structural characterizations of the films were recorded with a Philips X'Pert Pro Multipurpose X-ray diffractometer using $CuK\alpha$ radiation $\lambda K\alpha/4.15418$ Å. Field-emission scanning electron microscope (JEOLJSM-7001F) has been choosed for films morphological observations. The photoelectrochemical activity of the obtained films was done in a quartz cell by a potentiostatic technique. UV xenon lamp under 125W power was selected as photosensitization source to illuminate an active area of 1 cm² of ZnO nanorods electrode which generate photoanodic currents.

3. Results and discussion

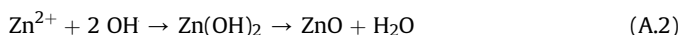
3.1. Electrodeposition procedure

The electrodeposited process for the obtaining undoped ZnO nanorods films were the same as mentioned in a previous work [33], with reccurent cyclic voltamperometry as primary technique. The electrolyte consisted of potassium nitrate and potassium

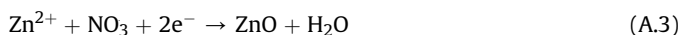
chloride solution with KNO_3 as oxygen precursor. Cathodic sweep scanning was fixed at 50 mV/s as, during 1 h while corresponding number of recurrent cycles was 100. The electrodeposition synthesis of ZnO thin films was performed according to an EC (electrochemical–chemical) mechanism starting via the reduction of nitrate ions which is the electrochemical reaction as reported to:



The formation of $Zn(OH)_2$ was kinetically favored at first by the electrochemically generated hydroxide ions and chemical precipitated Zn^{2+} ions in the solution. And subsequently under the effect of the temperature, the dehydration of the hydroxide $Zn(OH)_2$ occurs and permit to the spontaneous growth of the zinc oxide film ZnO [34] as given in the following reaction.



The general expression of the reaction is



After the optimization of the deposits conditions, we investigate the formation of deposited doped oxide by the Ce^{3+} ions and the study of the influence of doping enhancement as well as on the deposits growth with their structural, morphological changes and their optical characteristics. Mention that the doping among the direct means of improvement of the electrical and optical oxide properties. For the doping we kept the same electrolytic solution and proceed to the addition of Ce^{3+} ions concentrations from 2% up to 10% by hydrated cerium nitrates.

3.2. Structural characterization

XRD studies were carried out on undoped and doped zinc oxide nanorods layers with cerium nitrate in order to determine differences in phase and crystallographic analysis of both deposits. XRD spectra films are shown in Fig. 1a for undoped film, (b), (c), (d), (e), (f) for doped films at different concentrations of cerium ions. All samples present a polycrystalline single phase. The related patterns presents an hexagonal wurtzite structure in agreement with the data obtained from the (ICSD -079-020801). One can remark that both patterns have a similar shape.

In order to give an idea about the occurring differences between both undoped and doped deposits we calculate the texture coefficient TCs (hkl) using peak intensities analysis according to the relation below associated to the texture of a particular plane [35].

$$TC = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{N - 1 \sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}$$

Where: I is the intensity of measured peak, I_0 the ASTM intensity and N the reflection number.

Related results are gathered in Table 1.

Undoped ZnO nanorods and all doped deposits with Ce^{3+} present different TC coefficients values for (002), (101) and (100) planes. Undoped films have a preferential orientation along the (002) direction, similarly all doped samples present the same orientation with an intense peak at $2\theta = 34.24^\circ$, corresponding to the preferential orientation along the (002) plane corresponding to the c-axis orientation but differ in peak intensity (Fig. 1a). In general TC values increase with the enhancement of atomic cerium concentration for the (002) plane, while an arbitrary change in the TC values was observed with other orientation planes. All peaks could be indexed as

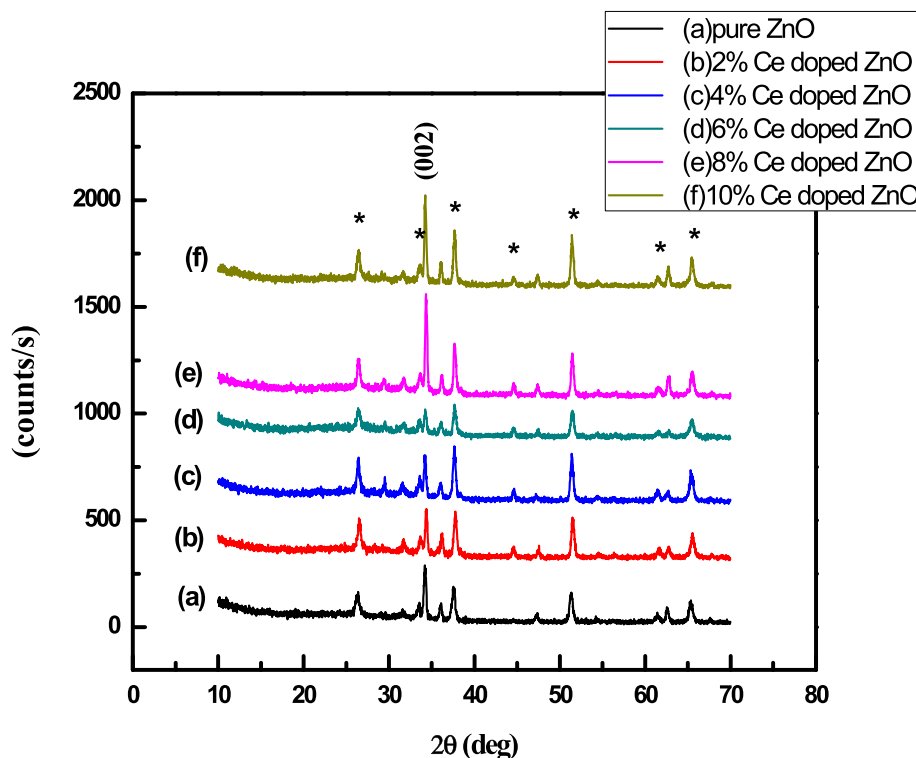


Fig. 1. Comparative XRD obtained patterns of ZnO nanorods: (a) for undoped ZnO deposit, Ce doped 2%, 4%, 6%, 8% and 10%.

Table 1

Crystallographic parameters of the obtained pure and cerium doped ZnO nanorods films.

Hkl	TC			c	crystallite size (002)
	(100)	(002)	(101)		
ZnO pure	0.216	2.427	0.305	5.225	268.92
ZnO doped 2%	0.446	2.511	0.425	5.218	349.62
ZnO doped 4%	0.410	2.787	0.319	5.240	349.48
ZnO doped 6%	0.554	1.980	0.519	5.230	349.61
ZnO doped 8%	0.226	2.904	0.251	5.230	650.55
ZnO doped 10%	0.105	2.415	0.251	5.242	414.05

hexagonal wurtzite phase ZnO. The other diffraction peaks assigned by asterisk located at $2\theta = 26.43^\circ, 33.52^\circ, 37.65^\circ, 51.41^\circ, 61.43^\circ$ and 65.37° are attributed to the tin oxide which is the major component of our substrate. Noticed that no phases corresponding to cerium/cerium oxide or other cerium compounds were detected in the XRD patterns. Compared with undoped ZnO nanorods films, we also noticed a shift of (002) plane to low or high angles when a different Ce^{3+} amount were added. Fig. 1c exhibits the shift of the (002) peak. As one can see the (002) peak of undoped ZnO NRs film was located at 34.24° , therefore a slight shift in the Ce-doped sample with 2% Ce^{3+} (34.36°) and much more marked shifts in the 6% Ce^{3+} sample was observed (34.12°). This lattice expansion is the direct result of doping. Concerning the evolution of lattice parameter a very small change was observed with Ce^{3+} doping.

Grain sizes of each sample are computed using the Scherrer's formula in (002) direction:

$$D = \frac{0.89 \cdot \lambda}{B \cos \theta}$$

Where θ is the Bragg's diffraction angle of (002) plane, B is the broadening of diffraction line at half its maximum intensity and λ the wavelength of X-rays.

In the same table it is remarked that grain sizes are affected and increased from 268 nm for undoped ZNRs to 349 nm for the three atomic concentrations 2%, 4% and 6% and increased up to 650 nm for films 8% doped with cerium ions.

From XRD patterns and the fact that radius of Ce^{+3} ions (0.103 nm) is larger than that of Zn^{+2} (0.074 nm) ions, one can suggest that Ce^{+3} ions would uniformly substitute into the Zn^{+2} sites or interstitial sites in ZnO lattice. Evidently this incorporation of cerium causes the enlargement of lattice parameters and lead to bigger crystallite size. Such conclusion was reported by Xia, Chuanhui and al [36].

3.3. Morphological characterization

Fig. 2 shows micrographies of the thin layers surface of ZnO and ZnO:Ce (ZnO doped with Ce^{3+}). It is noticed that the surface of the substrate for the layer of ZnO un-doped is entirely covered by grains with hexagonal forms distributed in an almost uniform way marking the strong orientation perpendicular to the substrate. These nanostructures are presented in the form of nanorods in other words of full cylinders with hexagonal surfaces.

Their diameter determined by SEM vary between 150 nm and 350 nm, they converge with those measured by XRD. The surface of undoped ZnO layers presents a certain compactness while preserving the hexagonal form with a homogeneous distribution of the nanorods. The doped layers 2%, 4% and 6% exhibit a remarkable porosity as well as a conservation of the hexagonal form with aligned distribution of crystallites until 6% atomic doping. After 8% atomic concentration doping both form and aligned distribution vary showing sharpness on the tops of the formed crystallites. A best covering of the surface substrate with nanospheres forms and with a great compactness can be observed with 8% doped ZnO layers.

These observations are correlated with the results carried out by XRD. Such nanostructures are primarily used in the

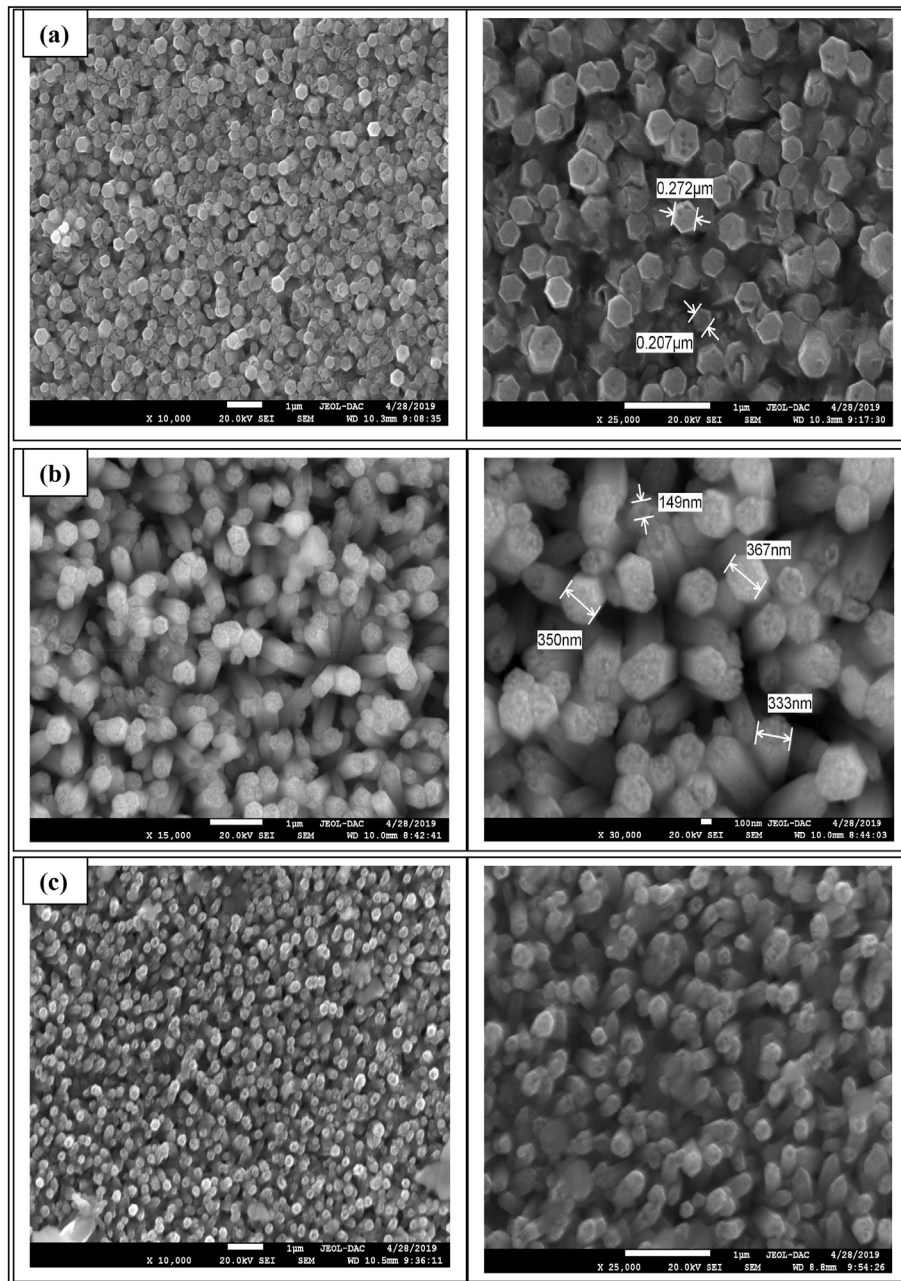


Fig. 2. SEM images of ZnO nanorods: (a) electrodeposited ZnO nanorods pure and Ce doped nanorods: (b) 2%, (c) 4%, (d) 6%, (e) 8%, (F) 10 %.

photoluminescent diodes and the solar cells as a support material what could increase the effective cell surface and to improve its output.

3.4. Optical properties

The widespread use of ZnO in most technological applications is largely due to its interesting optical properties which are mainly focused in the optical transmission and the optical gap. The transparent conducting substrate (FTO) makes it easy for us to investigate the optical properties of our samples. All measurements are obtained at room temperature in the range wavelength

(190 nm–1100 nm). The optical transmission in the UV–visible spectral range constitutes an important characteristic making it possible to evaluate the deposited layers quality.

The transmission curves of pure and doped ZnO layers are illustrated in figure (3). For better transparency it must be maximum in the visible range and near infra-red. As seen the undoped ZnO layer shows a great transparency in the visible range (400 nm–800 nm) with a transmission value around 90%.

The abrupt decrease of the transmission in the ultra-violet region corresponds to a threshold of absorption at 360 nm. Comparatively the doped ZnO:Ce layers were also investigated. All ZnO:Ce layers present a reduction in the optical transmissions in

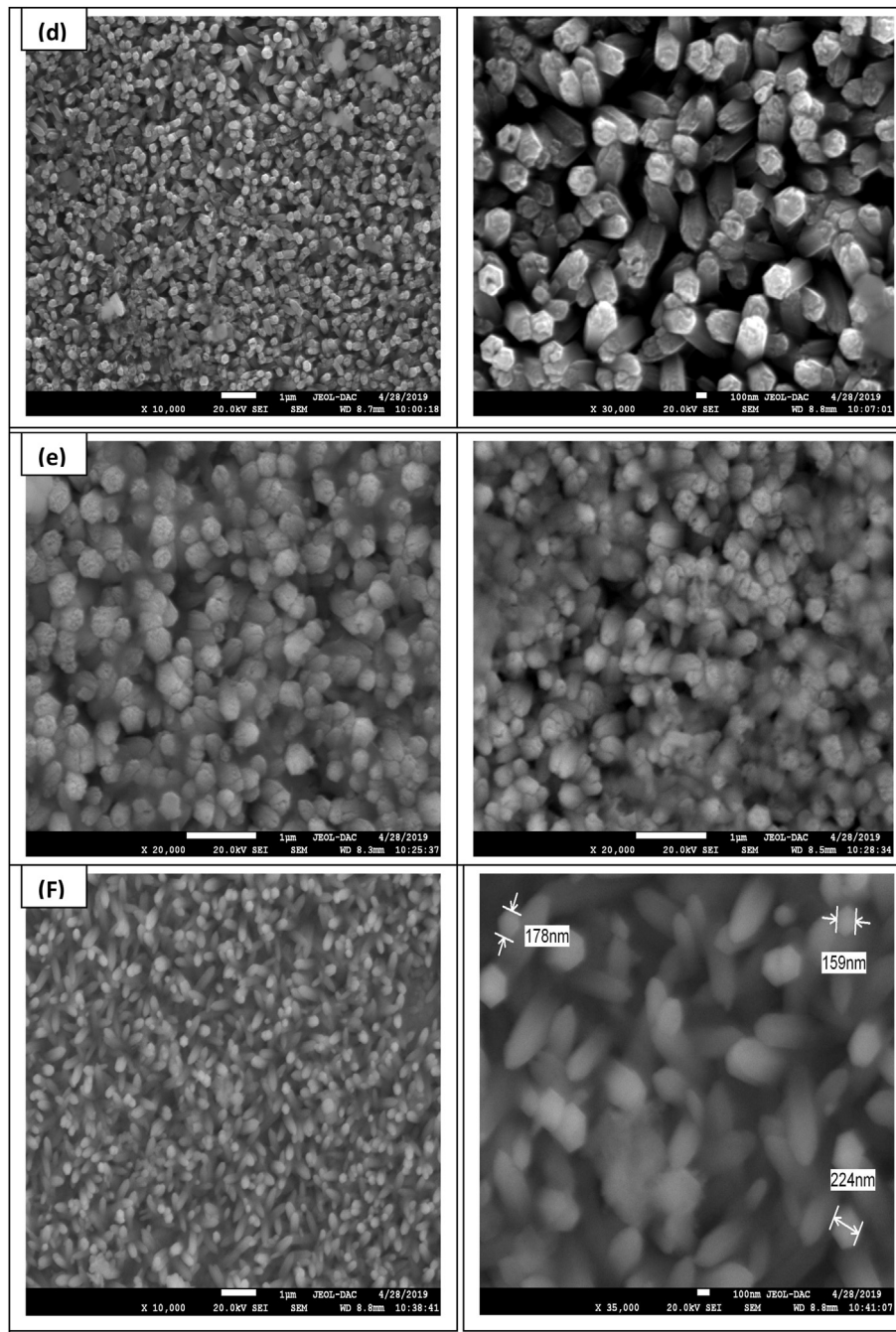


Fig. 2. (continued).

the visible range being located around 20%–60% which are lower than undoped ZnO. This optical transmission reduction can be explained by the morphological aspect observed in the pure and doped films. As obtained by SEM analysis non doped films present higher compacity and homogeneity with lower rugosity compared to doped films. However, lower transmission exhibited by 2%, 6% and 8% is caused by the nonhomogeneity and higher porosity which induced scattering light phenomenon and consequently lower transmission intensity. Meanwhile SEM micrographies of 4% and 10% doped films show lower porosity, lower rugosity and better nanorods distribution compared to the other deposits. With 2%, 6% and 8% concentrations such morphologic aspect is responsible of the observed higher transmission intensity. Same remarks have

been reported by Refs. [37–39] who noticed identical behavior in their AFM micrographies.

It is also noticed that the doped layers with 4% and 10% in Ce^{3+} have the greatest transparency in the visible range around 60%. On the other hand the doped layers 2%, 6% and 8% show lower transmissions rates.

A strong absorption area corresponding to fundamental absorption ($\lambda < 400 \text{ nm}$) is also observed. This absorption is due to the inter band electronic transition. The variation of the transmission in this area is exploited to determining gap values. This later energy (E_g) is deduced from the Tauc formula: $(\alpha h\nu)^2 = \text{Cst}$, by drawing $(\alpha h\nu)^2$ according to $(h\nu)$, then extrapolating the curve $(\alpha h\nu)^2 = 0$. For undoped ZnO the deduced E_g value was approximately 3.4 eV.

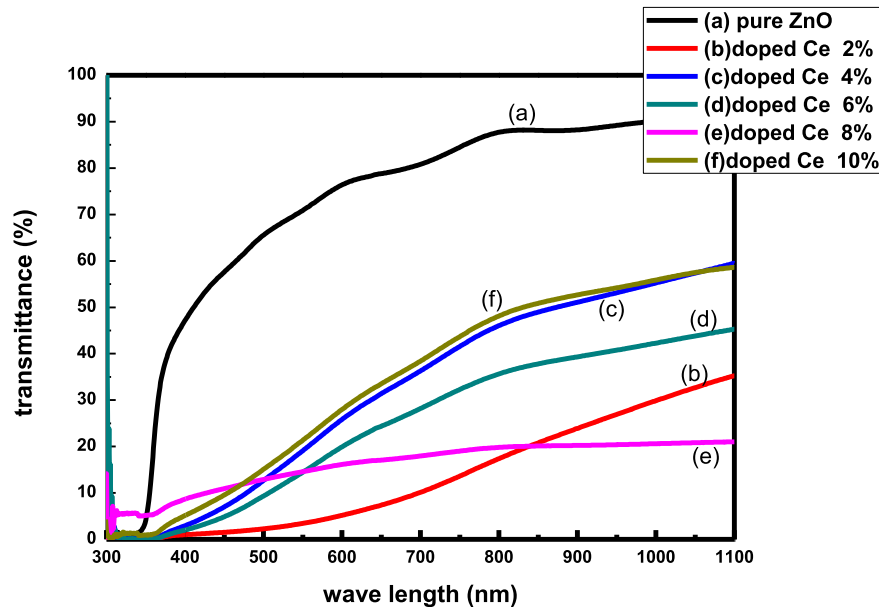


Fig. 3. Optical transmittance of electrodeposited pure ZnO films and cerium doped films.

Fig. (4) represents various energies of the band gap of un-doped and doped films with Ce^{3+} ions for various ratios, determined by the Tauc method.

As remarked, the addition of cerium ions tends to decrease the optical gap energy. The increase of the concentrations doping element seems to cause a slight decrease of the gap values (samples 2%,4%,6% and 8%), related results are gathered in Table 2.

The reduction in the gap with the increase in doping may be caused by the increase in the free electrons concentration and the existence of the electronic defects in the band gap. Transitions to energies of photon lower than that from the gap can be then detected. This is possibly, the result of the occupation of the interstitial sites by the atoms of the doping agent because the latter, represent the principal donors in the ZnO films that explains the widening of the optical gap for the doped layer 10%.

Reduction in the optical gap after doping of 3.42eV (ZnO undoped) down to (2.81) eV (ZnO doped 8% in Ce^{3+}) result from the active transitions implying from the energy levels in Ce^{3+} ions and a

strong interaction exchange between the ZnO itinerants and the defects localized from the doping agent which led to the reduction of the conduction band EC and the valence band EV causing a contracting of the gap energy. Noticed that several authors [40–42] achieved the same results concerning the band gap decrease, which was related according to them to the presence of the defects. It is explained by Ce^{+3} 4f electrons which create a new states near conduction band of ZnO, such states leads to the reduction of the band gap. Otherwise Zheng and al [43] find similar results with N–ZnO doping. Mokhtari and al [44] attributed this band gap reduction to the quantum confinement effect increasing the diameter of the nanorods which led to a decrease in the bandgap value.

3.5. Photoelectrochemical characterization

Chronoamperometry technique has been carried to tests photoelectroactivity of undoped and doped ZnO with Ce^{3+} prepared by a cyclic voltamperometry technique.

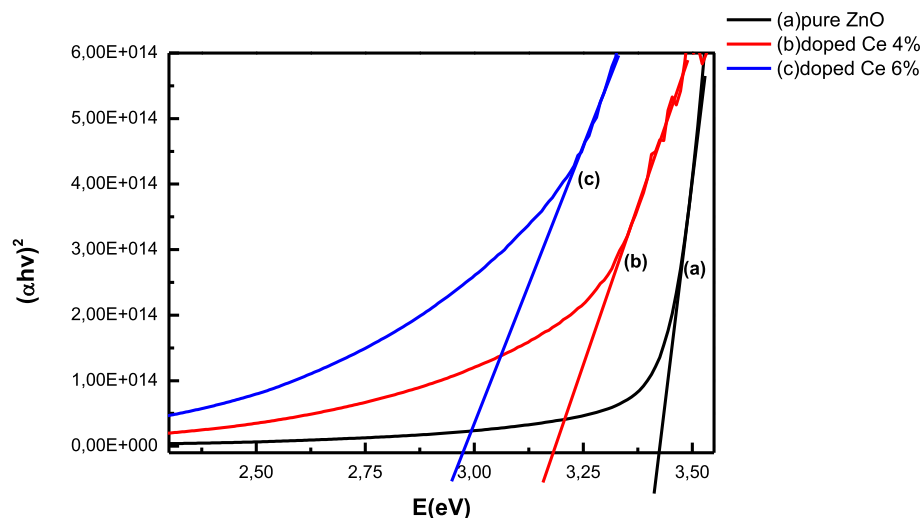
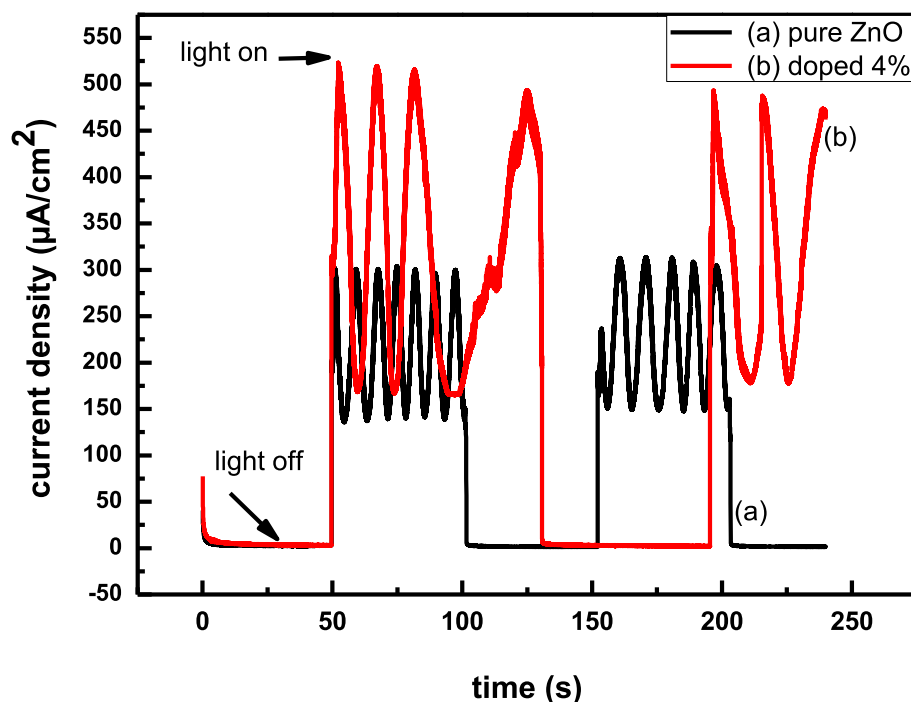


Fig. 4. Band gap measurements for electrodeposited undoped and doped ZnO nanorods with different concentrations of cerium ions.

Table 2

Band gap values of the obtained pure and cerium doped ZnO nanorods films.

	ZnO pure	ZnO doped 2%	ZnO doped 4%	ZnO doped 6%	ZnO doped 8%	ZnO doped 10%
Gap(eV)	3.45	3.21	3.04	2.95	2.81	3.11

**Fig. 5.** Influence of cerium ions (4%) on the photocurrents of electrodeposited.

The working electrode was a zinc oxide films undoped and doped with various concentrations of Ce^{3+} 2% up to 8%. These films were exposed to a source of light with UV lamp (125W) of power, a platinum grid was used as a counter electrode and the reference electrode was Ag/AgCl saturated solution with potassium chloride and a solution of K_2SO_4 as a supported electrolyte.

When we illuminate a semiconductor by photons with a wavelength higher than their gap this gives place to the creation of pairs electron-hole when the absorption radiation takes place. And it is well-known that for n type semiconductor electrode, when the surface is under light exposition the pairs electron - hole created in the oxide depletion area (impoverishment) will be separated by the integrated electric field. The electrons move in the semiconductor, whereas holes move towards the solution, which generates an anodic current. Therefore for a p type semiconductor, electrons and holes generated in the depletion area of the oxide move in the opposite direction. This results in a cathodic current. The negative photocurrent, informs about the type of conduction of a semiconductor. In the other hand the rate of creation pairs electron-hole is directly related to the luminous intensity as well as diffusion rate towards the interior of the matrix and the recombination of these species leads to a stationary state which is broken at the time of the short-circuit.

The measured photocurrents are illustrated in Fig. 5 of undoped and doped zinc oxide films. We can notice that when the illumination is switched off, the current density is near to zero then describing the fundamental thermodynamic state of the electrode.

Under illumination, the curve has an almost undulatory answer with a significant increase of the current. While waiting, we observe a positive photogenerated current which is a characteristic

of n type semiconductor. A photocurrent with a value of $450 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ was obtained for undoped ZnO and $530 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ for ZnO doped 4% of cerium ions. Under darkness the photocurrent decrease rather quickly until the reestablishment of the electrode equilibrium. Improvement of photoelectrochemical currents from $450 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ for indoped films to $530 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ for 4% Ce: ZnO doped films is essentially dû to the enhancement of charge carrier concentration which result from the lower exciton recombination in the doped films as reported by Refs. [42,45], and in the other hand it is probably favored by the structural defects caused by cerium insertion in the interstitial position of ZnO lattice.

4. Conclusion

Undoped and doped Zinc oxide nanorods thin films with cerium ions were electrodeposited via cyclic voltamperometry from a mixed bath with KCl and KNO_3 and $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ as dopant on FTO glass substrate. The Ce^{3+} incorporation is more easily obtained using the electrochemical process. X-ray diffraction confirmed the presence of the ZnO wurtzite structure with a marked preferential orientation along the (002) plane according to c axis for both deposits. No impurity or phases corresponding to other cerium compounds were detected in the XRD pattern beside ZnO. Crystallite sizes of both deposits are nanometric with a small increasing for doped ZnO. SEM results confirmed the hexagonal structure of both films and show the structure porosity for the doped one. Cerium ions addition decreased the band gap energies from 3.4 eV to 2.81 eV for doped ZnONRs. The photoelectrochemical answer of these films exhibited important photoanodic generated currents under illumination which confirms n-type semiconductor.

Credit author statement

Dear editor

By this statement, we confirm that the whole article has been conceptualized by the authors

Berchi abderrahmane make the experimental work and participate in the interpretation of the results and the edition of the article.

Abdi djamila share the interpretation of the results and the writing of the article.

Nacer Chaabia and Rahal Fodil participate in the experimental work and analysis results.

Declaration of competing interest

I certify that our present work has not been submitted in other revue and no conflict exists between the authors.

Funding Acknowledgement

We are grateful to scientific and higher education algerian ministry, Algeria for the financial support of this work, and we will thank DAC-OGR for the experimental help and support, our thanks also for Saleh Hachemi who supplied us some chemical products .

References

- [1] U. Ozgur, Yal. Alikov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morko, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* 98 (4) (2005) 1–98. http://scholarscompass.vcu.edu/egre_pubs/174.
- [2] D.S. Kim, R. Ji, H.J. Fan, F. Bertram, R. Scholz, A. Dadgar, K. Nielsch, A. Krost, J. Christen, U. Gösele, M. Zacharias, Laser-interference lithography tailored for highly symmetrically arranged ZnO nanowire arrays, *Small* 3 (1) (2007) 76–80. <https://doi.org/10.1002/sml.200600307>.
- [3] K.H. Lee, H.S. Lee, K. Lee, T. Ha, J.H. Kim, S. Im, An almost transparent image pixel with a pentacene/ZnO photodiode, a pentacene thin-film transistor, and a 6,13-pentacenequinone phosphor layer, *Adv. Mater.* 23 (10) (2011) 1231–1236. <https://doi.org/10.1002/adma.201003646>.
- [4] Shouu-jinn Chang, Y.K. Su, Y.P. Shei, High quality ZnO thin films on InP substrates prepared by radio frequency magnetron sputtering. II. Surface acoustic wave device fabrication, *J. Vac. Sci. Technol.: Vac., Surf., Films* 13 (2) (1995) 385–388. <https://avs.scitation.org/doi/abs/10.1116/1.579368>.
- [5] C.D. Lokhande, et al., CBD grown ZnO-based gas sensors and dye-sensitized solar cells, *J. Alloys Compd.* 475 (1–2) (2009) 304–311. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.025>.
- [6] Oleg Lupan, Chow Lee, Guangyu Chai, A single ZnO tetrapod-based sensor, *Sensor. Actuator. B Chem.* 141 (2) (2009) 511–517. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.07.011>.
- [7] S.A.K.L. Major, A. Banerjee, K.L. Chopra, Optical and electronic properties of zinc oxide films prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 125 (1–2) (1985) 179–185. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(85\)90411-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(85)90411-0).
- [8] Huaxin Wang, et al., NH₄Cl-Modified ZnO for high-performance CsPbBr₂ perovskite solar cells via low-temperature process, *Solar RRL* 4 (1) (2020) 1900363. <https://doi.org/10.1002/solr.201900363>.
- [9] Zhigang Zang, Efficiency enhancement of ZnO/Cu₂O solar cells with well oriented and micrometer grain sized Cu₂O films, *Appl. Phys. Lett.* 112 (4) (2018), 042106. <https://doi.org/10.1063/1.5017002>.
- [10] Z. Zang, X. Zeng, J. Du, M. Wang, X. Tang, Femtosecond laser direct writing of microholes on roughened ZnO for output power enhancement of InGaN light-emitting diodes, *Opt. Lett.* 41 (15) (2016) 3463–3466. <https://doi.org/10.1364/OL.41.003463>.
- [11] C. Li, C. Han, Y. Zhang, Z. Zang, M. Wang, X. Tang, J. Du, Enhanced photo-response of self-powered perovskite photodetector based on ZnO nanoparticles decorated CsPbBr₃ films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* 172 (2017) 341–346. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.08.014>.
- [12] Zhigang Zang, Xiaosheng Tang, Enhanced fluorescence imaging performance of hydrophobic colloidal ZnO nanoparticles by a facile method, *J. Alloys Compd.* 619 (2015) 98–101. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.072>.
- [13] H. Zeng, W. Cai, Y. Li, J. Hu, P. Liu, Composition/structural evolution and optical properties of ZnO/Zn nanoparticles by laser ablation in liquid media, *J. Phys. Chem. B* 109 (39) (2005) 18260–18266. <https://doi.org/10.1021/jp052258n>.
- [14] P.F. Carcia, et al., Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 82 (7) (2003) 1117–1119. <https://doi.org/10.1063/1.1553997>.
- [15] Pai-Chun Chang, et al., ZnO nanowires synthesized by vapor trapping CVD method, *Chem. Mater.* 16 (24) (2004) 5133–5137. <https://doi.org/10.1021/cm049182c>.
- [16] Zhifeng Liu, et al., Preparation of ZnO porous thin films by sol–gel method using PEG template, *Mater. Lett.* 59 (28) (2005) 3620–3625. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.06.064>.
- [17] Daniel Lincot, Electrodeposition of semiconductors, *Thin Solid Films* 487 (1–2) (2005) 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.01.032>.
- [18] H.W. Liang, et al., Investigation of growth mode in ZnO thin films prepared at different temperature by plasma-molecular beam epitaxy, *J. Cryst. Growth* 278 (1–4) (2005) 305–310. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.01.024>.
- [19] J. Elias, R. Tena-Zaera, C. Lévy-Clément, Electrodeposition of ZnO nanowires with controlled dimensions for photovoltaic applications: role of buffer layer, *Thin Solid Films* 515 (24) (2007) 8553–8557. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.04.027>.
- [20] Guanglong Zou, et al., Orientation enhancement of polycrystalline ZnO thin films through thermal oxidation of electrodeposited zinc metal, *Mater. Lett.* 61 (21) (2007) 4305–4308. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.01.092>.
- [21] Ravi Chander, A.K. Raychaudhuri, Electrodeposition of aligned arrays of ZnO nanorods in aqueous solution, *Solid State Commun.* 145 (1–2) (2008) 81–85. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.09.031>.
- [22] Sophie Peulon, Daniel Lincot, Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxychloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solutions, *J. Electrochem. Soc.* 145 (3) (1998) 864–874. <https://doi.org/10.1149/1.1838359>.
- [23] Trilok Singh, D.K. Pandya, R. Singh, Effect of supporting electrolytes on the growth and optical properties of electrochemically deposited ZnO nanorods, *Opt. Mater.* 35 (7) (2013) 1493–1497. <https://doi.org/10.1016/j.joptmat.2013.03.015>.
- [24] A. Tibericio, J.C. Joubert, M. Labeau, *J. Phys. III France*, 2 (1992) 1287–1303.
- [25] Masanobu Izaki, Takashi Omi, Electrolyte optimization for cathodic growth of zinc oxide films, *J. Electrochem. Soc.* 143 (3) (1996) 53–55. <https://doi.org/10.1149/1.1836529>.
- [26] Trilok Singh, D.K. Pandya, R. Singh, Concentration dependent structural and optical properties of electrochemically grown ZnO thin films and nanostructures, *Appl. Surf. Sci.* 270 (2013) 578–583. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.088>.
- [27] Marianna Kemell, et al., Electrochemical preparation of in and Al doped ZnO thin films for CuInSe₂ solar cells, *Thin Solid Films* 434 (1–2) (2003) 20–23. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00464-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00464-4).
- [28] A. Henni, A. Merrouche, L. Telli, A. Karar, F.I. Ezema, H. Haffar, Optical, structural, and photoelectrochemical properties of nanostructured In-doped ZnO via electrodeposition method, *J. Solid State Electrochem.* 20 (8) (2016) 2135–2142. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3190-y>.
- [29] M. Yousefi, M. Amiri, R. Azimirad, A.Z. Moshfegh, Enhanced photo-electrochemical activity of Ce doped ZnO nanocomposite thin films under visible light, *J. Electroanal. Chem.* 661 (1) (2011) 106–112. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.07.022>.
- [30] Xiuyan Li, JinghaiYang JianWang, Jihui Lang, Lü Shiquan, Maobin Wei, Xiangwei Meng, Chunlei Kou, Xuefei Li, Comparison of photocatalytic activity of ZnO rod arrays with various diameter sizes and orientation, *J. Alloys Compd.* 580 (2013) 205–210. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.037>.
- [31] B. Cheng, Y. Xiao, G. Wu, L. Zhang, The vibrational properties of one-dimensional ZnO: Ce nanostructures, *Appl. Phys. Lett.* 84 (3) (2004) 416–418. <https://doi.org/10.1063/1.1639131>.
- [32] J. Yang, M. Gao, L. Yang, Y. Zhang, J. Lang, D. Wang, et al., Low-temperature growth and optical properties of Ce-doped ZnO nanorods, *Appl. Surf. Sci.* 255 (5) (2008) 2646–2650. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.08.001>.
- [33] Berchi Abderrahmane, Djamila Abdi, Medjahed Aicha, Modified ZnO nanorod arrays with TiO₂ nanoparticles insertion: effect on growth and properties, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 27 (2014) 877–882. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.08.031>.
- [34] D. Gal, et al., Electrochemical deposition of zinc oxide films from non-aqueous solution: a new buffer/window process for thin film solar cells, *Thin Solid Films* 361 (2000) 79–83. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00772-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00772-5).
- [35] C.S. Barret, T.B. Massalski, *Structure of Metals vol. 9*, Oxford, Pergamon, 1980.
- [36] Chuanhui Xia, Chenghua Hu, Ping Zhou, Low-temperature growth and optical properties of Ce-doped ZnO nanorods, *J. Exp. Nanosci.* 8 (1) (2013) 69–76. <https://doi.org/10.1080/17458080.2011.559591>.
- [37] R. Mimouni, K. Boubaker, M. Amlouk, Investigation of structural and optical properties in Cobalt–Chromium co-doped ZnO thin films within the Lattice Compatibility Theory scope, *J. Alloys Compd.* 624 (2015) 189–194. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.016>.
- [38] A.M. Torres-Huerta, M.A. Domínguez-Crespo, S.B. Brachetti-Sibaja, H. Dorantes-Rosales, M.A. Hernández-Pérez, J.A. Lois-Corre, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 2205–2217. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.07.037>.
- [39] E. Muchuwani, T.S. Sathiaraj, H. Nyakoty, Physical properties of gallium and aluminium co-doped zinc oxide thin films deposited at different radio frequency magnetron sputtering power, *Ceram. Int.* 42 (15) (2016) 17706–17710. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.091>.
- [40] M. Faisal, A.A. Ismail, A.A. Ibrahim, H. Bouzid, S.A. Al-Sayari, Highly efficient photocatalyst based on Ce doped ZnO nanorods: controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity, *Chem. Eng. J.* 229 (2013) 225–233. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.004>.
- [41] J. Yang, M. Gao, L. Yang, Y. Zhang, J. Lang, D. Wang, Dandan Wang, Yaxin Wang, Huilian Liua, Hougang Fana, H. Fan, Low-temperature growth

- and optical properties of Ce-doped ZnO nanorods, *Appl. Surf. Sci.* 255 (5) (2008) 2646–2650, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.08.001>.
- [42] Chi-Jung Chang, Chang-Yi Lin, Mu-Hsiang Hsu, Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanorods under UV and visible light, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (4) (2014) 1954–1963, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.03.008>.
- [43] J.H. Zheng, J.L. Song, Z. Zhao, Q. Jiang, J.S. Lian, Optical and magnetic properties of Nd-doped ZnO nanoparticles, *Cryst. Res. Technol.* 47 (7) (2012) 713–718, <https://doi.org/10.1002/crat.201200026>.
- [44] S. Mokhtari, S. Safa, A. Khayatian, R. Azimirad, Effects of chromium dopant on ultraviolet photoresponsivity of ZnO nanorods, *J. Electron. Mater.* 46 (7) (2017) 4250–4255, <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5367-2>.
- [45] S. Shet, K.S. Ahn, H. Wang, R. Nuggehalli, Y. Yan, J. Turner, M. Al-Jassim, Effect of substrate temperature on the photoelectrochemical responses of Ga and N co-doped ZnO films, *J. Mater. Sci.* 45 (19) (2010) 5218–5222, <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4561-x>, 2010.