

Université 8 Mai 1945 Guelma  
Faculté des Sciences et technologie  
Département de Génie des Procédé

Mémoire du Projet de fin d'études  
2<sup>ème</sup> Année Master

Spécialité : Matériaux et Génie des Procédés  
Option : Matériaux et traitement des surfaces

---

---

**Électrodéposition de l'Oxyde de Zinc sur des Substrats de Carbone**  
**Synthèse, Caractérisation et Mécanisme de Croissance**

---

---

**Présenté par :**

Salmi Ouahida  
Allele Asma

**Sous la Direction de :**

**Dr Bordjiba Tarik**

**Juin 2017**

77/3493

## Remerciement :

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de recherche de la faculté de chimie, à l'université des sciences et la Technologie 08 Mai 1945 à Guelma.*

*Tout d'abord, nous remercions dieu le tout puissant pour la volonté, la santé, et la patience qu'il nous a données durant toutes les années d'études.*

*Nous tenons à remercier monsieur bordjibu Turik, Pour avoir accepté de diriger ce mémoire, pour ces efforts et ces conseils.*

*Madame Nabti Zineb pour son soutien et son encouragement.*

*A tous nous exprimons notre sincère reconnaissance.*



Dédicace :

Après cinq ans d'étude, de travail, d'un espoir qui m'a guidé à travailler. C'est avec grand honneur que je dédie ce modeste travail aux êtres chers.

A mon père "Djamel" et ma mère "Aïcha" qui je respecte.

A mon mari "Fateh " pour son encouragement.

A mes chers frères : Ramzi, Salah.

A mes anges : Rami, Ranim

Et à toute la famille : Salmi, Tabi.

Je dédie ce travail aussi à ma copine "Asma ".

A tous mes amis.

**OUAHIDA**



## Dédicace :

Après cinq ans d'étude, de travail, d'un espoir qui m'a guidé à travailler. C'est avec grand honneur que je dédie ce modeste travail aux êtres chers.

A mon père "Belkacem" et sa femme "Fatiha" qui je respecte.

A mon marie que j'aime beaucoup "mohamed" pour son encouragement.

A mes chers frères : Seif Eddine, Yassine, et Sofiane.

A mes anges : Amir fida eddine, Nibras, Ines.

Et à toute la famille Allele, Sifer, Zouaimia.

Je dédie ce travail aussi à ma copine "Ouahida".

A mes amies : Leyla, Houria, Insaf, Somia, Fouzia, Chahra, manel, Sana, et à tous les étudiantes génie des procédés

**ASMA**

# **Table des matières**

## Table des matière

Liste des figures .....	i
Liste des tableaux.....	ii

### Chapitre 1 : Etude théorique

Introduction générale.....	1
1- Introduction.....	4
2- Définition et principaux avantages de l'oxyde de zinc (ZnO) .....	4
3- Différentes structures cristallographiques.....	6
3-1 Structures Wurtzite hexagonal (B4).....	6
3-2 Zinc blende (B3 ) .....	8
3-3 Structure NaCl (B1) .....	8
4- Liaisons interatomiques dans le ZnO .....	8
5- Propriété ZnO .....	9
5-1 Propriétés structurales de l'oxyde de zinc .....	9
5-2 Propriétés physico-chimique de l'oxyde de zinc.....	12
5-3 Propriété électrique du ZnO.....	13
5-4 Propriétés optiques du ZnO .....	13
5-5 Propriétés électromécaniques du ZnO .....	15
5-6 Propriétés catalytiques du ZnO.....	15
5-7 Propriétés magnétiques .....	15
5-8 Propriétés thermiques .....	16
5-9 Propriétés de polarisation .....	16
5-9-1 Polarisation spontané.....	17
5-9-2 Polarisation piézoélectrique.....	18
6- Application du ZnO .....	18
6-1 Capteurs de gaz.....	18

6-2 Cellules solaires .....	19
6-3 Diodes électroluminescent .....	20
6-4 Applications piézoélectriques .....	21
6-5 Capteurs chimiques & détecteurs mécaniques .....	22
6-6 Vitrages intelligents & couches de revêtement anti UV .....	23
7- Méthodes de synthèse d'oxyde de zinc .....	23
7-1 Bref aperçu sur les procédés de production industrielle de ZnO .....	23
7-2 Développements récents sur la synthèse de l'oxyde de zinc .....	24
7-2-1 Approche « Top-Down » .....	24
7-2-1-1 Méthode par évaporation/condensation/oxydation .....	24
7-2-1-2 Méthode par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) .....	25
7-2-2 Approche « Bottom-Up » .....	25
7-2-2-1 Méthode par « sol gel » .....	26
7-2-2-2 Méthode par précipitation .....	27
7-2-2-3 Synthèses par voie organométallique .....	27
7-2-2-4 Electrodéposition .....	28
8- Conclusion .....	28

## Référence

### **Chapitre 2 : Electrodéposition et méthodes de caractérisation électrochimique**

2-1 Technique de dépôt électrochimique.....	29
2-1-1 Avantages d'électrodéposition .....	30
2-1-2 Mécanisme d'électrodéposition .....	30
a- Transfert de masse. ....	30
b- Transfert de charge .....	31

2-1-3 Principe de l'électrodéposition .....	31
4-1-4 Différentes méthodes d'élaboration d'oxyde par voie électrochimique. ....	33
2-2 Techniques de caractérisation .....	33
2-2-a Microscopie optique .....	33
2-2-1 Techniques de caractérisation électrochimique .....	36
2-2-1-1-Voltamétrie cyclique .....	37
2-2-1-a Principe de voltampérométrie cyclique .....	37
2-2-1-b Mécanisme de la méthode .....	38
2-2-1-c Critères des processus réversible, irréversible et quasi-réversible .....	39
2-2-1-d Transfert et transport de matière .....	41
2-2-1-e Composants des techniques voltampérométriques .....	41
2-3 Conclusion .....	42
Référence .....	

### **Chapitre 3 : Méthodes expérimentales**

3-1 Synthèse de l'oxyde de zinc .....	43
3 1-1 Produits chimique .....	43
3-1-2 Equipements et instruments.....	43
3-1-3 Electrodepositions .....	44
3-1-3-1 Substrat.....	44
3-1-3-2 Bain d'électrodéposition .....	44
3-1-3-3 Cellule d'électrodéposition.....	45
3-1-3-4 Conditions d'électrodéposition .....	45
3-1-3-5 Lavage et séchage des films d'oxyde de zinc électrodéposés.....	46



3-1-3-6 Détermination de la masse de l'oxyde de zinc électrodéposés .....	46
3-1-3-7 Famille d'échantillons .....	46
3-2 Caractérisation électrochimique.....	46
3-2-1 Electrolyte et conditions de caractérisation.....	46
3-2-2 Cellule électrochimique .....	47
3-2-3 Voltamétrie cyclique .....	47
3-3 Conclusion .....	47

#### **Chapitre 4 : Résultats et discussion**

4-1 Caractérisation des substrats de carbone C1 et C2 .....	48
4-1-1 Caractérisation par microscopie optique .....	48
4-1-2 Caractérisation par voltammétrie cyclique .....	49
4-2 Comportement électrochimique des électrodes de carbone C1 et C2 dans le bain d'électrodéposition .....	52
4-2-1 Branche cathodique .....	53
4-2-1-1 La première zone allant de -0,3 V/SCE à 0,3 V/SCE .....	53
4-2-1-2 La deuxième zone allant de 0,3 V/SCE à 1,2 V/SCE .....	53
4-2-1-3 La troisième zone allant de 1,2 V/SCE à 1,3 V/S .....	54
4-2-2 Branche anodique SCE .....	54
4-3 Détermination du potentiel d'électrodéposition.....	55
4-4 Electrodéposition du ZnO sur carbone .....	55
4-5 Masse et nombre de sites de nucléation active de l'oxyde de zinc électrodéposé .....	58
4-6 Caractérisation par microscopie optique des électrodes C1-ZnO et C2-ZnO.....	59
4-7 Croissance du ZnO par voie électrochimique .....	62

4-7-1 Étape de production des ions hydroxydes .....	63
4-7-2 Étape de croissance l'hydroxyde de zinc .....	64
4-7-3 Étape de transformation l'hydroxyde de zinc en oxyde de zinc .....	65
4-8 Caractérisation des électrodes C1-ZnO et C2-ZnO par voltammétrie cyclique .....	66
Référence	
Conclusion générale .....	69

**Liste des figures**  
**Figure du chapitre 1**

Figure 1-1 Différente forme de nanostructures de ZnO .....	5
Figure 1-2 Est une représentation les structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonal wurtzite.....	6
Figure 1-3 Structure cristallographique du ZnO (Wurtzite) .....	7
Figure 1-4 Structure Wurtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de Zn et O .....	7
Figure 1-5 : Zinc blende (B3) .....	8
Figure 1-6 : Maille primitive de la phase Wurtzite du ZnO.....	10
Figure 1-7 : Lacunes d'oxygène et de Zinc.....	11
Figure 1-8 : Structure de bande de ZnO.....	12
Figure 1-9 : Dispersion des indices de réfraction $n_o$ (a), $n_o$ (b). .....	14
Figure 1-10 : Représentation schématique de (a) l'alternance des plans d'ion suivant l'axe c et (b) des axes et surface polaire de ZnO dans la phase Wurtzite .....	17
Figure 1-11 : Représentation des surfaces polaires et non polaires de ZnO dans la phase Wurtzite .....	17
Figure 1-12 : Photo d'un capteur de gaz : (a) alliage Ni-Cr pour le chauffage, (b) fil en Pt, (c) tube d'alumine, (d) électrodes en Au, (e) sphères creuses de ZnO recouvrant le tube et (f) image SEM du capteur vue en coupe .....	19
Figure 1-13 : Schéma de la structure d'une cellule solaire .....	19
Figure 1-14 : Influence de la rugosité de la surface de couche sur l'absorption de la lumière.....	20
Figure 1-15 : Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO .....	21
Figure 1-16 : Filtre à ondes acoustiques de surface utilisant un film piézoélectrique (ZnO, LiNbO <sub>3</sub> ) sur un film de diamant CVD polycristallin déposé sur un substrat de silicium .....	22

## Figure du chapitre 2

Figure 2-1 : Schéma de principe de l'électrodéposition.....	32
Figure2-2 : schéma descriptifs d'un microscope optique.....	35
Figure 2-3: Forme du potentiel en voltampérométrie cyclique .....	37
Figure 2-4: Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système rapide.....	38
Figure 2-5: profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système lent.....	40
Figure 2-6 : Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système quasi-rapide.....	40
Figure 2-7 : Schéma du dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé.....	41
Figure 2 8: Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.....	42

## Figures du chapitre 3

Figure 3-1 : potentiostat /Galvanostat / FRA .....	44
Figure 3. 2: Dispositif expérimental (la cellule et le potentiostat) .....	45

## Figures du chapitre 4

Figure 4-1a : Image par microscope optique de l'électrode de carbone (C1 grossissement 300) .....	48
Figure 4-1b : Image par microscope optique de l'électrode de carbone (C2 grossissement 300) .....	49
Figure 4-2: Voltamogramme cyclique de deux électrodes de carbone C1 et C2 enregistré, la vitesse de balayage utilisée est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . .....	50
Figure 4-3 : Voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C1, Les vitesses de balayage de 1 à 500 mV/S dans un électrolyte aqueux 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . .....	51
Figure 4-4 : Voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C2, Les vitesses de balayage étaient variées de 1 à 500 mV/S dans un électrolyte aqueux 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	52

Figure 4-5 : Voltamogrammes cycliques des électrodes de carbone C1 et C2 enregistrés à la vitesse de balayage 20 mV/s dans un bain d'électrodéposition constitué de 0.5 M Zn (NO <sub>3</sub> ) +0.1 M KNO <sub>3</sub> porté à une température de 70 °C. ....	54
Figure 4-6 : Courant de transition lors de l'électrodéposition du ZnO à un potentiel de -1,1 V/SCE sur les électrodes de carbone C1 et C2 .....	56
Figure 4-7 : Courbe $(I/I)_{\max}^2 = f(t/t_{\max})$ pour les électrodes C1-ZnO et C2-ZnO.....	57
Figure 4.8 : Courbe $(I/I)_{\max}^2 = f(t/t_{\max})$ pour (a) nucléation instantanée, (b) nucléation progressive .....	57
Figure 4-9 : Image par microscope optique de l'électrode de carbone (a) C1 grossissement 300, (b) C1-ZnO grossissement 300 .....	60
Figure 4-10 : Image par microscope optique de l'électrode de carbone (a) C2 grossissement 300, (b) C2-ZnO grossissement 300 .....	61
Figure 4-11 : Processus de croissance d'oxyde de zinc sur un substrat de carbone peu poreux .....	62
Figure 4-12 : Processus de croissance d'oxyde de zinc sur un substrat de carbone peu poreux .....	63
Figure 4-13 : Diagramme de stabilité du zinc en solution Ligne rouge: potentiel d'électrodéposition .....	65
Figure 4-14 : Voltamogramme cyclique des électrodes C1, C1-ZnO et C2, C2-ZnO enregistré, la vitesse de balayage utilisée est 20 mV/S dans un électrolyte aqueux 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	68

### Liste des tableaux

#### Tableau du chapitre 4

Tableau 4-1 : La masse et le nombre de sites de nucléation active de l'oxyde de zinc électrodéposé sur les électrodes C1-ZnO et C2-ZnO .....	58
--	----

# **Introduction générale**

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau polyvalent possédant des propriétés physiques et chimiques intéressantes qui le place parmi les matériaux les plus prometteurs dans différents domaines d'applications tels que : les cellules photovoltaïques, les dispositifs de stockage d'énergie, la récupération de l'énergie par effet piézoélectrique, l'optoélectronique, l'électronique, les détecteurs de gaz et l'industrie pharmaceutique.

La majorité des applications du ZnO nécessitent la déposition de cet oxyde sur des substrats conducteurs. Plusieurs méthodes d'élaboration de l'oxyde de zinc sur des substrats conducteur se sont développées parmi lesquelles, nous pouvons citer les méthodes classiques tels que le dépôt physique par phase vapeur (PVD, Physical Vapor Deposition) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD Chemical Vapor Deposition). Ces techniques exigent des équipements sophistiqués et coûteux par le vide très poussé et/ou la température élevée qu'elles nécessitent. Le dépôt électrochimique ou l'électrodéposition de l'oxyde de zinc sur des substrats conducteurs est une méthode alternative simple, peu coûteuse et facile à mettre en œuvre en milieu industriel. Elle présente également l'avantage d'une grande souplesse d'utilisation aussi bien pour le dépôt en couche mince que pour la réalisation de nanostructures. En plus, l'électrodéposition conduit à la formation des matériaux de haute qualité et une bonne adhérence avec le substrat. La plupart des études et travaux de recherche focalisent sur l'électrodéposition de l'oxyde de zinc sur des substrats plats et lisses tels que les métaux, les substrats de verre couverts en oxyde d'indium-étain (ITO), substrats de verre couverts en oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) et des substrats en silicium. Peu d'études sont allouées à l'électrodéposition du ZnO sur des substrats de carbone et encore moins sur le carbone hautement poreux. L'électrodéposition de l'oxyde de zinc sur des substrats poreux tels que le carbone s'avère nécessaire et la compréhension du mécanisme de croissances de cet oxyde sur le carbone est primordiale. Il est à noter également que la maîtrise de l'électrodéposition et la détermination du mécanisme de croissance du ZnO sur des substrats hétérogène tel que le carbone est un réel challenge scientifique, technologique et industriel. Afin de contribuer à la résolution de cette problématique, on propose ce projet de recherche intitulé "Électrodéposition de l'Oxyde de Zinc sur des Substrats de Carbone -Synthèse, Caractérisation et Mécanisme de Croissance".

Les objectifs principaux de ce projet de recherche sont : (i) l'électrodéposition de l'oxyde de zinc (ZnO) sur des substrats de carbone, (ii) la caractérisation des dépôts d'oxyde de zinc synthétisé et les substrats de carbone utilisés et (iii) la proposition d'un mécanisme de croissance du ZnO sur le carbone.

En plus de l'introduction générale, ce manuscrit est réparti en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à l'étude théorique d'oxyde de zinc (ZnO). Plusieurs aspects de ce matériau seront évoqués tels que : les différentes structures cristallographiques, les propriétés physiques et chimiques, les applications et les différentes méthodes de synthèse.

Dans le deuxième chapitre, on donne un aperçu sur la méthode de synthèse par voie électrochimique suivi par une revue sur la voltammétrie cyclique et la microscopie optique.

Le troisième chapitre comporte les méthodes expérimentales utilisées. Après la présentation des détails de l'électrodéposition de l'oxyde de zinc on évoque les conditions de caractérisations électrochimiques des électrodes synthétisées.

Dans le chapitre quatrième, on expose les résultats et on présente des analyses et discussion. Ce chapitre est articulé en huit parties. La première partie de ce chapitre comporte à la caractérisation des substrats de carbone utilisés par microscopie optique et voltammétrie cyclique. La deuxième partie est dédiée à l'investigation du comportement électrochimique des substrats de carbone, utilisés en de cette étude, dans le bain d'électrodéposition. Le potentiel d'électrodéposition de l'oxyde de zinc sur les substrats de carbone a été déterminé dans la troisième partie. L'électrodéposition de l'oxyde de zinc sur les substrats de carbone et la détermination des modes de nucléations ont été évoqués dans la quatrième partie. Dans la cinquième partie, la masse et le nombre de sites actives de nucléation de l'oxyde de zinc électrodéposé sur les substrats de carbone ont été déterminés. Les résultats de la caractérisation par microscopie optique des électrodes ZnO électrodéposé sur le carbone ont été portés dans la sixième partie. La septième partie a été consacrée à la proposition d'un mécanisme de croissance du ZnO sur les substrats de carbone. Dans la huitième et dernière partie, on présente les résultats de la caractérisation, par la technique de la voltammétrie cyclique, de l'oxyde développé.



## **Introduction générale**

---

Ce manuscrit est achevé par une conclusion générale où il est résumé les principaux résultats et idées.

# **Chapitre 1 : Etude théorique**

### 1- Introduction

Premier chapitre est consacré aux descriptions des propriétés structurales, optiques et électriques de l'oxyde de zinc (ZnO), où une recherche bibliographique touchant les principales propriétés de l'oxyde de zinc, liaisons inter atomique dans le ZnO, les applications. Ainsi que les différentes méthodes de synthèse de cet oxyde métallique.

### 2- Définition de l'oxyde de zinc et principaux avantages de l'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur à large gap (3.35 eV) ; il est transparent dans le visible et dans le proche infra-rouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple les diodes luminescentes ou même les diodes laser au lieu des structures basées sur les nitrures de gallium (GaN). Ceci est dû à la disponibilité d'une technologie de synthèse assez simple des matériaux d'oxydes de zinc produits avec une bonne qualité cristalline favorisant ainsi la fabrication de dispositifs, potentiellement à faible coût en comparaison avec ceux basés sur le GaN.

L'oxyde de zinc de formule chimique ZnO est un composé ionique à caractère covalent ou est un composé inorganique sous forme de poudre blanche, ce dernier utilisé comme additif de nombreux matériaux comme les céramiques, verre, ciment, les lubrifiants.

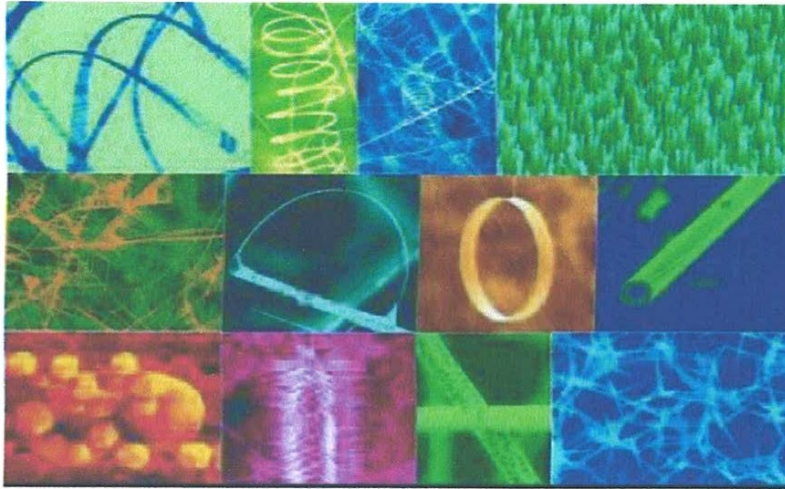
L'oxyde de zinc est présent dans la croûte terrestre comme un zincate minérale ; mais la majorité d'oxyde de zinc utilisé dans l'industrie est produit par synthèse.

L'oxyde de zinc peut avoir plusieurs formes nanométriques, les plus étudiées de ce matériau sont les nano fils, nanorods et nano aiguilles qui sont des matériaux unidimensionnelle parfait.

L'oxyde de zinc, est une substance insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide et l'alcali. On le trouve sous forme de cristaux hexagonaux blancs ou de poudres blanches. Il est largement utilisé comme additif chimique dans l'industrie du caoutchouc, des céramiques, de la peinture, ou des lubrifiants. Il s'agit d'un matériau biocompatible ce qui lui vaut de pouvoir entrer dans la composition de médicaments et de nombreux produits cosmétiques.

Les structures unidimensionnelles de ZnO sont caractérisées par une densité d'états discrète, en plus de la forte interaction entre les électrons et les vibrations des plans atomiques constituantes (phonons), une forte interaction lumière matière est caractéristique de ce matériau [1].

La figure 1-1 représente quelques formes de nanostructures de ZnO excité dans la nature.



*Figure 1-1 : Différentes formes de nanostructures de ZnO.*

- **Les avantages principaux de ZnO**

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants :

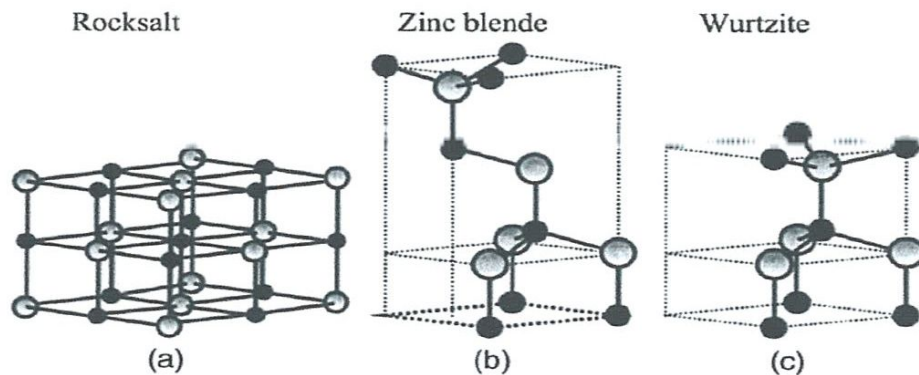
- Effet piézoélectrique élevé ( $e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$ , parmi le plus haut de tous les semi-conducteurs).
- **Conductivité thermique élevée de  $0.54 \text{ W.Cm}^{-1}\text{K}^{-1}$**
- La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).
- La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés et des valeurs plus élevées que GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- **Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.**
- Module de cisaillement très grand  $\sim 45.5 \text{ GPa}$  (ce qui indique la stabilité de cristal),

### 3- Différentes structures cristallographique

L'oxyde de zinc cristallise présente dans trois formes allotropique (figure1-2); Wurtzite hexagonal (B4), Zinc blende (B3) et la structure NaCl (B1).

La structure hexagonale Wurtzite est thermodynamiquement stable à température ambiante. La structure Zinc blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. Alors que la structure Rocksalt (type NaCl et CsCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10 – 15 GPa) est appliquée sur la structure Wurtzite. Cette dernière est métastable et peut persister à pression atmosphérique.

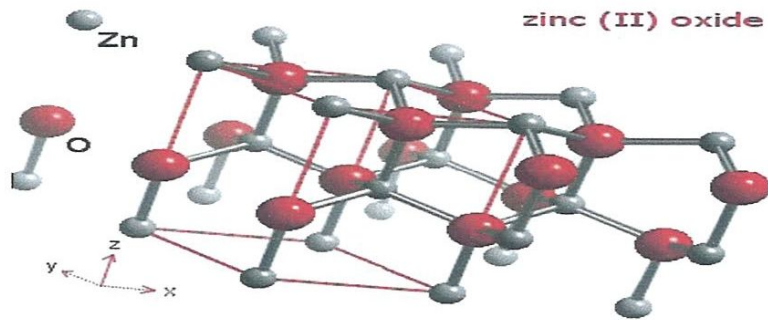
L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minerai [2].



*Figure 1-2 : Est une représentation des structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonal wurtzite.*

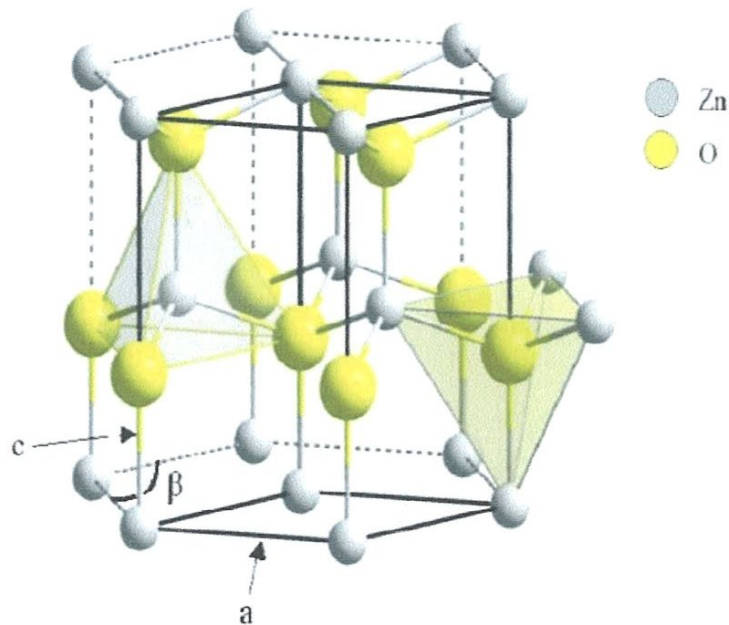
#### 3-1 Structures Wurtzite hexagonal (B4)

Dans les conditions normales (à température et à pression ambiantes) l'oxyde de zinc cristallise en structure Wurtzite hexagonal, dans cette structure chaque atome est en coordination tétraédrique ; soit chaque cation est entouré de quatre oxygènes et chaque anions est entourée de quatre atome de zinc. La structure est formée de l'altération de plans d'atome de zinc et d'oxygéné, comme dans la figure 1-2-c



*Figure 1-3 : Structure cristallographique du ZnO (Wurtzite) [3].*

A température et pression ambiante, le ZnO cristallise suivant une structure Wurtzite avec une maille hexagonale suivant le groupe d'espace  $P63mc$ . Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon la direction  $[0002]$  appelé également l'axe  $c$ . Les paramètres de la maille élémentaire sont  $a = 0.32496$  nm,  $c = 0.52042$  nm et  $\beta = 120^\circ$ , avec un rapport de  $c/a=1.601$  qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ( $c/a = 1.633$ ) (figure 1-4) [4]. Chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de type  $sp^3$ .



*Figure 1-4 : Structure Wurtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de Zn et O.*

### 3-2 Zinc blende (B3)

Dans la structure zinc blende (B3) (figure 1-2-b), la structure est cubique et les atomes se trouvent dans des sites tétraédrique-à-d chaque atome est entouré de 4 autre de nature différente. Dans cette structure la séquence d'empilement est 0120120120...

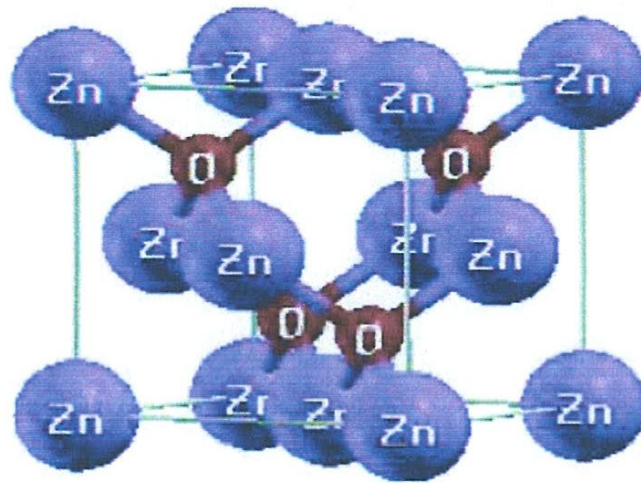


Figure 1-5 : Zinc blende (B3).

### 3-3 Structures NaCl (B1)

Pour la structure NaCl (B1) (figure 1-2-a), la structure est cubique et chaque atome se trouve dans un site octaédrique, c.-à-d. chaque atome est entouré de six atomes de nature différente. Les liaisons sont purement ioniques.

### 4- Liaisons interatomiques dans le ZnO

L'énergie de cohésion de ZnO est fortement influencée par le caractère ionique des liaisons interatomiques. En effet, la cohésion des atomes de zinc et d'oxygène est assurée par la force électrostatique s'exerçant entre ces deux atomes. Dans ce cas le cristal est purement ionique. En réalité, la force d'attraction électrostatique n'est pas la seule force qui assure la cohésion du cristal. La liaison interatomique dans ZnO est un mélange d'une liaison covalente et une liaison ionique.

La liaison covalente est une conséquence d'une interpénétration des couches électroniques superficielles. Bien que les liaisons ioniques sont assez fortes par rapport aux liaisons covalentes. Du point de vue électronique, la bande de conduction

est essentiellement constituée du mélange des orbitales  $2p$  de l'anion d'oxygène ( $2p-O-2$ ) et  $3d$  du cation du zinc ( $3d Zn^{+2}$ ) [5]. Birman a reporté le calcul du potentiel de cohésion de la structure wurtzite par la méthode LCAO, et conclu que la bande de valence dans cette structure est de symétrie radiale du type  $sp^3$ . Les transitions électroniques se font alors d'un état triplet  $p$  vers état singlet  $s$ .

- **Structure de Bandes de ZnO Hexagonal**

La détermination de la structure de bande est relativement simple dans le cas d'un réseau de haute symétrie comme le réseau cubique (diamant), elle demeure un problème difficile dans le cas des structures de symétrie moindre comme le réseau hexagonal.

La détermination de la structure de bande de l'oxyde de zinc demeure au centre d'intérêt de plusieurs groupes de recherche depuis plus de 70 ans.

### 5- Propriétés du ZnO

#### 5-1 Propriétés structurales de l'oxyde de zinc

À pression et à température ambiante l'oxyde de zinc (ZnO) se cristallise généralement selon la phase hexagonale compacte B4 (Wurtzite) et il est connu sous le nom de zinc.

Cependant il peut être synthésé selon la phase cubique B3 (Blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. L'application d'une grande pression hydrostatique (10-15 GPa) de structure Wurtzite, le transforme en phase B1 (Rocksalt) qui est métastable.

Le ZnO de structure hexagonale compacte Wurtzite peut être décrit par l'alternance de deux réseaux de type hexagonale compact l'un de  $Zn^{+2}$  et l'autre de  $O^{-2}$  décalés d'un vecteur  $\mu = 0.379 c$  (figure 1-5). Les paramètres de la maille primitive du ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont donnés par  $a = 0.32498 \text{ nm}$  et  $c = 0.52066 \text{ nm}$  [6].

L'oxyde de zinc massif, cristallise selon la structure hexagonale compacte de type Wurtzite [7] de groupe d'espace  $P6_3 mc$ , et de numéro de groupe 186 dans la classification de Bravais. Dans cette structure figure 1-6, les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b [8].



Zn :  $(0, 0, 0)$  ;  $(1/3, 2/3, 1/2)$

O :  $(0, 0, u)$  ;  $(1/3, 2/3, u+1/2)$  avec  $u = 0,375$

L'empilement de la structure würtzite est de type AaBbA de plans successifs de Zinc et d'oxygène. La maille élémentaire est de type prismatique, constituée de :

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

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. Le site cristallographique de Zn voit en fait, un champ de ligand tétraédrique avec des distorsions suivant l'axe c. De ce fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de  $0,11 \text{ \AA}$  dans la direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent une certaine individualité à cause de l'homo-polarité de la liaison Zn-O. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces libres de rayon  $0,95 \text{ \AA}$ . Ces vides sont des positions potentielles ou peuvent se loger, dans certaines conditions, des atomes de Zinc en excès, en position interstitielle. Ce qui explique certaines propriétés particulières de ZnO (luminescence, conductivité, photoconductivité...).

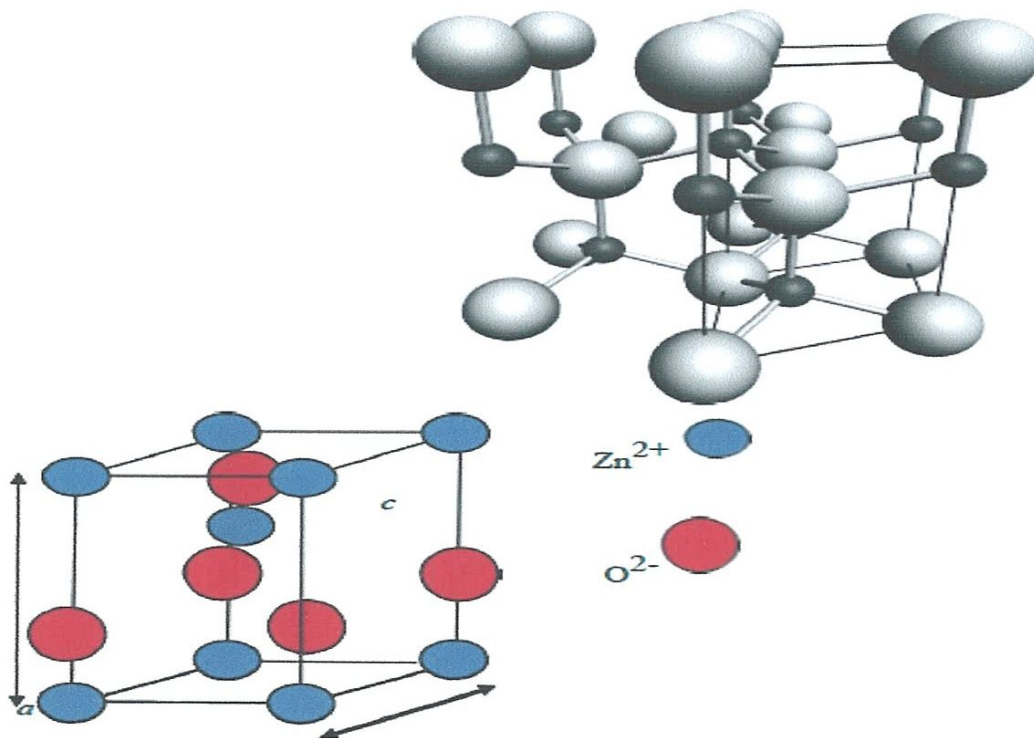


Figure 1-6 : Maille primitive de la phase Würtzite du ZnO.

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type  $n$  qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels excitables pour la conduction. [9] et les Lacunes d'oxygène qui sont les sites vacants dans le sous-réseau d'oxygène.

Une lacune d'oxygène laisse autour de l'atome métallique (Zn) deux électrons facilement figure 1-7

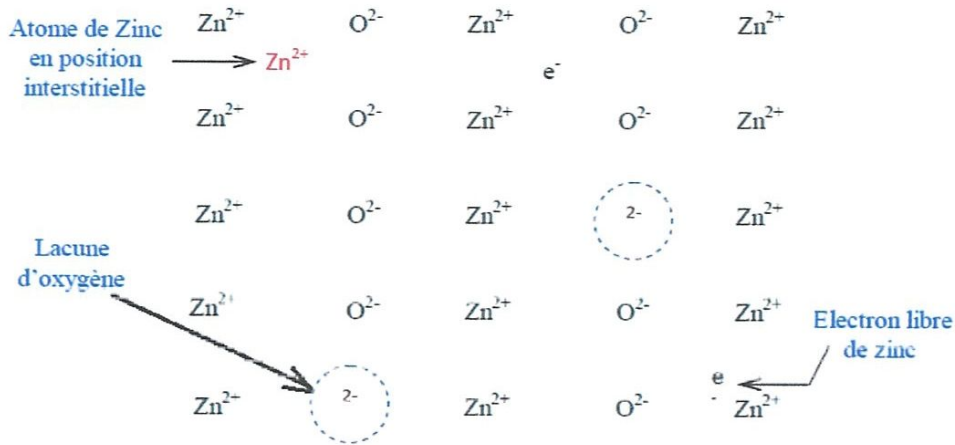
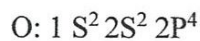
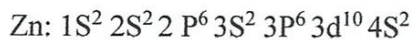


Figure 1-7 : Lacunes d'oxygène et de Zinc

En faisant varier la valeur de la conductivité par des procédés de dopage, on peut faire passer le gap de 3,30 à 3,39 eV [10-11]. Les dopants usuellement utilisés pour le ZnO appartiennent généralement aux groupes III et IV du tableau de Mendeleïev. Dans ce cas, ils remplaceront les atomes de zinc en occupant leurs sites atomiques. Le dopage peut aussi se faire en utilisant des éléments du groupe VII du tableau périodique des éléments. Dans ce cas, on doperait le ZnO par la substitution des atomes d'oxygènes.

On rappelle que les structures électroniques du zinc et de l'oxygène sont :



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

L'observation de la figure 1-8 montre l'existence de six bandes résultant des états 2p de l'oxygène et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc. Les bandes d représentent une dispersion disposée en deux groupes. Cette augmentation dans la largeur des bandes d est due à une forte interaction des états p et des états d du ZnO. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.2 eV.

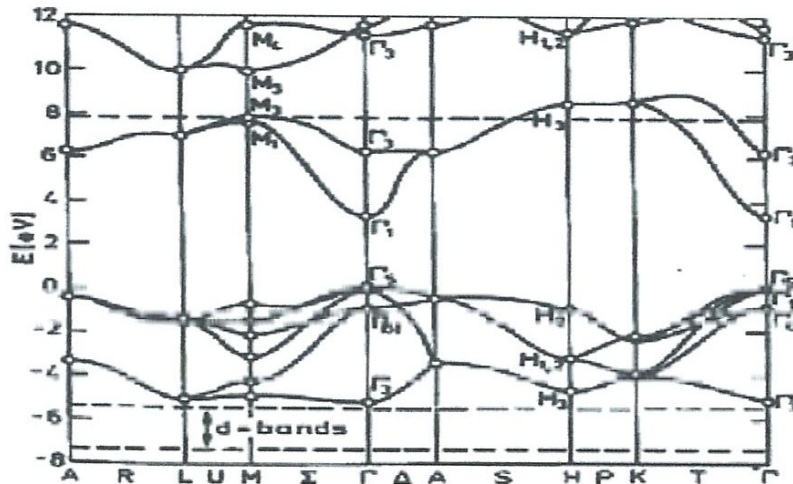


Figure 1-8 : Structure de bande de ZnO.

### 5-2 Propriétés physico-chimique de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc se présente d'une poudre blanche dont la caractéristique physico-chimique sont les suivants : [12]

- La masse molaire : 81.37 g
- Une température de fusion très élevée : 1975 c°
- Mode de réseaux hexagonale.
- Paramètre de maille  $a=3.249 \text{ \AA}$ ,  $c=5.205 \text{ \AA}$ .
- La densité  $d=5.06 \text{ g/cm}^3$
- La force de liaison chimique O-ZN et de 66 Kcal/mol.
- Il se volatilise entre 1370c° et 1400c°
- La pression de la vapeur de ZnO A 1300 C° et se de 200N/m<sup>2</sup> à 1400 C° et de 400N/m<sup>2</sup> et 1500 C° et de 1378 N/m<sup>2</sup>.
- l'oxyde de zinc n'est pas soluble dans l'eau.
- Il est soluble dans l'acide chloridrique et forme ZnCl<sub>2</sub>

-Il est soluble dans l'acide acétique et forme l'acétate de zinc de formule  $Zn(CH_3O_2)_2$ .

### 5-3 Propriété électrique du ZnO

Les propriétés électriques de ZnO sont difficiles pour mesurer en raison du grand désaccord de la qualité des échantillons disponibles. La concentration en porteur varie beaucoup selon la qualité des couches mais est habituellement  $\sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$ .

Le plus grand dopage rapporté est le type-n  $\sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$  électrons et le plus grand dopage rapporté type-p  $\sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$  troue, toutefois de tels niveaux élevés de la conductivité sont incertains et n'ont pas été expérimentalement vérifiés [16]. L'énergie de liaison d'exciton est meV 60 à 300 K, et est l'une des raisons pour lesquelles ZnO est très adéquat pour des applications optoélectroniques. La masse efficace d'électron est  $0.24m_0$ , et la masse efficace de trou est  $0.59m_0$ . La mobilité de trou correspondante d'électron à 300 K pour le bas type-n conductivité est  $\mu = 200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ , et pour le bas p-type conductivité est  $5-50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$  [17].

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3,27 eV à température ambiante [18-19]. Cette énergie appelée également gap correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC).

### 5-4 Propriétés optiques du ZnO

Les propriétés optiques de ZnO sont fortement influencées par la structure de bande d'énergie et la dynamique des réseaux. Pour un examen complet des propriétés optiques des recombinaisons excitoniques en vrac, du type-n de ZnO, Le travail de B.K. Meyer et autres [17], donne un traitement et une analyse complets des spectres excitoniques obtenus à partir de ZnO, et assigne à beaucoup les dispositifs spectraux connexes par défaut, comme l'émission des paires de donateur-accepteur (DAP).

Connu comme bande verte, l'origine de sa luminescence n'est toujours pas bonne compris et dans le passé a été attribué à une série de différents impuretés et défauts.

En termes de propriétés optiques plus fondamentales de ZnO, il y a eu un certain nombre d'études complètes pour déterminer l'indice de réfraction et le diélectrique

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (transparent conductive oxide) lorsqu'il est dopé.

### 5-5 Propriétés électromécaniques du ZnO

La piézoélectricité est également une propriété mécanique importante. ZnO est censé pour avoir un tenseur piézoélectrique égal ou même plus grand qu'à celui de GaN et d'AlN qui signifie que ZnO est un candidat approprié pour des applications de dispositif exigeant un grand accouplement électromécanique [22]. Beaucoup d'études, théoriques et expérimentales, ont été effectuées pour élaborer des dispositifs piézoélectriques, on cite la contribution du laboratoire *LMESM* [23].

La piézoélectricité du ZnO tire son origine de sa structure cristalline. Cette dernière appartient au groupe de symétrie P63mc qui ne présente pas de centre de symétrie. Dans ce cas, les barycentres des charges positives et négatives de sa maille élémentaire ne se superposent pas. Un dipôle électrique apparaît ainsi à l'intérieur du cristal et il est modulable par l'application d'une contrainte mécanique (effet piézoélectrique direct). L'interaction de ce dipôle électrique avec un champ électrique extérieur peut aussi déformer le cristal (effet piézoélectrique inverse).

### 5-6 Propriétés catalytiques du ZnO

L'oxyde de zinc possède aussi des propriétés catalytiques, notamment avec des réactions d'oxydation et de déshydrogénation. En particulier, ses poudres en suspension dans l'eau sont un catalyseur pour les réactions : de l'oxydation de l'oxygène en ozone, de l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, de la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [12], et aussi de l'oxydation des phénols [13].

Ces propriétés catalytiques dépendent essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin qui agit sur son énergie de surface, et du dopage du semi-conducteur [14].

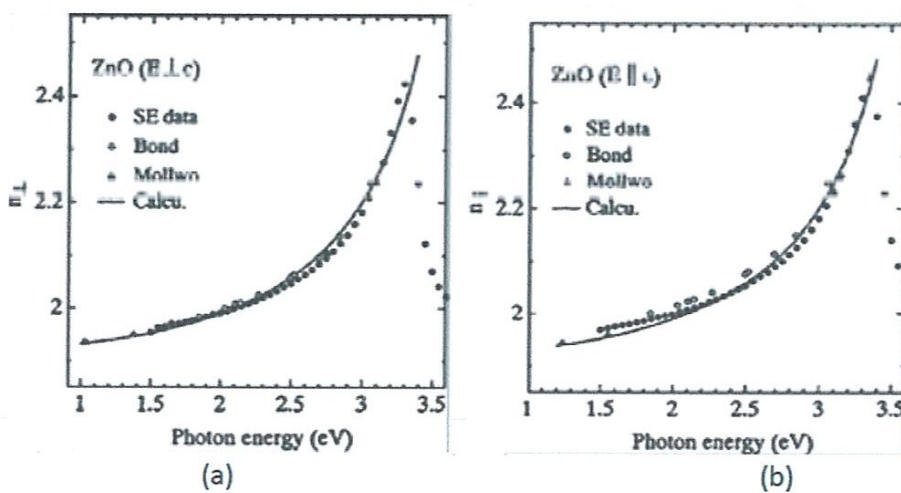
### 5-7 Propriétés magnétiques

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

Du fait de l'anisotropie de sa structure cristalline hexagonale, la lumière se propageant dans un cristal de ZnO sera soumise au phénomène de la biréfringence optique.

La propagation de la lumière aura lieu dans ce cas selon deux directions : elle se propagera ainsi suivant la première direction avec une polarisation parallèle à l'axe optique du cristal (l'axe  $c$ ) et sera soumise à un indice de réfraction dit ordinaire noté  $n_o$  ; et elle se propagera suivant la seconde direction avec une polarisation perpendiculairement à l'axe optique avec un indice de réfraction dit extraordinaire noté  $n_e$ .

La figure 1-9 montre la dispersion des indices de réfraction de la lumière en fonction de la longueur d'onde [18].



*Figure 1-9 : Dispersion des indices de réfraction  $n_o$  (a),  $n_e$  (b), [18].*

Le spectre de photoluminescence (PL) du ZnO présente plusieurs branches d'émission allant du proche UV (350 nm) au domaine du visible (400-700 nm). Il se caractérise par une forte énergie du premier et du deuxième excitons qui sont respectivement de 60 meV et de 15 meV [19], comparables à l'énergie de l'agitation thermique ambiante de 20 meV. L'énergie du premier exciton du ZnO est largement supérieure à celle des autres matériaux semi-conducteurs : ZnS (20 meV), GaN (21 meV) [20], Si (14,7 meV), AsGa (4,2 meV) [21], ce qui le rend très prometteur pour les applications dans le domaine des lasers.

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

### 5-8 Propriétés thermiques

Les conditions de dépôt, et en particulier le traitement thermique, influencent significativement les propriétés microstructurales, électriques et optiques des couches [26]. Dans ce cas, il est important de connaître les paramètres thermiques du matériau qui déterminent son comportement en fonction de la température :

i) Le coefficient de la dilatation thermique noté  $\alpha_{ij}$  est l'expansion en volume du matériau suite à un réchauffement à pression constante. Pour l'oxyde de zinc en structure hexagonale, le coefficient de dilatation n'est pas le même dans toutes les directions. Dans la littérature, les valeurs rapportées pour l'oxyde de zinc peuvent être différentes selon la direction,

Par exemple  $6.05 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  ( $\alpha_{11}$ ) et  $3.53 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  ( $\alpha_{33}$ ) à 0 °C, ou bien  $3,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  ( $\alpha_{11}$ ) et  $3.9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  ( $\alpha_{33}$ ) à 40 °C [27].

ii) La conductivité thermique est un paramètre cinétique. Il est déterminé par le degré de liberté des contributions vibratoires, rotationnelles et électroniques. C'est un paramètre important du matériau lorsqu'on l'utilise dans les dispositifs électroniques, optoélectroniques à haute puissance et à haute température [28]. La conductivité thermique de l'oxyde de zinc en couche mince est de l'ordre de  $15 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  [29].

iii) La capacité thermique massique, appelée aussi chaleur spécifique est un paramètre qui définit la chaleur requise pour élever de 1 °C la température de l'unité de masse du matériau. Elle est indépendante de la qualité et de la forme du matériau. Par exemple, une valeur de  $519 \text{ J.Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pour la capacité thermique massique du ZnO non dopé déposé sur un substrat de verre à la température ambiante a été obtenue dans l'étude de Kh.T. Igamberdiev et al. [29].

### 5-9 Propriétés de polarisation

Le ZnO exhibe deux type de polarisation : une polarisation spontanée due à la basse symétrie, non Centro-symétrique, le long de l'axe c de la structure Würtzite, (différente de celle des ferroélectriques) et une polarisation piézoélectrique associée à la structure tétraédrique non relaxée.

### 5-9-2 Polarisation piézoélectrique

L'origine de la Polarisation piézoélectrique de ZnO est liée aussi à structure cristalline où les atomes d'oxygènes et de zinc sont liés tétraédrique ment ; dans de telles structures non-Centro symétriques, le centre de gravité des charges positives et négatives peut être déplacé grâce à une déformation du réseau ; de ce déplacement il en résulte des moments dipolaires locaux (élémentaires) orientés selon la direction de la contrainte figure 1-11, d'où l'apparition de la polarisation piézoélectrique  $P_{pz}$  ceci explique bien l'importance de la croissance dans la direction (0001) pour les applications qui requièrent ce type de propriétés piézoélectrique.

### 6- Application du ZnO

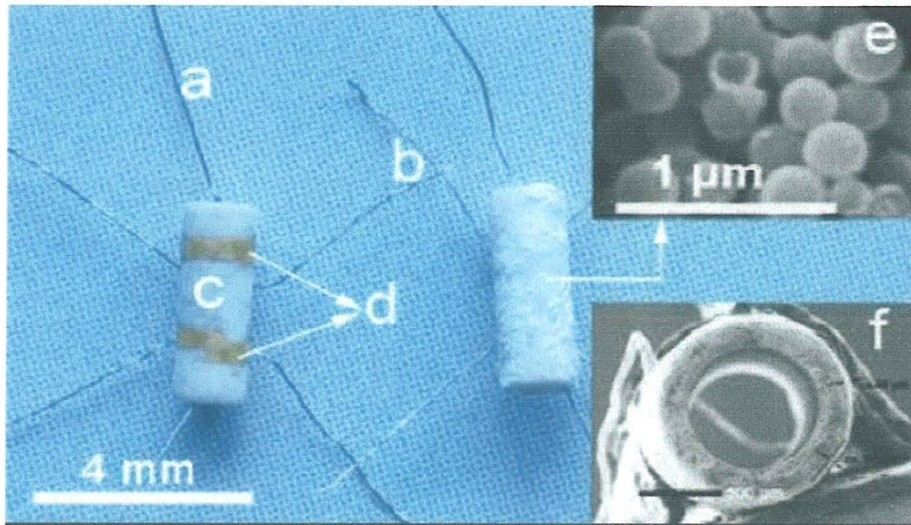
L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé chimique réalisé à partir de zinc et d'oxygène. On utilise l'oxyde de zinc dans différents domaines, parmi lesquels on citera :

#### 6-1 Capteurs de gaz

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

Ceci fait de l'oxyde de zinc un bon candidat pour des applications de détection. Nous montrons dans la figure 1-12 l'exemple d'un capteur de gaz constitué d'une couche de ZnO en surface d'un tube d'alumine. Les fils en platine sont collés sur les électrodes en Au pour mesurer la variation de la tension du capteur. Les fils chauffants en alliage nickel-chrome permettent de changer la température de l'atmosphère du gaz afin d'améliorer la sensibilité du capteur.



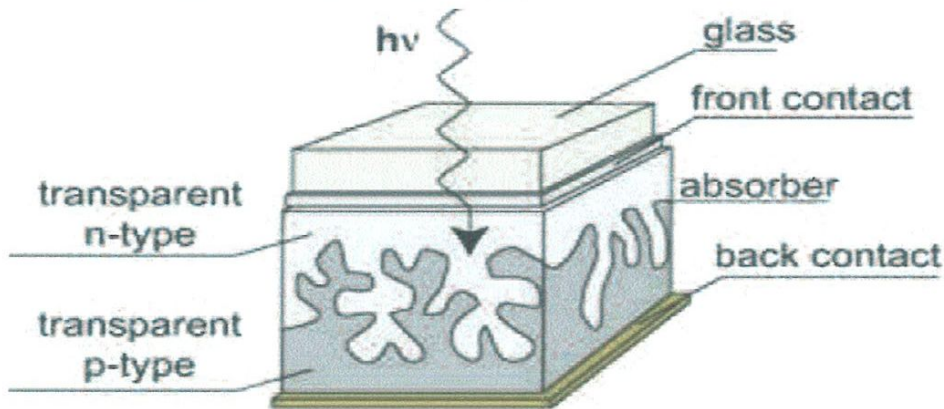


*Figure 1-12 : Photo d'un capteur de gaz : (a) alliage Ni-Cr pour le chauffage, (b) fil en Pt, (c) tube d'alumine, (d) électrodes en Au, (e) sphères creuses de ZnO recouvrant le tube et (f) image SEM du capteur vue en coupe.*

## 6-2 Cellules solaires

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

Actuellement, la plupart des cellules solaires sont réalisées à partir de silicium. Dans cette application, l'oxyde de zinc peut servir d'électrode transparente sur la couche supérieure "front contact" pour permettre le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière (figure 1-13).



*Figure 1-13 : Schéma de la structure d'une cellule solaire [31].*

5-9-1 Polarisation spontanée

Dans la structure cristalline wurtzite naturellement stable de ZnO il existe 4 types de terminaison de face, deux faces polaires dont une face Zn polaire(0001) et une face O polaire (0001<sup>-</sup>).toutes les deux orientées selon l'axe c (figure1-10) et deux face non polaires, une face (1120) orientée selon l'axe a et une face de type(1010), toutes les deux contenant un nombre égal d'atomes Zn et O figure 1-11.

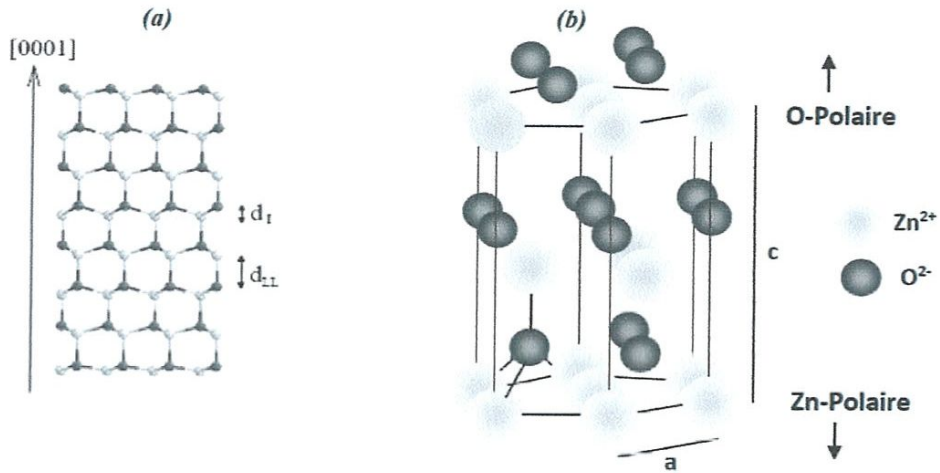


Figure 1-10 : Représentation schématique de (a) l'alternance des plans d'ion suivant l'axe c et (b) des axes et surface polaire de ZnO dans la phase Würtzite

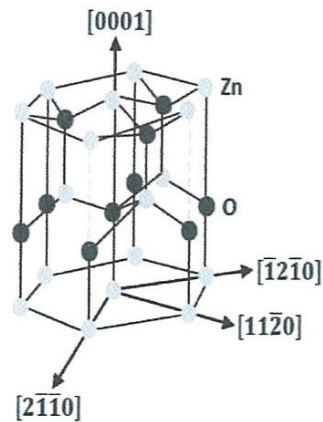
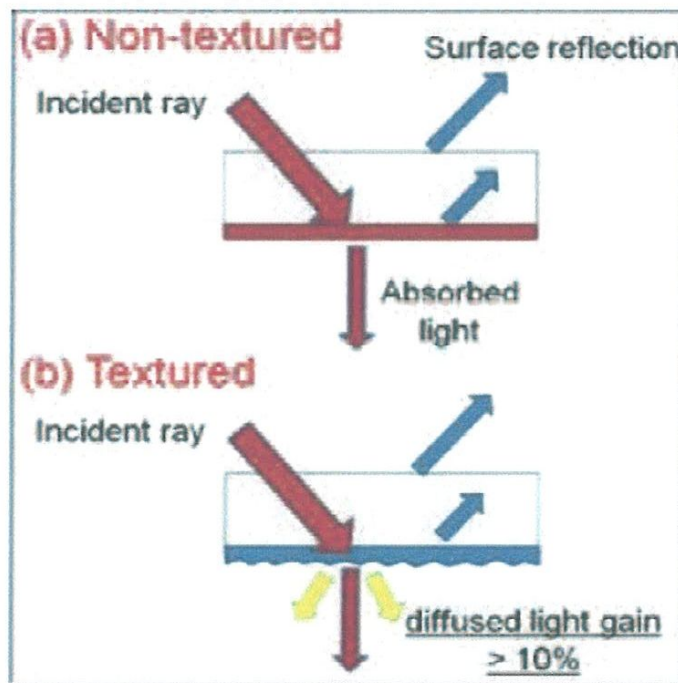


Figure 1-11 : Représentation des surfaces polaires et non polaires de ZnO dans la phase Würtzite

Une récente étude [32] a montré que l'utilisation du ZnO en surface et sous certaine condition peut également améliorer l'efficacité de la cellule solaire. Les auteurs montrent en effet que selon le mode d'élaboration, le ZnO peut faire apparaître une surface plus ou moins rugueuse. La rugosité est un élément important pour la réalisation de cellules solaires. En effet plus la surface de la cellule est rugueuse, plus la lumière peut se diffuser dans le matériau (figure 1-14). Ceci a pour conséquence d'allonger le parcours des photons et d'augmenter les chances d'absorber la lumière pour libérer des porteurs de charge. La rugosité du ZnO dépend de ses paramètres technologiques de dépôt et il est dans ce cas important de les contrôler.

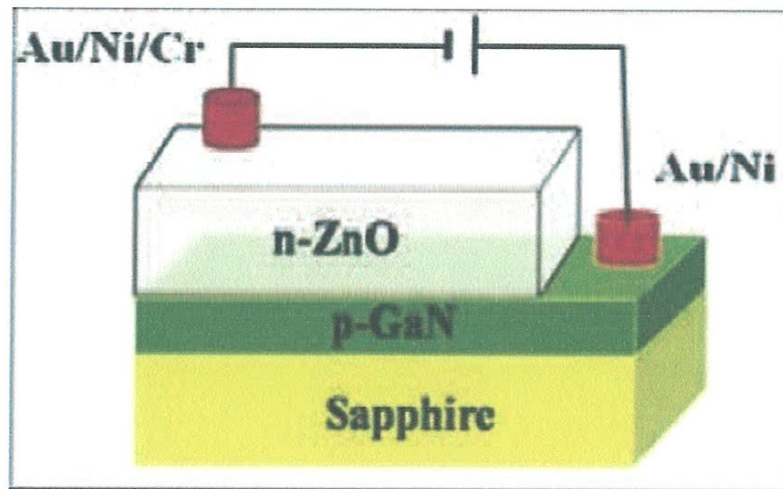


*Figure 1-14 : Influence de la rugosité de la surface de couche sur l'absorption de la lumière [32].*

### 6-3 Diodes électroluminescent

A l'inverse de la cellule solaire, le principe de la diode électroluminescente (LED) consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. Comme le nitrure de gallium et grâce à sa large bande interdite (3,37 eV), l'oxyde de zinc trouve également sa place dans la réalisation de diodes électroluminescentes émettant en particulier dans le bleu. Ces deux matériaux ont des propriétés similaires, mais le ZnO a quelques avantages par rapport au GaN. On peut citer par exemple sa grande énergie

de liaison de l'exciton (60 meV contre 21 meV pour le GaN), lui conférant potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante. Nous montrons dans la figure 1-15 une telle hétéro structure [33]. Les auteurs ont étudié l'impact du recuit de la structure sur les performances Électroluminescentes de cette diode. Ils montrent par exemple qu'aucune émission de lumière n'a pu être observée sans traitement. Par contre lorsque la structure est recuite sous azote, des émissions de lumière bleue et violette apparaissent. A l'opposé lorsque la structure est recuite à l'air, on observe une émission de lumière jaune.



*Figure 1-15 : Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO [33].*

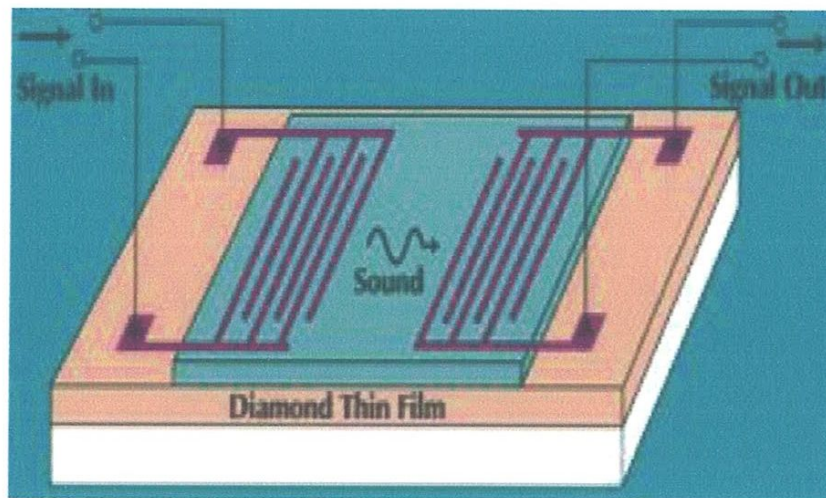
Ces résultats nous montrent l'impact non négligeable des traitements post dépôt du matériau sur ses propriétés optiques.

#### 6-4. Applications piézoélectriques

Les matériaux piézoélectriques sont des composés particulièrement intéressants en électronique, notamment dans les filtres à ondes acoustiques de surface SAW (Surface Acoustic Wave). Des filtres ont été développés avec des matériaux conventionnels.

Le schéma de principe d'un tel filtre est présenté sur la figure 1-16. Le signal électrique d'entrée génère une déformation qui devient une onde progressive dans un matériau piézoélectrique recouvert avec des électrodes interdigitées et lithographiées en surface. Cette onde de déformation se propage à la vitesse du son vers l'extrémité opposée et engendre, par effet piézoélectrique inverse, une tension qui est la réplique

de la tension d'entrée. L'effet filtre apparaît dans le fait que seuls sont propagés les signaux ayant une fréquence dans une bande de fréquence. Elle est centrée sur une fréquence moyenne  $F = V / \lambda$  où  $V$  représente la vitesse du son dans le matériau piézoélectrique et  $\lambda$  la distance interdigit de l'entrée. Avec les matériaux conventionnels tels que le quartz, le niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ) ou l'oxyde de zinc, la vitesse du son varie de 2500 à 4500 m/s. La fréquence centrale  $F$  du filtre est de l'ordre de 2,5 GHz. Pour aller au-delà, les chercheurs ont imaginé de générer l'onde acoustique de déformation dans un matériau piézoélectrique et la faire propager dans le diamant qui présente une vitesse de propagation du son deux à trois fois plus élevée que dans les matériaux piézoélectriques conventionnels. En utilisant du ZnO ou du  $\text{LiNbO}_3$  sur du diamant CVD, la vitesse du son équivalente est de l'ordre de 10000 m/s. L'énergie transmise dépend fortement du couplage à l'interface entre les deux couches actives. La dimension d'un tel filtre est de l'ordre de quelques centaines de microns [34, 35].



*Figure 1-16 : Filtre à ondes acoustiques de surface utilisant un film piézoélectrique ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ) sur un film de diamant CVD poly cristallin déposé sur un substrat de silicium [36].*

### 6-5 Capteurs chimiques & détecteurs mécaniques

Le ZnO possède d'autres propriétés intéressantes pour les applications technologiques, tel que l'absorption de surface, en effet la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa

surface d'où son application autant que capteur chimique ou d'humidité [37]. Il est aussi utilisé dans les détecteurs de mouvement en raison de ses propriétés piézoélectriques [38].

### **6-6 Vitrages intelligents & couches de revêtement anti UV**

Le ZnO possède la particularité d'absorber le rayonnement ultraviolet tout en étant transparent à la lumière visible, d'où son application comme couche de protection anti UV. De plus, il a été montré que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [39] : elles ont la faculté de changer de couleur de manière réversible sous l'application d'une tension électrique ; ce changement de couleur a pour effet de modifier les propriétés de transmission de la lumière du ZnO. Ceci permet d'envisager son utilisation dans l'élaboration de vitrages intelligents qui moduleraient la lumière transmise en fonction de son intensité. Ainsi on pourrait contrôler l'éclairement à l'intérieur d'une pièce équipée avec ce type de fenêtre.

### **7- Méthodes de synthèse d'oxyde de zinc**

#### **7-1 Bref aperçu sur les procédés de production industrielle de ZnO**

Actuellement, deux procédés sont utilisés pour la préparation industrielle d'oxyde de zinc. Le premier procédé, dit « procédé français », est un procédé indirect. Le zinc est chauffé au voisinage de son point d'ébullition. Ses vapeurs sont oxydées au contact de l'oxygène de l'air. L'oxyde ainsi préparé (appelé aussi fleur de zinc, ou blanc de zinc) est très pur.

Le second procédé, dit « procédé américain » ou procédé direct, au départ du minerai, remonte à la moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle. Il consiste à mélanger le minerai de zinc lui-même (mélange complexe de sulfure, de silicate et de carbonate de zinc) à du charbon.

L'ensemble est chargé dans un four où circule un courant d'air. La chaleur produite par la combustion du charbon est suffisante pour réduire le minerai de zinc en métal et le vaporiser. Les vapeurs de zinc sont alors oxydées par CO<sub>2</sub> ou par O<sub>2</sub> fournis en excès. L'inconvénient de ce procédé est qu'il peut conduire quelquefois à un oxyde moins pur, dû à des inclusions de poussières de charbon et de minerai, ou de sulfures métalliques [40].

### 7-2 Développements récents sur la synthèse de l'oxyde de zinc

Après une période de calme au niveau des publications sur ZnO, nous connaissons actuellement un fort intérêt pour les nanostructures à base de ZnO. Cet essor est essentiellement dû aux progrès faits sur les modes de synthèses. Ainsi, il est possible d'accéder à diverses nanostructures de ZnO incluant des bâtonnets [30] des tubes [41], des tétrapodes [42], des nanopeignes [43] et des nanohélices [44] par différentes méthodes de synthèses.

D'une façon générale, on trouve dans la littérature deux types d'approche pour les procédés de synthèse d'oxyde de zinc nanostructure (couches minces, nanofils, nanoparticules...).

- Les méthodes physiques, sont des méthodes dites « **Top-Down** », car elles partent généralement du matériau massif pour aller vers les plus petites tailles. Les particules ainsi synthétisées présentent généralement une grande dispersité en taille et en forme.
- Les méthodes chimiques, quant à elles, sont dites « **Bottom-Up** », car elles partent de molécules et utilisent les atomes métalliques comme briques de construction des particules.

Elles sont assez variées et généralement faciles à mettre en œuvre. Dans ce qui suit, on donne un aperçu synthétique sur ces deux types d'approche.

Bien sûr, toutes les méthodes de synthèses ne seront pas exposées car il en existe beaucoup trop. On focalisera sur celles pour lesquelles les modes opératoires semblent les plus représentatifs et sont les plus employée.

#### 7-2-1 Approche « **Top-Down** »

Beaucoup de travaux sur la synthèse de nanoparticules de ZnO par les voies physiques ont été publiés. Par exemple, des techniques de vaporisation de cibles métalliques ou d'oxydes métalliques par pulvérisation cathodique, par ablation laser sont citées dans la littérature pour préparer des grains de ZnO nanométriques utilisables comme couches sensibles de capteurs de gaz [45, 46].

##### 7-2-1-1 Méthode par évaporation/condensation/oxydation

Des nanohexagones de ZnO cristallisés dans la phase Würtzite ont été préparés par un procédé physique de type évaporation/condensation/oxydation [47]. Le matériau de départ est de la poudre de sulfure de zinc, ZnS.

Ce précurseur est réduit sous l'action du dihydrogène, à 1300°C, soit au-delà de la température de vaporisation du métal (Zn : TE = 911°C). Les vapeurs de zinc ainsi générées sont transportées dans des zones plus froides sous un flux Ar/H<sub>2</sub> où elles peuvent se condenser.

Le zinc déposé sur le substrat sous forme de gouttelettes liquides est ensuite oxydé en ZnO sous flux de dioxygène. La croissance de ces objets est contrôlée par un mécanisme de type de Vapeur-Liquide-Solide (VLS : confinement de la croissance cristalline dans le volume d'une gouttelette liquide) [48, 49].

Le dépôt en phase vapeur est probablement la méthode qui a été la plus utilisée pour la synthèse de structures 1-D [49-50] comme l'illustrent les travaux de Zhang et al. [51], Yao et al. [52] ou Kong et al. [53]. Ce procédé peut être étendu à d'autres oxydes métalliques comme l'oxyde de tantale. [54, 55].

Les mécanismes peuvent se compliquer par la formation d'intermédiaires à cause des hautes températures. Ainsi de nouvelles réactions peuvent intervenir et elles doivent être prises en considération dans le bilan des espèces [56].

### 7-2-1-2 Méthode par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La méthode par CVD est largement utilisée pour la synthèse d'oxydes métalliques nanostructures. Elle est employée notamment pour des applications en optoélectronique.

Elle permet en effet, de synthétiser des objets nanostructures de faible dimensionnalité [57, 58].

Elle consiste d'abord à vaporiser un composé moléculaire, tel que l'acétylacétonate de zinc. Les vapeurs de ce composé moléculaire sont transportées dans un flux d'O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> vers le substrat chauffé à une température suffisante pour provoquer la pyrolyse du précurseur et la formation de l'oxyde. [59] De nombreux travaux font états et discutent des modes de formation et de croissance de nanostructures de ZnO monocristallins [60, 61-62].

Cette technique mène à la fabrication de nanobâtonnets de ZnO de très grande pureté.

### 7-2-2 Approche « Bottom-Up »

Les méthodes chimiques de type « bottom-up » ont l'avantage d'être plus simple à mettre en oeuvre, moins coûteuses et offrent un large éventail de paramètres permettant généralement un bon contrôle morphologique. Vue la grande richesse des



méthodes par voies chimiques, on détaillera celles qui me semble les plus pertinentes et les plus rencontrées dans la littérature.

La méthode chimique la plus connue et la plus utilisée pour accéder à une grande variété d'oxyde est certainement la méthode sol-gel.

### 7-2-2-1 Méthode par « sol gel »

La méthode « sol-gel » (abréviation de « solution-gélification ») est la méthode la plus utilisée pour générer des oxydes métalliques nanostructurés. La littérature fournit un grand nombre de publications mettant en jeu cette méthode. Les synthèses par voie sol-gel se déroulent schématiquement selon les étapes suivantes :

- hydrolyse d'un précurseur moléculaire, généralement un dérivé alkoxo, pour donner un hydroxo, puis la formation d'un gel polymérisé obtenu par polycondensation,
- séchage du gel pour obtenir une poudre (xérogel) qui est déshydratée à haute température pour obtenir l'oxyde métallique.

La poudre ainsi obtenue est amorphe. L'augmentation de la cristallinité est assurée par un traitement thermique prolongé et peut être suivie par XRD.

L'acétate de zinc peut être aussi utilisé comme précurseur. Dans ce cas, l'hydroxyde de zinc,  $Zn(OH)_2$  est bien identifié comme intermédiaire de réaction. [63-64] La synthèse de cristallites de ZnO nanostructurés en milieu alcoolique a été observée par Anderson et Spanhel, à partir de l'acétate de zinc [65]. Dès l'introduction du précurseur, il y a formation de petits clusters de ZnO de 3,5 nm de diamètre. Les particules continuent de grossir, même si elles sont conservées à 0°C. Après 5 jours, les particules atteignent une taille de 5,5 nm. Ces tailles ont été estimées à partir des largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction observés sur les diagrammes XRD (par application de la formule de Scherrer-Warren). L'émission lumineuse dans le visible de ce matériau est fortement dépendante de la taille des particules (de 500 nm pour les particules de 3,5 nm, l'émission lumineuse est déplacée vers les plus faibles énergies, 560 nm, pour les particules de 5,5 nm).

Les travaux dans ce domaine montrent que la voie sol-gel donne des résultats reproductibles et autorise un certain contrôle de morphologie dès lors que tous les paramètres sont fixés de manière judicieuse (choix du solvant et des ligands) [65, 66]. Des nanostructures anisotropes telles que des nanobâtonnets de ZnO de 100 à 200 nm ou des « fleurs » de ZnO peuvent aussi être synthétisées par cette méthode [63, 64, 65]. En outre, l'ajout de surfactants permet un contrôle efficace de la morphologie des

nanoparticules. Ainsi, Ramesh et al [66, 67]. Montrent qu'en présence de l'acétate de zinc et du couple de ligands diéthanolamine/ acide oxalique, des nanoparticules de ZnO de 30 nm de diamètre sont obtenues. Le gel obtenu après ajout de tous les réactifs est séché et chauffé à 80°C pendant 20 heures produisant ainsi un xérogel.

Un chauffage à 1000°C de ce xérogel permet à ses objets d'être ensuite utilisés pour des cellules solaires. L'acide citrique ou le bromure de cetyltriméthylammonium peut aussi être utilisé pour assister la formation de ZnO [68-69].

Les diols et les amines utilisés comme surfactants jouent un rôle dans la production de matériaux par voie sol-gel [70, 71].

La méthode sol-gel est parfaitement adaptée à la synthèse de matériaux nanostructurés de type céramique. En revanche, elle n'est pas bien adaptée pour la préparation de structures nanoparticulaires cristallines de zinc bien individualisées possédant des tailles, des formes et des états de surface bien contrôlés.

### 7-2-2-2 Méthode par précipitation

De nombreuses publications font état de la synthèse de nanoparticules de ZnO de 2 à 3 nm par précipitation [72-73]. Par exemple, à une solution contenant comme précurseur l'acétate de zinc et du 2-propanol est ajoutée une solution de soude. La température est ensuite maintenue à 65°C. La réaction produit de l'oxyde de zinc, sous forme de petites particules, et de l'acétate de sodium (Equation 1).



Il est intéressant de noter que l'ajout d'un ligand tel que l'octane thiol au milieu réactionnel permet de contrôler la croissance à l'échelle nanométrique des particules de ZnO Produites [74].

### 7-2-2-3 Synthèses par voie organométallique

La voie de synthèse organométallique fait intervenir des précurseurs moléculaires possédant des liaisons métal-carbone qui sont décomposés de diverses façons (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, par exemples). Cette décomposition fait intervenir la coupure de liaisons métal-carbone du précurseur organométallique. Il se forme alors, des particules élémentaires, appelées « nucleis ». Cette transformation est appelée étape de nucléation (tout comme pour les méthodes par voie sol-gel et précipitation). Plus précisément, ce processus peut être homogène ou hétérogène. La nucléation

homogène correspond à la condensation spontanée des atomes du métal, c'est une propriété de stabilité intrinsèque [71].

La nucléation peut être hétérogène ; dans ce cas, ce sont des impuretés, des défauts ou même des sels de métaux nobles comme  $[\text{AgNO}_3, \text{K}_2\text{PtCl}_4]$  qui constituent le point de départ à la croissance des particules [74-75].

### 7-2-2-4 Electrodeposition

Cette technique sera étudiée en détail dans le chapitre suivant.

## 8- Conclusion

Ce chapitre a été consacré aux généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO). On a abordé les différentes structures cristallographie, ainsi que ses principales propriétés et application. Les différentes techniques de synthèses ont été présentées à la fin du chapitre.

Le prochain chapitre, sera consacré l'électrodeposition de l'oxyde de zinc et les méthodes de caractérisation électrochimique.

## Les références chapitre 1

- [1]-J Dow et D. Redfield Phys. Rev.B. 594 (1972) 5.
- [2]-K .L. chopra.S.Major.and D.K.panday,thin solid .films, 102-105 (1983) 102.
- [3]-P.M.Martin,and M.S.Good,thin.solid films,379 (2000) 253.
- [4]-H. Kim.and A. Pique.J.S. Horwitz, H. Murata, Z.H. Kafa\_, C.M. Gilmore and D.B.Chrisey, Thin Solid Films798-802 (2000) 377.
- [5]-T.Jaffe. B.Kunz, R.Pandy.phys.Rev.B43, 14030 (1991).
- [6]-International Centre of Diffraction Data. Powder Diffraction File. JCPDS File N° 00, 036, 1451.
- [7]-R.T. Girard.O. Tjernberg. G. Chiaia. S. Söderholm. U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylen. I. Lindau, Surface Science. 373 (1997) 409.
- [8]-K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto, M. Nakatake, Physical Review B, 125417 (2003) 68.
- [9]-T. Minami. H. Sato. H. Nanto, and S. Takata, Japanese Journal of. Applied Physics, 776-779 (1986) 25.
- [10]-M.Rebien, W. Henrion,M.Bär, Ch.-H. Fischer, Applied Physics. Letters, 3518 (2002) 80.
- [11]-F. Ng-Cheng-Chin. M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy. Journal of. Physics D: Applied. Physics, 19 (1998) 31.
- [12]-the oxide Handbook Edited by G.V.these de doctora, Université de Rouen.2005.Samsonov 1973.Rodrigue Lardé.
- [13]-D. C. Look, B. Clafin, Y. I. Alivov, S. J. Park, Phys. Stat. Sol. (a) 201 (2004) 2203
- [14] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, Prog. Mater. Sci. 50 (2005) 293.

- [15]-R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylén, I. Lindau, *Surface Science*, 373 (1997) 409.
- [16]-K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto, M. Nakatake, *Physical Review B*, 125417 (2003) 68.
- [17]-B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, A. V. Rodina, *Phys. Stat. Sol. (b)* 241 (2004) 231.
- [18]-Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *Journal of Applied Physics*, 041301 (2005) 98.
- [19]-E. Baur, J. Tobler, *Zeitschrift für Elektrochemie* 169 (1933) 6.
- [20]-B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *Applied Physics Letters* 943 (2001) 79.
- [21]-C. Kittel, *Physique de l'état solide 5e édition*. Paris : Dunod Université, Bordas ISBN 2-04-010611-1 (1983).
- [23]-International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N° 00-036-1451.
- [24]-Z. Jin, T. Fukumura, and M. Kawasaki, K. Ando and H. Saito, T. Sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. Atsumoto, T. Hasegawa, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 3824 (2001) 78.
- [25]-Kenji Ueda, Hitoshi Tabata, and Tomoji Kawai, *Appl. Lett.* 988 (2001) 79.
- [26]-C. Guillén, J. Herrero, Optical, electrical and structural characteristics of Al:ZnO thin films with various thicknesses deposited by DC sputtering at room temperature and annealed in air or vacuum, *Vacuum* 84 (2010) 924-929.
- [27]-J.-H. Jou, M.-Y. Han, Substrate dependent internal stress in sputtered zinc oxide thin films, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 4333-4336.

- [28]-Ü. Özgür, X. Gu, S. Chevtchenko, J. Spradlin, S.-J. Cho, H. Morkoç, F.H. Pollak, H.O.Everitt, B. Nemeth, J.E. Nause, Thermal conductivity of bulk ZnO after different thermal treatments, *J. Electr. Mat.* 35 (2006) 550-555.
- [29]-Kh.T. Igamberdiev, Sh.U. Yuldashev, S.S. Kurbanov, T.W. Kang, P.K. Khabibullaev, Sh.M. Rakhimova, V.O. Pelenovich, A.G. Shashkov, Thermal properties of semiconductor zinc oxide nanostructures, *J. Engineers. Phys. Thermophys.* 83 (2010) 863-868.
- [30]-M. Debliqy. Capteurs de gaz à semi-conducteurs. Techniques de l'Ingénieur (2006).
- [31]-R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty. G. Hodes. S. Bastide. C. Lévy-Clément, Fabrication and characterization of ZnO nanowires/CdSe/CuSCN eta-solar cell, *C.R. Chimie* 9 (2006) 717-729.
- [32]-D. Kim, H. Kim, Self-textured transparent conductive oxide film improves efficiency of solar cells, *Proc. of SPIE* 76030G-1-76030G-8 (2010) 7603.
- [33]-J.Y. Lee, J.H. Lee, H.S. Kim, C.-H. Lee, H.-S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, H.S. Lee, A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 5157-5160.
- [34]-A. Moustaghfir, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de l'Université Blaise Pascal (2006) 15.
- [35]-X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen. Z. Sun, B.K. Tay, J.W. Chai, Dependence of electrical and optical properties of ZnO films on substrate temperature, *Mater. Sci. Semicon. Proc.* 4 (2001) 617-620.
- [36]-D. Royer.V. Kmetik, Mesure optique de constantes piézoélectriques à l'aide d'une sonde interférométrique hétérodyne, *J. Phys. IV France* 02 (1992) C1-785-C1-788
- [37]-Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang. Z. Zhu, H. Geng, L. Luo, *Applied Surface Science.* 242 (2005) 212.

- [38]-T.J. Bukowski, K. McCarthy, F. McCarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R.
- [36]-P. Dutta, P. Dimon, P.M. Horn, Energy scales for noise processes in metals, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 646-649.
- [37]-G. Leroy, Etude et réalisation d'un banc de mesure de bruit basse fréquence de 10 Hz à 1 MHz, Thèse de l'Université du Littoral Côte d'Opale (2002).
- [38]-H. Yu, Z. Zhang, M. Han, X. Hao, F. Zhu, J. Am. Chem. Soc. (2005). 127. 2378
- [39]-W. Yu, X. Li, X. Gao, Crystal Growth Design. (2005) 151.
- [40]-P. Ga, Z.L. Wang, J. Phys. Chem. B, 12653 (2002) 106.
- [41]-P.X. Gao, Z.L. Wang, Appl. Phys. Lett. 2883 (2004) 84.
- [42]-I. Ozarov, A.V. Bulgakov, D. Nelson, R. Castell, M. Scintia, W. Marine, Appl. Phys. Lett. (2004) 771.
- [43]-L.F. Dong, Z.L. Cui, Z.K. Zhang, Nanostruct. Mater. 83 (1997) 815.
- [44]-J.Q. Hu, Q. Li, N.B. Wong, C.S. Lee, S.T. Lee, Chem.Mater. 14 (2002) 1216-1219.
- [45]-R.S. Wagner, W.C. Ellis, Appl. Phys. Lett. 4 (1964) 89.
- [46]-G.C. Yi, C. Wang, W.I. Park, Semiconductor Sci. Tech., 4, S22 (2005) 20.
- [47]-P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, H.J. Choi, Adv. Funct. Mater. 123 (2002) 23.
- [48]-Y.C. Kong, D.P. Yu, B. Zhang, W. Fang, S.Q. Feng, Appl. Phys. Lett., 407 (2001) 78.
- [49]-X. Liu, X. Wu, H.L. Cao, R.P.H. Chang, J. Appl. Phys. 3141 (2004) 95.
- [50]-A.K. Abduev, A.S. Asvarov, A.K. Akhmedov, V.G. Baryshnikov, E.I. Terukov, Tech. Phys. Lett. (Translation of Pis'ma v Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki) (2002)

- 28.952. 88. M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science* (2001) 292.
- [51]-Y. Zhang, N. Wang, S. Gao, R. He, S. Miao, J. Liu, J. Zhu, X. Zhang, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3564.
- [52]-B.D. Yao, Y.F. Chan, N. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 81 (2002) 757.
- [53]-K. Zou, X.Y. Qi, X.F. Duan, S.M. Zhou, X.H. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, 013103 (2005) 86.
- [54]-Z.R. Dai, Z.W. Pan, Z.L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 8673 (2002) 124.
- [55]-G. Gundiah, F.L. Deepak, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, *Top. Cat.* 24 (2003) 137.
- [56]-W.I. Park, D.H. Kim, S.W. Jung, G.C. Yi, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 4232.
- [57]-W.I. Park, D.H. Kim, G.C. Yi, S.J. Pennycook, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1841.
- [58]-J.J. Wu, S.C. Liu, *J. Phys. Chem. B*, 9546 (2002) 106.
- [59]-M.H. Huang, Y.Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P.D. Young, *Adv. Mater.* 13 (2001) 113.
- [60]-Z.W. Pan, Z.R. Dai, Z.L. Wang, *Science*, 1947 (2001) 291.
- [61]-S.L. Mensah, K. Kayastha, I.N. Ivanov, D.B. Geohegan, Y.K. Yap, *Appl. Phys. Lett.*, 113108 (2007) 90.
- [62]-Kim, K.S. H.W. Kim, *Physica B*. (2003) 328-368.
- [63]-B.P. Zhang, N.T. Binh, Y. Segawa, K. Wakatsuki, N. Usami, *Appl. Phys. Lett.*, 1635 (2003) 83.
- [64]-S. Fay. *Thèse Lausanne* (2003).
- [65]-G.K. Paul, S. Bandyopadhyay, S.K. Sen, S. Sen, *Mater. Chem. Phys* (2003).
- [66]-H.M. Cheng, H.C. Hsu, S.L. Chen, W.T. Wu, C.C. Kao, L.-J. Lin, W.F. Hsieh, J.



Cryst. Growth, (2005) 277.

[67]-P. Hoyer, H. Weller, J. Phys. Chem, 14096 (1995) 99.

[68]-L. Spanhel, M.A. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 2826 (1991) 113.

[69]-B. Cheng, E.T. Samulski, Chem. Comm. (2004) 986.

[70]-J.H. Horst, R.M. Geertman, G.M. Rosmalen, J. Crystal Growth (2001) 230-277.

[71]-A.V. Gudkova, K.I. Kienskaya, Nazarov, V.V., V. Khim, S.E. Mukhtarova, Inorg.Synth. Ind., Inorg. Chem (2005) 78.

[72]-J. Liu, X. Huang, Y. Li, J. Duan, H. Ai, L. Ren, Mater. Sci.Engineering B (2006)

127.

[73]-S.C. Pillai, J.M. Kelly, D.E. McCormack, R. Ramesh, J. Mater. Chem., 1572

(2004) 14.

[74]-H. Zhang, D. Yang, Y. Ji, X. Ma, J. Xu, D. Que, J. Phys. Chem. B (2004) 108

[75]-H. Zhang, D. Yang, S. Li, X. Ma, Y. Ji, J. Xu, D. Que, Mater. Lett. (2005) 59.

**Chapitre 2 :**  
**Electrodéposition et méthode**  
**de caractérisation**  
**électrochimique**

Ce chapitre sera consacré aux méthodes d'élaboration d'oxyde de zinc par électrodéposition avec leurs principes, leurs avantages et les domaines d'application. Les différentes techniques que nous avons utilisées pour les caractérisations, sera abordées à la fin de ce chapitre.

### 2-1 Technique d'électrodéposition

L'électrochimie s'intéresse aux interactions entre la chimie et l'électricité. Les réactions électrochimiques sont des phénomènes qui se manifestent aux interfaces entre deux matériaux conducteurs (électrique et ionique) lorsqu'on y applique un transfert de charge. Ce transfert de charge entre les deux matériaux implique des changements d'états d'oxydation et donc des changements de propriétés.

Les domaines d'applications de l'électrochimie sont nombreux : on peut citer notamment l'électro synthèse, le traitement de surface, le stockage/conversion de l'énergie et les méthodes d'analyses. Nous allons nous intéresser aux réactions électrochimiques ayant lieu en solution aqueuse, entre l'électrolyte (la solution ionique) et des électrodes métalliques (substrats), ceci dans le but de synthétiser des couches minces d'oxydes métalliques par application d'un courant électrique traversant un électrolyte [1-2]

L'électrodéposition c'est une méthode électrochimique de formation de film aussi bien métallique que sous forme d'oxyde. C'est un processus très utilisé dans l'industrie pour plusieurs de type d'applications [3].

Ce courant contrôle la vitesse des anions et cations qui migrent respectivement vers une anode et une cathode. Le champ électrique en est donc le principal moteur.

Les deux approches essentielles ont été proposées dans la littérature avec leurs avantages et inconvénient sont :

- La première approche est ancienne, est basée essentiellement sur la réaction spontanée d'oxydoréduction pour réaliser un dépôt métallique sur des substrats métallique ou isolants. Ce pendant les processus de ces dépôts sont difficilement contrôlables à cause de la variété des sels et additifs présents dans l'électrolyte.
- La seconde approche utilise un courant électrique pour réduire les ions métallique présents dans l'électrolyte. Cette approche offre la possibilité de contrôler la quantité du dépôt métallique obtenu. Son application a été limitée jusqu'ici aux substrats conducteurs.

### 2-1-1 Avantages d'électrodéposition

Dans la technique d'électrodéposition, il y a plusieurs avantages en comparaison à d'autre technique de dépôt [4-5] :

- La texture de la matérielle électrodéposition dépend de la composition de l'électrolyte [6-7].
- La composition, la morphologie et la bonne adhérence entre le film déposé et le substrat, la possibilité de contrôler la composition et la morphologie du film électro déposé en changeant les paramètres d'électrodéposition telle que potentiel courant, composition du bain d'électrodéposition, température et le temps d'électrodéposition [8-9-10].
- Le rendement élevé, l'amortissement de l'équipement électrochimique, et la bonne reproductibilité de résultats [11].
- C'est une technique utilisées, pour sa simplicité et peu couteuse.

### 2-1-2 Mécanisme d'électrodéposition

Un électrolyte contient un sel de l'électrode métallique, il est alors envisageable à un différent de potentiel donné qu'il se dépose sur une électrode. Donc le processus d'électrodéposition peut être décrit de manière simplifiée par les deux étapes suivantes :

#### a- Transfert de masse

C'est le transfert de matière du cœur de la solution à la surface de l'électrode et vice versa. Ce mode de transport peut être classé en trois processus différents :

- Le transport par migration : concerne le déplacement des ions sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique c'est-à-dire sous l'effet d'un champ électrique
- Le transport par diffusion : concerne le déplacement de la matière sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique, c'est-à-dire des régions les plus concentrées vers les régions les moins concentrées..
- Le transport par convection : concerne le déplacement de la matière sous l'effet d'un gradient de température ou de pression ou d'agitation mécanique.

### b- Transfert de charge

C'est le transfert des électrons à la surface de l'électrode et plus précisément dans la double-couche [12-13] (la zone d'interface contenant la séparation de charges). La vitesse d'une réaction électrochimique dépend donc de la vitesse des étapes réactionnelles. L'étape qui limite le courant par sa lenteur et crée une polarisation de l'électrode est appelée «étape cinétiquement limitante». C'est elle qui impose la vitesse globale de la réaction.

### 2-1-3 Principe de l'électrodéposition

Lorsqu'un métal (M) est plongé dans une solution contenant des ions, on observe l'apparition de charge à l'interface métal solution, celle-ci conduit à la formation d'une zone de charges appelée double couche électrochimique. Il y a alors apparition d'une différence de potentiel entre les deux milieux appelée tension absolue de l'électrode.

Cette différence de potentiel n'est directement pas mesurable, on la mesure en la comparant à la tension absolue d'une électrode de référence, le potentiel ainsi mesuré est appelé potentiel libre.

Les équilibres des espèces en solution sont décrits par les équations de Nernst. On peut alors déterminer les conditions nécessaires à appliquer au système pour réaliser l'électrodéposition du matériau choisi. Par exemple, pour un équilibre entre un métal(M) et son ion métallique ( $M^{n+}$ ), on a :



Le potentiel d'équilibre donné par la relation de Nernst [14] :

$$E_{\text{équilibre}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln (a_{M^{n+}} / a_M) \quad (2)$$

Avec :

E : potentiel électrochimique du système.

$E_0$  : potentiel standard du couple  $0 M^{n+} / M$  dans les conditions standard.

R : constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

T : température du système (K).

$n$  : nombre d'électrons mis en jeu dans lors la réaction.

$F$  : constante de Faraday (96500 C·mol<sup>-1</sup>).

$a_{M^{n+}}$  : activité de l'ion  $M^{n+}$ .

La technique de dépôt électrolytique illustrée sur la figure 2-1. Le montage est constitué d'une cellule d'électrolyse alimentée par une source de courant. Dans la cellule, l'électrolyte est constitué d'un sel métallique en solution

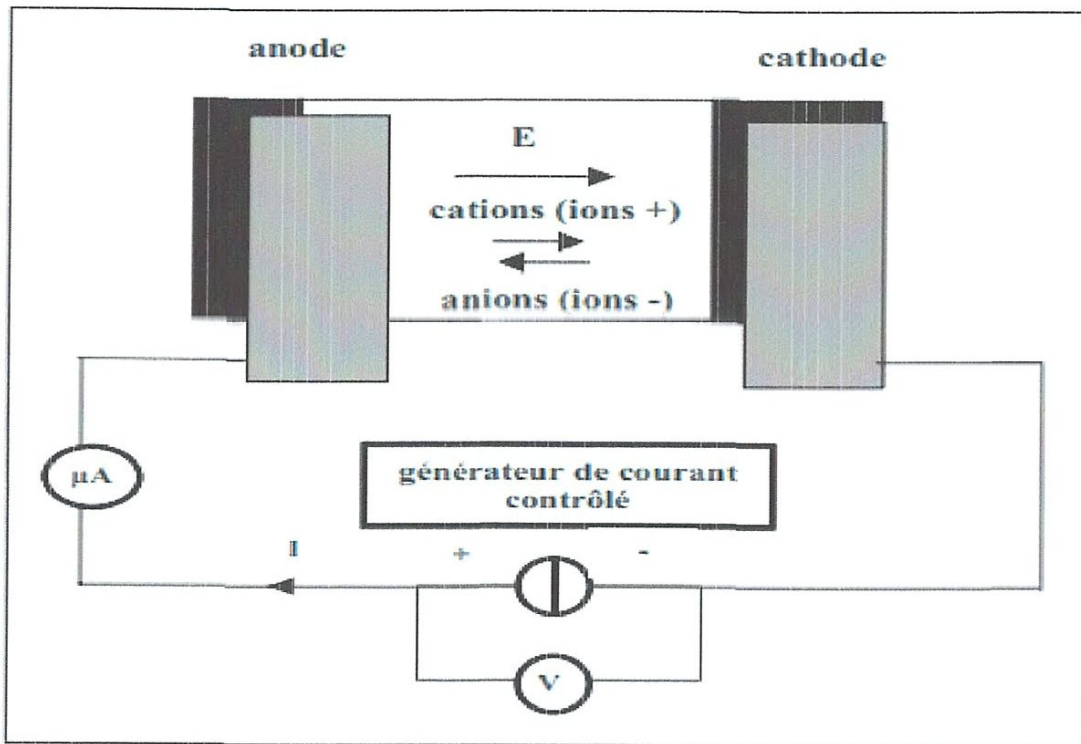


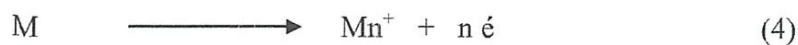
Figure 2-1 : Schéma de principe de l'électrodeposition.

Lorsqu'on impose un courant aux borne de cette cellule d'électrolyse, pour un sel métallique  $M$  donné, une formation de cation  $M^{n+}$  est obtenue avec un schéma général réactionnel et migratoire donné par :

**A la cathode :**



**A l'anode :**



Le moteur principal de cette migration est le champ électrique.

### 2-1-4 Différentes méthodes d'élaboration d'oxyde par voie électrochimique :

- L'oxydation directe d'une électrode métallique :  
Cette méthode permet l'obtention d'une couche d'oxyde métallique sur la surface du même métal (électrode). Cette couche peut remplir le rôle d'une couche de protection de ce métal.
- L'oxydation anodique d'ions métalliques dissous :  
Pour cela il faut que le métal présente au moins deux degrés d'oxydation solubles dans la solution, et le matériau que l'on souhaite électrodéposer doit être insoluble dans l'électrolyte [15].
- L'électrodéposition cathodique par élévation locale du pH :  
Le principe de cette technique repose sur la réduction des hydroxydes OH<sup>-</sup> au voisinage de la surface de la cathode, ce qui augmenterait la valeur du pH à son voisinage. L'oxydation du métal se fera par une réaction chimique entre les cations métalliques présents dans la solution et les OH réduits [16]. La synthèse du ZnO par voie électrochimique se fait principalement par la méthode de l'élévation du pH local. Plusieurs précurseurs ont été proposés dans la littérature : l'oxygène [17], l'eau oxygénée [18], et les nitrates [19].

### 2-2 Technique de caractérisation

L'observation in situ des dépôts obtenus par électrodéposition, peut être assurée par un microscope optique. Ces dépôts sont ensuite caractérisés par une technique électrochimique.

#### 2-2-a Le microscope optique

Le microscope optique est un système optique à lentilles dans le but d'obtenir une image agrandie de l'échantillon à observer.

L'objet à observer est placé devant le premier groupe optique appelé « objectif ». Si l'objet est au-delà de la distance focale, cela forme une image réelle renversée et de taille différente ; l'image est plus grande que l'objet si celui-ci est situé à une distance inférieure au double de la distance focale de l'objectif.

Le deuxième groupe optique du côté de l'observateur est l'oculaire : il est positionné de sorte que l'image soit dans son plan focal. Ainsi, l'œil observe une image « à l'infini » (pour un

observateur standard), donc en relâchant les muscles chargés de l'accommodation, ce qui représente un meilleur confort visuel.

- **Constitution du microscope**

- Miroir : sert à réfléchir la lumière ambiante pour éclairer l'échantillon par en dessous, dans le cas d'un échantillon transparent (par exemple une lame mince en biologie ou en géologie, ou un liquide) ;

- Source de lumière artificielle de meilleure température de couleur et de stabilité et par l'usage d'un condenseur qui permet à cette lumière de remplir d'une façon homogène et régulière le champ observé, et surtout de ne pas faire voir, par son réglage adéquat, les détails mécaniques de la source de lumière (spires du filament de l'ampoule). La source d'éclairage peut être plus élaborée et comporter un boîtier indépendant, éventuellement en lumière polarisée ou ultraviolet, pour faire ressortir certaines propriétés chimiques de la matière, ou éclairer l'échantillon par-dessus (notamment en métallurgie)

- Diaphragme : ouverture de diamètre variable permettant de restreindre la quantité de lumière qui éclaire l'échantillon. Comme pour un appareil photo, le diaphragme permet principalement de faire varier la profondeur de champ (ouvert à fond pour des coupes histologiques et plus fermé pour des recherches d'œufs de parasites digestifs) ;

- Platine porte-échantillon : où l'on pose l'échantillon ; les « valets » servent à tenir l'échantillon lorsque celui-ci est mince (par exemple une lame). La platine peut être mobile (gauche-droite et avant-arrière), ce qui permet de balayer l'échantillon et de sélectionner la partie observée ;

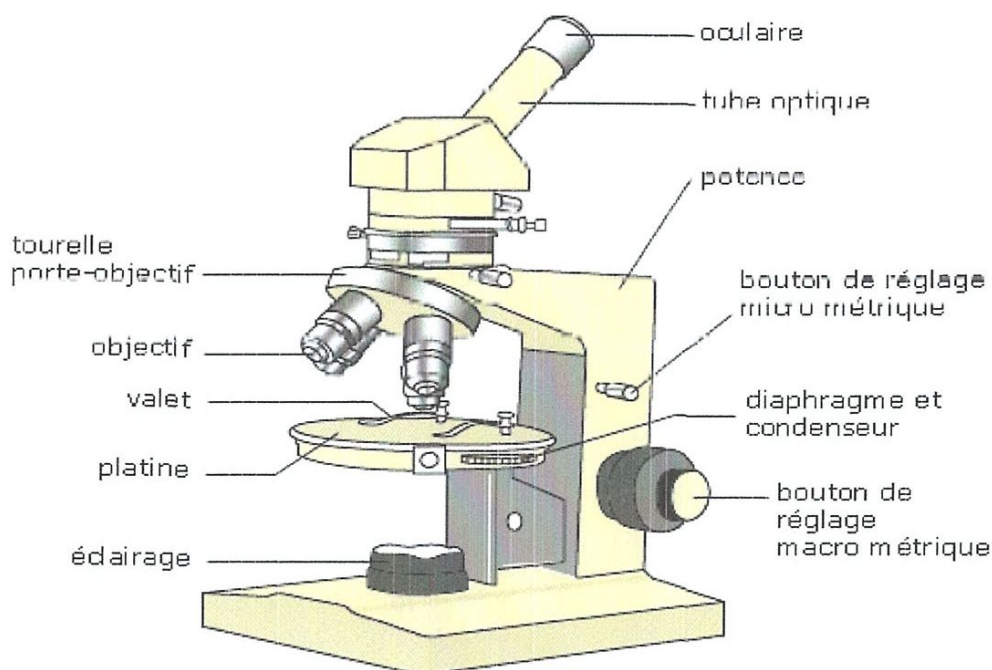
- Objectifs : lentille ou ensemble de lentilles réalisant le grossissement. Il y a en général plusieurs objectifs, correspondant à plusieurs grossissements, montés sur un barillet. Certains objectifs sont dits à immersion car leur puissance ne peut être atteinte qu'en éliminant la lame d'air entre l'échantillon couvert par la lamelle et la frontale de l'objectif. On utilise pour cela de l'huile de cèdre ou des huiles de synthèse dont l'indice de réfraction est proche de celui du verre.

- Mise au point rapide et micrométrique ; pour que l'image soit nette, il faut que l'objet soit dans le plan focal de l'objectif ; ces molettes font monter et descendre l'ensemble objectif-oculaire avec un système de crémaillère, afin d'amener le plan focal sur la zone de l'échantillon à observer ;



- Oculaire : lentille ou ensemble de lentilles formant l'image d'une manière reposante pour l'œil; les rayons arrivent parallèles, comme s'ils venaient de très loin, ce qui permet un relâchement des muscles contrôlant le cristallin ; deux oculaires placés sur une tête dite binoculaire rend plus confortable l'observation (même si elle n'apporte pas de vision stéréoscopique).

L'oculaire peut être remplacé par un appareil photographique, ou - dans le cas de la vidéo microscopie - par une caméra vidéo ou une caméra CCD pour faire une acquisition numérique. Ceci permet de faire l'observation sur un moniteur vidéo (écran de type télévision) et de faciliter l'utilisation et le traitement des images (impression, traitement informatique, télémedecine, etc.). C'est le microscope optique que nous utilisons dans le laboratoire LMESM.



*Figure 2-2 : Schéma descriptifs d'un microscope optique.*

### • Limites du microscope optique

La résolution d'un microscope désigne sa capacité à séparer des détails très voisins. Indépendamment du capteur utilisé et des aberrations ou imperfections des lentilles, la résolution du microscope optique est fondamentalement limitée par la diffraction de la lumière. En effet, du fait de la diffraction, l'image d'un point n'est pas un point, mais une tache (la tache d'Airy ou plus généralement la fonction d'étalement du point - PSF). Ainsi, deux points distincts mais voisins auront pour images deux taches dont le recouvrement peut empêcher de distinguer les deux points images : les détails ne sont alors plus résolus.

Selon la théorie d'Abbe, la limite de résolution (transverse)  $d$  d'un microscope, c'est-à-dire la plus petite distance en dessous de laquelle deux points voisins ne seront plus distingués, peut être exprimée simplement à l'aide de la longueur d'onde d'illumination  $\lambda$ , de l'indice de réfraction  $n$  en sortie d'objectif, et du demi-angle du cône de lumière maximum accessible  $\alpha$ .

$$d = \lambda / (2 n \sin \alpha) = \lambda / (2 NA) \quad (5)$$

Où  $NA$  désigne le produit  $2 n \sin \alpha$  ou ouverture numérique de l'objectif. On peut donc augmenter la résolution de deux manières :

- En augmentant l'indice de réfraction. Ceci peut être réalisé en utilisant un objectif à immersion : on immerge la frontale de l'objectif dans un liquide dont l'indice de réfraction est proche du maximum de 1,5 - celui du verre ;
- En diminuant la longueur d'onde. Toutefois, si on reste dans la lumière visible, il n'est pas possible de descendre en dessous de 400 nm.

La limite de résolution d'un microscope photonique classique est d'environ 0,2  $\mu\text{m}$ . Le microscope électronique en transmission atteindra, lui, une limite 1000 fois plus petite.

### 2-2-1- Techniques de caractérisation électrochimiques

Au cours de cette section, on présente certains nombres de techniques électrochimiques. Elles peuvent être utilisées autant pour l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'un processus d'électrodeposition que pour la formation du dépôt lui-même. La méthode principale utilisée est la voltamétrie cyclique.

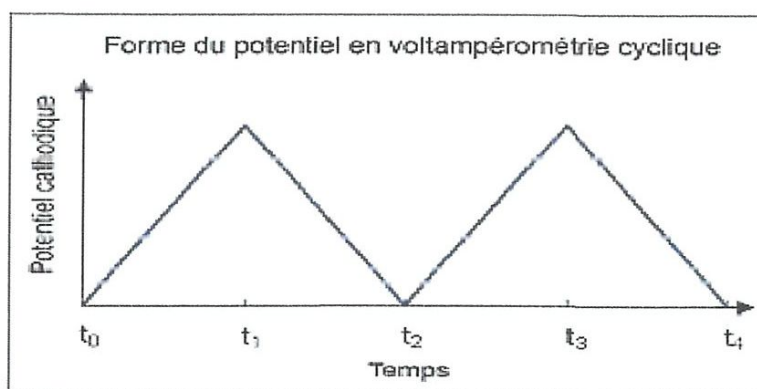
Donc il y a une technique électrochimique principale utilisée pour la caractérisation de système on peut le citer : la voltamétrie cyclique.

### 2-2-1-1 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie est une technique d'électro analyse basée sur la mesure du flux de courant résultant des phénomènes électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. La voltamétrie cyclique repose sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, Permettant la mesure des courbes  $i = f(E)$  pour l'oxydation et la réduction du composé.

#### 2-2-1-a Principe de voltampérométrie cyclique

En voltampérométrie cyclique, le potentiel d'électrode suit un potentiel modifié linéairement avec le temps, comme montré ci-contre.



*Figure 2-3 : Forme du potentiel en voltampérométrie cyclique.*

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité ( $i$ ) fonction du potentiel ( $E$ ).

Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites  $E_i$  (potentiel initial) et  $E_\lambda$  (potentiel final), choisies par l'expérimentateur. Avec une vitesse de balayage  $v$ , nous avons dans le cas de l'oxydation,  $E(t) = E_i + vt$  (balayage aller) et  $E(t) = E_i - vt$  (balayage retour) ; le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction [20]. Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en

effectuant une exploration et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel).

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la figure 2-4.

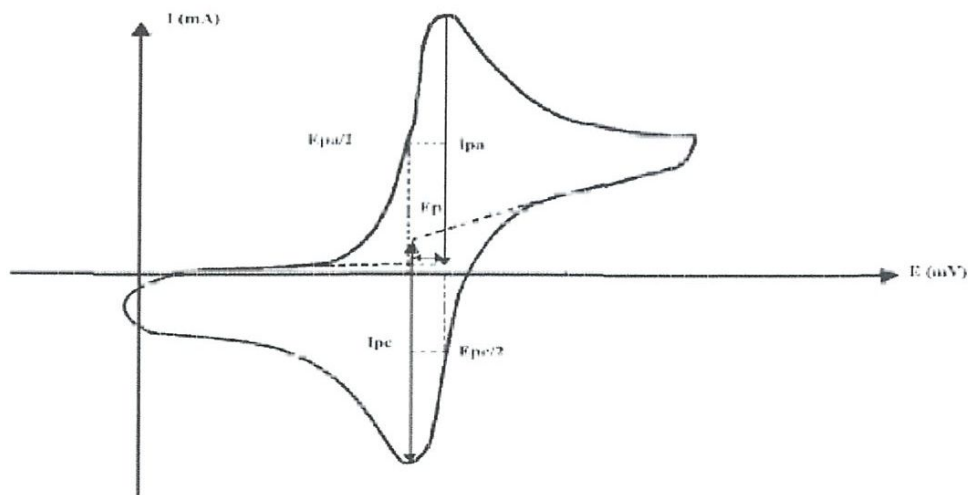
Avec :

$I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  : Courants de pic anodique et cathodique

$E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  : Potentiels de pic anodique et cathodique

$E_{pa/2}$ ,  $E_{pc/2}$  : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

$E_p$  : Différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ .



*Figure 2-4 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs Caractéristiques.*

### 2-2-1-b Mécanisme de la méthode

Si l'on considère une espèce Red présente en solution au départ, le pic de courant obtenu au balayage allé traduit l'oxydation de Red en Ox avec  $I > 0$ , c'est le courant anodique ( $I_{pa}$ ).

Quant au balayage retour, il traduit la réduction de l'espèce Ox en Red avec  $I < 0$ , c'est le courant cathodique ( $I_{pc}$ ).

Au départ, seule l'espèce Red est en solution, le potentiel initial est choisi pour qu'aucune conversion électrochimique n'ait lieu. Lorsque le potentiel augmente, l'équation de Nernst.

Impose l'augmentation de la concentration en espèce Ox et on observe donc une augmentation du courant anodique au fur et à mesure que la conversion  $Red \rightarrow Ox$  se fait. Le courant augmente jusqu'à ce que le potentiel devienne suffisamment positif pour que la

concentration en Red soit négligeable à la surface de l'électrode. A ce moment, l'intensité diminue car la concentration en Red est uniquement maintenue par la diffusion depuis la solution.

L'observation d'un maximum trouve son origine dans l'établissement d'une couche de diffusion pénétrant ensuite dans le volume de la solution. En effet, arrivée à une valeur de potentiel  $E_p$ , pour laquelle le transfert de masse est maximal, l'intensité du courant évolue selon  $t^{-1/2}$  car le transfert de masse ne parvient plus à compenser la consommation de substance électroactive à la surface de l'électrode. Cette méthode permet d'observer des phénomènes électrochimiques transitoires.

L'allure et la forme du voltampérogramme cyclique dépendent, donc, de la nature et de la rapidité du système électrochimique considéré. Dans le cas d'un système rapide Ox/Red, la loi simplifiée de Nernst suffit à expliquer les différents phénomènes. Dans le cas d'un système lent, au lieu de la relation de Nernst, pour prendre en compte les vitesses réactionnelles à la surface des électrodes, on utilise la relation de Butler-Volmer [21-22].

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées

Initialement pour un balayage aller par Randels et Sevcik [23] pour des systèmes rapides et par Delahay pour des systèmes lents [24]. Les travaux de Nicholson et Shain ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques [25]. Il existe, donc, des critères permettant de différencier ces différents systèmes en voltampérométrie cyclique [26-27].

### 2-2-1-c Critères des processus réversible, irréversible et quasi-réversible.

- **Cas d'un système rapide (réversible)**

Un système rapide est défini comme étant un système dans lequel le processus de transfert de charge entre l'électrode et les espèces électroactives est beaucoup plus rapide que le processus de transport des espèces du sein de la solution vers la surface de l'électrode. La figure 2-5 présente le profil du voltampérogramme cyclique obtenu  $n = \Delta E$  (mV)/59.

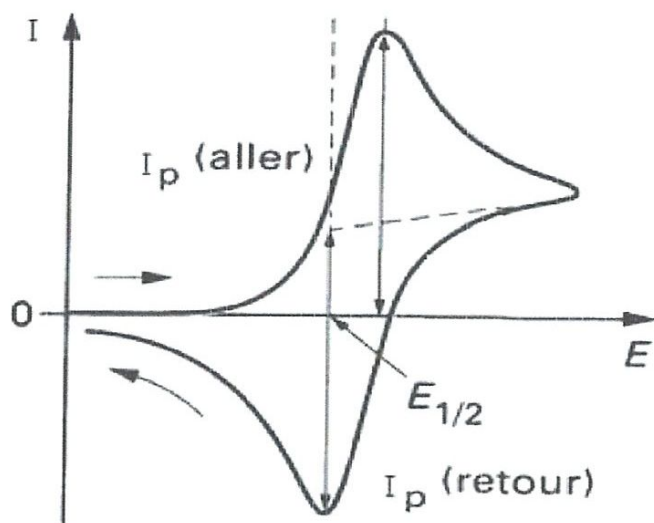


Figure-2-5 : Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système rapide.

- cas d'un système lent (irréversible)

Lorsque la vitesse de transfert de charge devient plus faible comparée à la vitesse de transfert de matière, le système est dit irréversible. Le courant reste proportionnel à la concentration et à la racine carrée de la vitesse de balayage, mais il est plus faible en raison de la teneur de la cinétique du transfert électronique. Cette cinétique est exprimée par le coefficient de transfert ( $\alpha$ ) et apparaît dans l'équation régissant l'intensité du pic  $I_p$ .

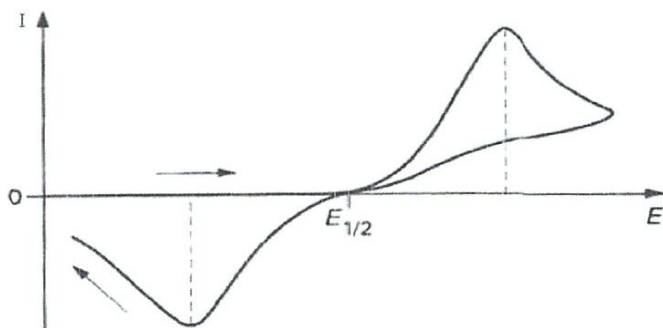


Figure 2-6 : Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système lent.

- Cas d'un système quasi-rapide (quasi-réversible)

L'étude de ce type de système a été réalisée par H. Matsuda et Y. Ayabe [23] qui ont qualifié de quasi-réversibles les réactions correspondant à un transfert de charge lent et pour lequel, cependant, la réaction inverse doit être prise en considération. Pour une telle réaction,

l'intensité du courant n'est plus strictement linéaire vis-à-vis de la racine carrée de la vitesse de balayage. La figure 2-7 présente le profil du voltampérogramme cyclique obtenu

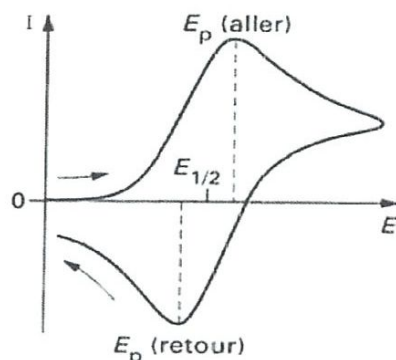


Figure 2-7 : Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système quasi-rapide.

### 2-2-1-d Transfert et transport de matière

Que ce soit dans la matière solide ou la matière liquide, il est nécessaire pour étudier a transport et le transfert de matière de considérer les 3 modes suivants :

- **la diffusion** : c'est le mouvement des espèces électroactives provoqué par un gradient de concentration créé à la suite d'oxydoréduction des espèces à la surface de l'électrode ;
- **la migration** : c'est le mouvement des espèces chargées provoqué par un gradient de potentiel appliqué à l'électrode ;
- **la convection** : c'est le mouvement des espèces en solution provoqué par des forces mécaniques (exemple : agitation de la solution).

### 2-2-1-e Composants des techniques voltampérométriques

En général, on utilise des solutions contenant outre les espèces électroactives, un sel d'électrolyte support totalement dissocié permettant de saturer la solution afin de ce placer en régime de diffusion pure. Dans ces conditions le tracé d'un voltampérogramme est de quelques millisecondes à quelques minutes. Afin d'éliminer, quand il est nécessaire, l'oxygène dissous, le mode opératoire généralement utilisé est de faire barboter un gaz inerte pendant quelques minutes [28].

La figure 2-7 donne le schéma de base d'un montage expérimentale couramment utilisé dans toutes expériences électrochimiques.

Les unités de base d'un tel montage (analyseur voltampérométrique) sont :

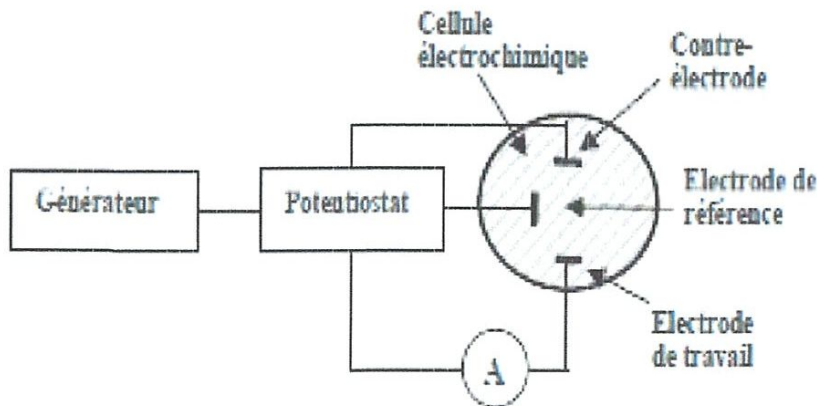
\_ Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser.

Les trois électrodes sont :

-Une électrode de travail sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer.

- Une électrode de référence dont le potentiel est constante et connu, ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel à l'électrode de travail.
- Une électrode auxiliaire appelée aussi contre-électrode qui permet de mesurer le courant circulant dans la cellule électrochimique.

-Un circuit électronique extérieur (potentiostat), auquel sont reliées les trois électrodes, permet l'application précise des fonctions potentielles et la mesure du courant résultant.



*Figure 2-8 : Schéma du dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé.*

### 2-3 Conclusion

Ce chapitre, on a traité la méthode de déposition électrochimique. Cette méthode permet d'obtenir de film de qualités supérieures. L'électrodeposition est une méthode simple et rapide et peu couteuse. Une partie de ce chapitre a été consacrée à un aperçu sur un technique de caractérisation électrochimique la voltammétrie cyclique. Le prochain chapitre, sera consacré les détails de la méthode de synthèse de l'oxyde de zinc.



## Références du chapitre 2

- [1]-A. bouziane, Thèse de Doctorat, Université de Nancy (France), 1993.
- [2]-Fumiyasu Oba, Frank Ernst, Yeonseop Yu, Run liu, Hiten M. Kothari and Yay A. Switzer, J. Am. Ceram.SOC, 253 (2005) 88.
- [3]-G. Yogeewaran, C.R. Chenthamarakshan, ASeshadri, N.R. de Tacconi, K. Rajeshwar Thin Solid Films 515 (2006) 2464-2470
- [4]-L.C Wang, N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamaraskchan, K Rajeshwar, M. Taoc, Thin Solid Film 3090-3095 (2007) 515.
- [5]-M.R. Majidi, K Asadpour-Zeynali, B. Hafezi, electrochimica Acta 1119-1126 (2009) 54.
- [6] Fang sun, Yupeng Guo, Wenbo song, Jingzhe Zhao, Lanqin Tang, Zichen Wang Journal of Crystal Growth 425-429 (2007) 304.
- [7]-Shivali Chauhan, P. Rajaram Solar Energy Materials & Solar Cells 55792 (2008) 550.
- [8]-G. Yogeewaran, C.R. Chenthamarakshan, A. Seshadri, N.R. de Tacconi, Thin Solid Films 2464-2470 (2006) 515.
- [9]-L.C. Wang, N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, M. Taoc, Thin solid 3090-3095 (2007) 515.
- [10]- Cristiane Vargas Pecequiloa, Zehbour Panossian, Elechimica Acta 38708075 (2010) 55.
- [11]-W. H. Ho, h. C. Lui, H. C. Chen, S. K. Yen, Surface Coating Technology 7100-7106 (2007) 201.
- [12] H. L. F, Von Helmholtz, Ann. Physic, 89 (1853).211
- [13] H. L. F, Von Helholtz, Ann. Physic, 7 (1879) 737.
- [14]-F.Q. Shafer, G.R. Buetner, Free Radical Biology & Medecine, 1191 (2001) 30.
- [15]- J. Lee, H. Varela, S. Uhm, Y. Tak, Electrochemistry Communication, 646 (2000) 2.
- [16] -J. V. Muydler, M. Pourbaix, Rapport Technique, 48 CEBELCOR mai 1957.
- [17] -S. Peulon, D. Lincot, Journal of the Electrochemical Society 864 (1998)145.

[18] -Th. Pauporté, D. Lincot, Journal of Electroanalytical Chemistry, 517 (2001) 54.

[19]- M. Izaki, T. Omi, Journal of the Electrochemical Society, 143 (1996) 53.

[20]- J.S. Wellings, N.B. Chaure, S.N. Heavens, I.M. Dharmadasa, Thin Solid Films, 3893 (2008) 516.

[21]- W. H. Reinmuth, J. Am. Chem.Soc, 6358 (1957) 79.

[22]-H. Matsuda, Y. Ayabe, Zeit-Elektrochem, 494 (1955) 59.

[23]- T. Yamada, T. Osa and T. Matsue, Chem. Lett., 1611 (1987)

[24]- J.Y. Lee and T.C. Tan, J. Electrochem. Soc., 1402 (1990) 137.

[25]- L. M. Abrantes et J. P. Corriera , J. Surf. Coat. Tech, 142 (1998) 107.

[26]-R.S. Nicholson, Anal. Chem, 1351 (1965) 37 (11).

[27] F. Bedioui, Voltampérométrie, Théorie et mise en œuvre expérimentale, technique de l'ingénieur, réf : P2126.

[28]-R.E. White, J.O.M. Bokris, B.E. Conway, E. Yeager, Comprehensive treatise of electrochemistry, Plenum Press, Vol 8 (1984).

# **Chapitre 3 : Méthodes expérimentales**

Ce chapitre traite les détails de la méthode de synthèse de l'oxyde de zinc. On rapporte aussi les conditions des techniques de caractérisation électrochimique utilisées.

### 3-1 Synthèse de l'oxyde de zinc

#### 3-1-1 Produits chimique

Dans la synthèse de l'oxyde de zinc on utilise les produits chimiques suivants :

- 1- Nitrate de zinc hexahydrate  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .
- 2- Nitrate de potassium  $KNO_3$ .
- 3- Eau distillée : solvant.

#### 3-1-2 Equipements et instruments

Les équipements et les instruments suivants en été utilisés a été dans le cadre de travail :

1-L'électrodéposition des films de l'oxyde de zinc a été effectuée en utilisant un potntiostat/ Galvanostat / FRA de Bio-logic piloté par ordinateur (figure 3-1).

2-Agitateur et plaque chauffante.

3- Becher (50-100ml).

4- Verre de montre.

5- Pipette de montre.

6- Spatule.

7- Balance anatytique.

8- Firole gaugée (100ml).

9- Sulfate de sodium  $Na_2SO_3$ .

10- Etuve.

11- Thermomètre.



Figure 3-1 : Potentiostat /Galvanostat / FRA.

### 3-1-3 Electrodeposition

#### 3-1-3-1 Substrat

Concernant le matériau utilisé comme substrat, plusieurs choix s'offrent comme le carbone, l'argent, le silicium doré, le cuivre, l'or et également l'acier inoxydable.....

Nous avons choisi le carbone comme substrat pour ce procédé. Ce choix est motivé par :

- 1- L'excellente stabilité chimique et électrochimique des électrodes carbone à travers une large fenêtre de potentiel.
- 2- La conductivité électrique élevée des électrodes carbone.
- 3- Le faible coût des électrodes de carbone, ce qui rend la déposition de l'oxyde de zinc sur les substrats de carbone attrayant pour l'industrie.
- 4- La nature poreuse de l'électrode de carbone.

#### 3-1-3-2 Bain d'électrodeposition

La synthèse de l'oxyde de zinc a été effectuée par déposition électrochimique en utilisant un bain d'électrodeposition contenant :

- 1- 0,5 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  : Ce produit a l'avantage d'être à la fois source d'ion de zinc et d'oxygène et de nitrate.
- 2- 0,1 M  $KNO_3$  : Nitrate de potassium, ce produit est dissous dans l'eau pour former l'électrolyte et améliorer la conductivité de l'électrolyte.

### 3-1-3-3 Cellule d'électrodéposition

L'électrodéposition a été effectuée dans une cellule à trois électrodes (figure 3-2) :

- 1-Electrode de travail : C'est le substrat de carbone.
- 2-Contre électrode (Electrode secondaire) : est un fil de platine.
- 3-Electrode de référence : (SCE) saturted calomel électrode.

Les trois électrode ont été immergées dans le bain d'électro déposition est connecter Potentiostat / Galvano stat /FRA qui piloté par ordinateur.

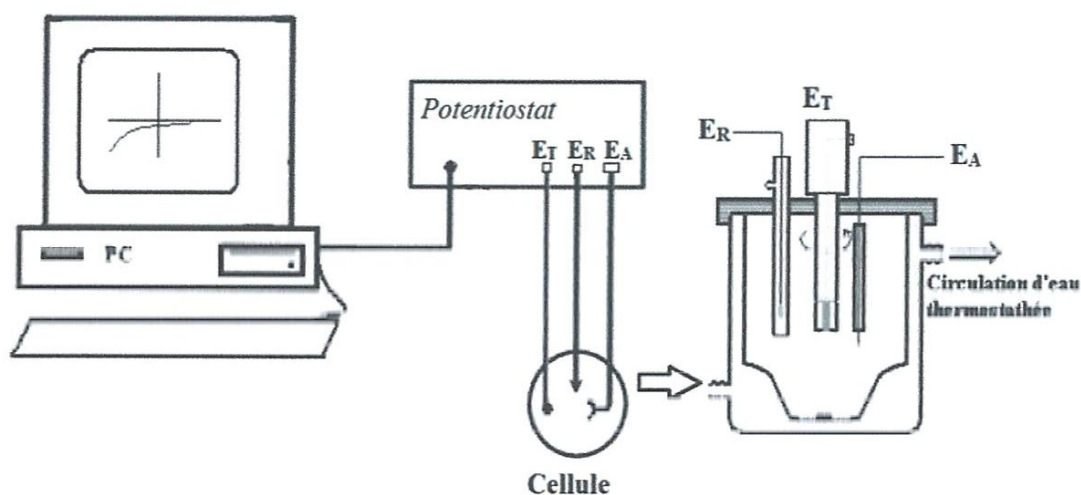


Figure 3. 2: Dispositif expérimental (la cellule et le potentiostat).

### 3-1-3-4 Conditions d'électrodéposition

L'électrodéposition a été réalisée dans les conditions suivantes :

- 1- Le bain de L'électrodéposition a été porté à une température de  $70^{\circ}\text{C}$  qui à été conservée le temps de la synthèse.
- 2- L'électrodéposition a été effectuée en mode potentiostatique en appliquant un potentiel de  $-1,1 \text{ mV/SCE}$ .
- 3- Le temps d'électrodéposition a été fixé à 20 minutes.

### 3-1-3-5 Lavage et séchage des films d'oxyde de zinc électro déposés

Les film d'oxyde de zinc électrodéposés ont été lavés avec de l'eau distillée , ensuite ont été séchages dans le tuve à une température de  $100^{\circ}\text{C}$  pendant une nuit.

### 3-1-3-6 Détermination de la masse de l'oxyde de zinc électro-déposés

La masse de l'oxyde de zinc a été déterminée en pesant le substrat de carbone nu et le film d'oxyde de zinc électro déposé sur le substrat de carbone après nettoyage et séchage selon l'équation suivante :

$$\text{Masse}(\text{ZnO}) = \text{masse}(\text{C} + \text{ZnO}) - \text{masse}(\text{C}).$$

On a utilisé la balance analytique de précision 0.0001g pour déterminer les masses.

### 3-1-3-7 Famille d'échantillons

Les quatre familles d'échantillons ont été préparées :

- 1- Famille 1 : substrat de carbone nommée C1.
- 2- Famille 2 : substrat de carbone nommée C2.
- 3- Famille 3 : Oxyde de zinc électrodéposé sur carbone avec un temps d'électrodéposition de 20 minutes nommée C1-ZnO.
- 4- Famille 4 : Oxyde de zinc électrodéposé sur carbone avec un temps d'électrodéposition de 20 minutes nommée C2-ZnO.

## 3-2 Caractérisations électrochimiques

Les échantillons synthétisés ont été caractérisés par la voltamétrie cyclique.

### 3-2-1 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée pour les caractérisations électrochimiques est constituée de trois électrodes :

- 1- Electrode de travail : C'est les échantillons objet de la caractérisation soit :
  - a) Substrat de carbone nu nommée C1.
  - b) Substrat de carbone nu nommée C2.
  - c) Oxyde de zinc électrodéposé sur carbone avec un temps d'électrodéposition de 20 minutes nommée C1-ZnO.
  - d) Oxyde de zinc électrodéposé sur carbone avec un temps d'électrodéposition de 20 minutes nommée C2-ZnO.
- 2- Electrode secondaire : est un fil de platine.
- 3- Electrode de référence : électrode Ag/AgCl.

### 3-2-2 Electrolyte et condition de caractérisations

L'électrolyte utilisé pour les caractérisations électrochimiques c'est 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Les mesures ont été effectuées à la température ambiante.

### 3-2-3 Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est une technique d'électro analyse , cette méthode base sur la mesure du flux de courant résultant des phénomènes électrochimique qui se produisent à la surface de l'électrode sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifique. L'échantillons ont été caractérisés en utilisant la voltamétrie cyclique dans une fenetre de potentiel ,allant de 0,70 à -0.30 vs Ag/AgCl. Dans ce travail en utilise une différente vitesse de balayage de 1 à 500 mV/S a été appliqué.

### 3-3 Conclusion

Ce chapitre a traite les procédés expérimentaux effectués dans ce travail de recherche. On a présenté les produits chimique, les équipements et les instruments utilisés dans le procédés d'électrodéposition a été détaillé. Une section a été allouée aux conditions expérimentales des méthodes de caractérisations électrochimiques appliquées : La voltammétrie cyclique. Dans le prochain chapitre, on exposera les résultats et discussions.



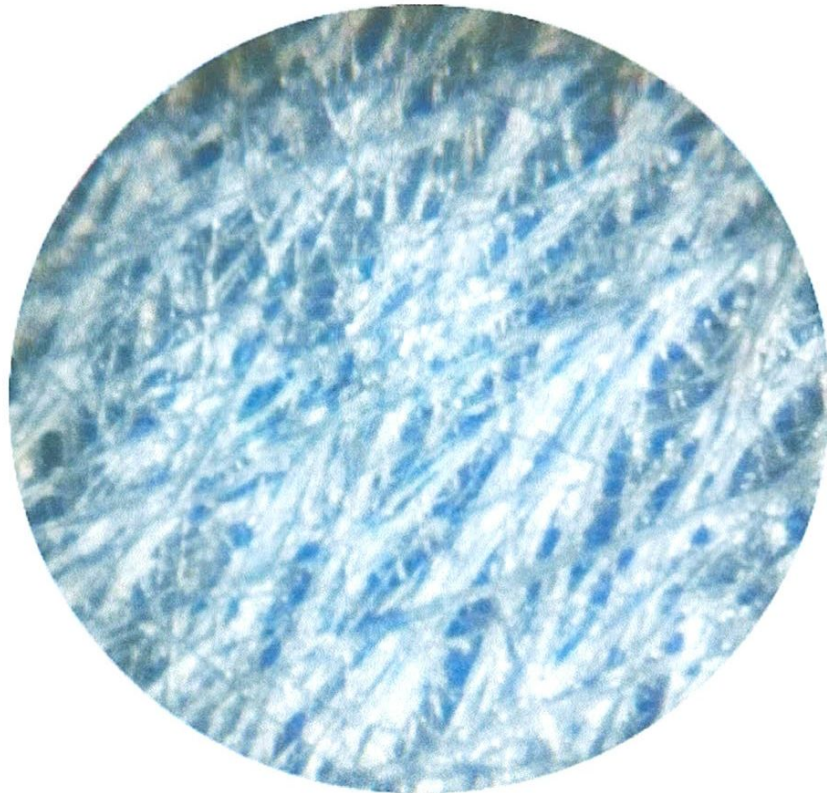
# **Chapitre 4 : Résultats et discussion**

Dans ce chapitre, on présente les résultats des synthèses et caractérisations des électrodes C1, C2, C1-ZnO et C2-ZnO. L'analyse des résultats obtenus ont permet la détermination des modes de croissance et la proposition des processus de croissance l'oxyde de zinc sur les substrats de carbone C1 et C2.

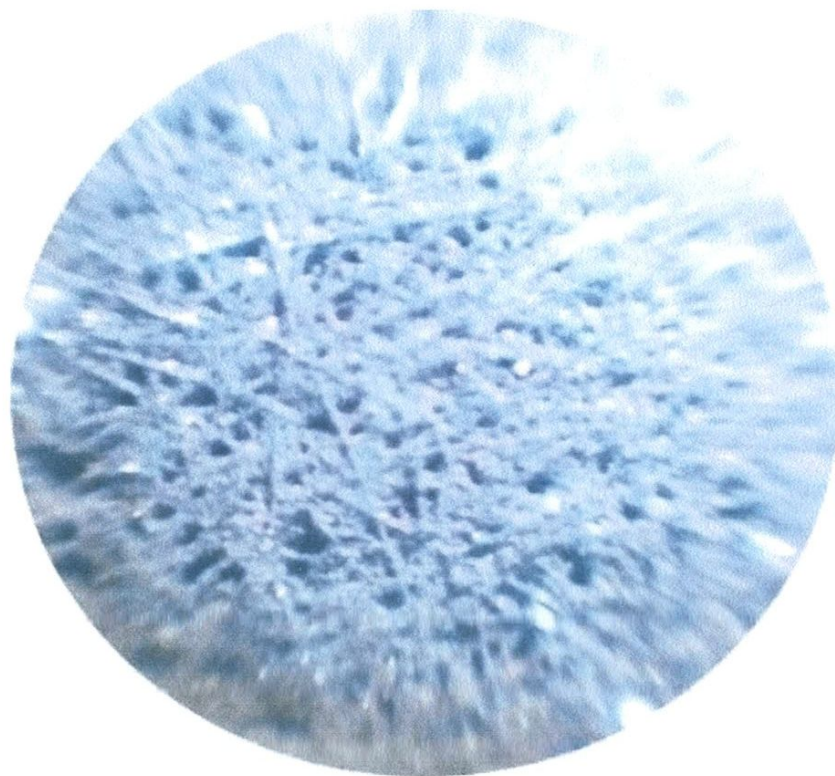
### 4-1 Caractérisation des substrats de carbone C1 et C2

#### 4-1-1 Caractérisation par microscopie optique

Les substrats de carbone de carbone C1 et C2 ont été caractérisés par microscopie optique. Les images à un grossissement 300 sont présentées dans les figures 4-1 a et b. Le substrat de carbone C1 est caractérisé par une structure fibreuse peu poreuse, toute fois Le substrat de carbone C2 montre une structure hautement poreuse.



*Figure 4-1a : Image par microscope optique de l'électrode de carbone C1 (grossissement 300).*



*Figure 4-1h : Image par microscope optique de l'électrode de carbone C2 (grossissement 300).*

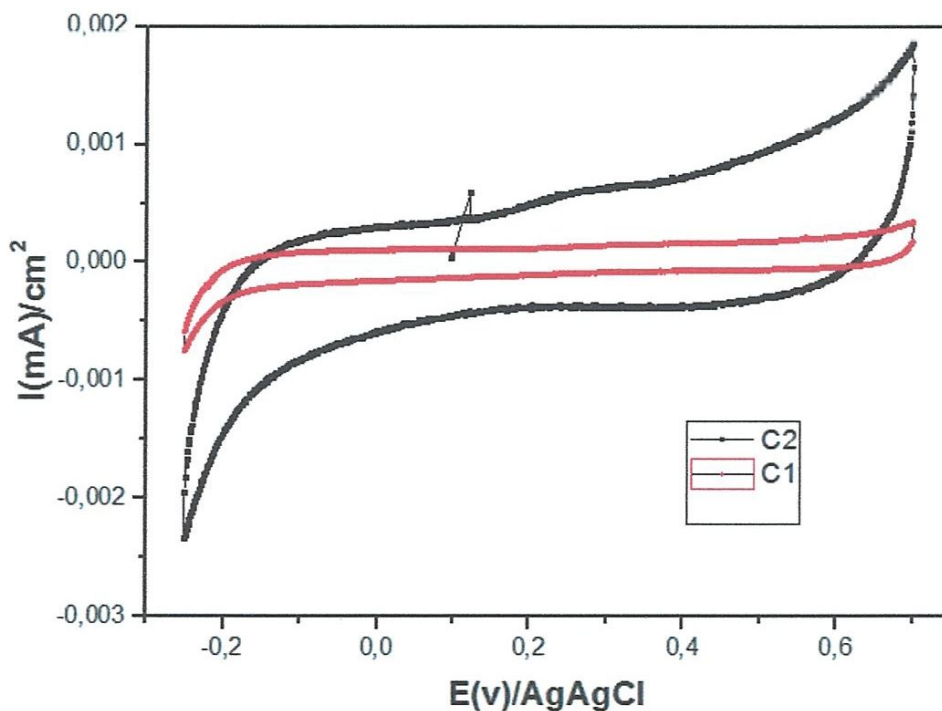
### 4-1-2 Caractérisation par voltammétrie cyclique

En l'électrochimie, la voltammétrie cyclique est une technique d'électro analyse , cette méthode est basé sur la mesure du flux de courant résultant des phénomènes électrochimique qui se produisent à la surface de l'électrode sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Le potentiostat permet d'appliquer un potentiel à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence. Le potentiel,  $V$ , varie avec une vitesse de balayage,  $v$ , constante. Le courant passe de l'électrode de travail à la contre-électrode. Un montage à trois électrodes est utilisé. Lors des mesures, l'électrode de travail est masquée par un scotch de façon à laisser  $1\text{cm}^2$  pour la surface active. Ensuite les courbes courant – potentiel sont normalisées par rapport à cette surface. Quand nous travaillons en mode potentiostatique, l'électrode de travail est maintenue à un potentiel contrôlé par rapport à l'électrode de référence. Le passage du courant se fait entre l'électrode de travail et la contre électrode. Nous utilisons dans ce cas un système à trois électrodes.

Dans cette étude, les mesures électrochimiques des électrodes de carbone C1 et C2 sont effectuées dans un électrolyte aqueux  $1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$  à la température ambiante. Les

voltammogrammes ont été enregistrés à travers une fenêtre de potentiel allant du 0,7 à -0,3 V/AgAgCl avec une vitesse de balayage 20 mV/s (figure 4-2). Les voltammogrammes des deux électrodes de carbone C1 et C2 montre un aspect quasi-rectangulaire à travers la fenêtre de potentiel étudiée avec l'absence de pics d'oxydoréduction, cela est dû au comportement capacitif la double couche électrique qui se forme au niveau de l'interface électrode de carbone / électrolyte. L'absence de pics d'oxydo-réduction à travers la fenêtre de voltage étudiée est synonyme d'absence de réactions chimiques et électrochimiques dans l'électrolyte 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ce qui rend ces deux électrodes convenables comme substrat pour l'électrodeposition et l'étude électrochimique.

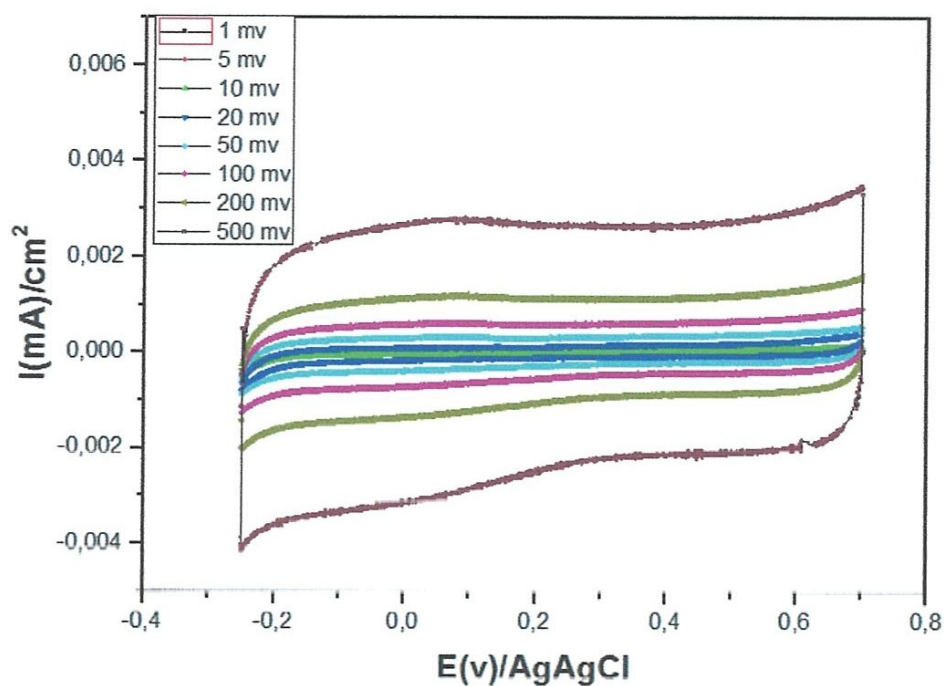
Le courant capacitif du voltammogramme de l'électrode C2 est très élevé par rapport à celui de l'électrode C1 qui est faible, cela est une indication que la surface électrochimiquement active du C2 est plus élevée que celle du C1. Ceci est dû à la structure très poreuse de l'électrode de carbone C2, ce résultat est une confirmation des observations microscopiques.



*Figure 4-2: Voltammogramme cyclique de deux électrodes de carbone C1 et C2 enregistré, la vitesse de balayage utilisée est 20 mV/s dans un électrolyte aqueux 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .*

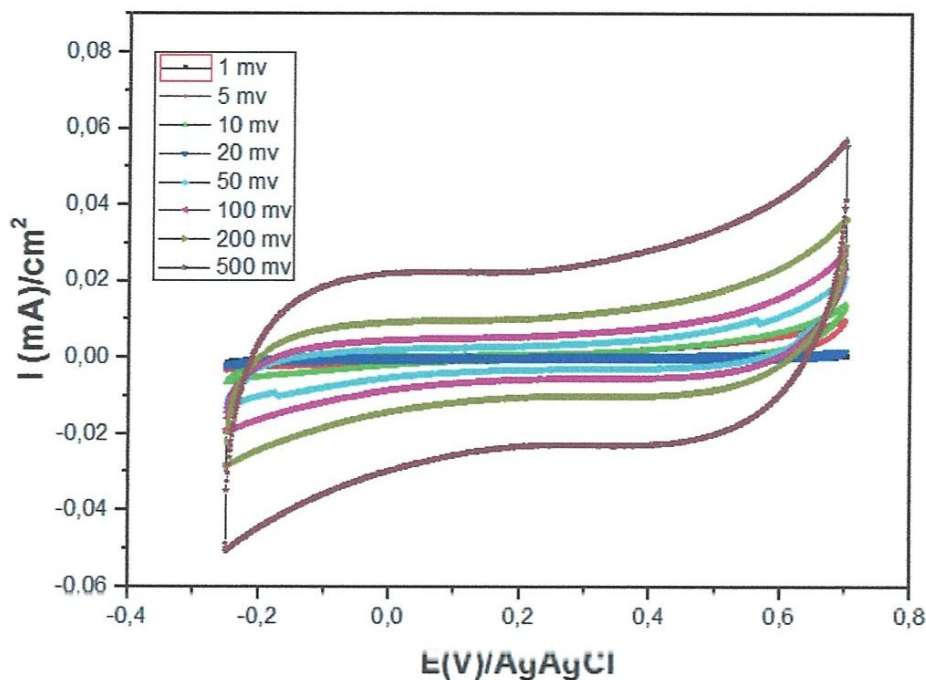
Dans la figure 4-3 on présente le voltammogramme cyclique de l'électrode de carbone C1, Les vitesses de balayage étaient variées de 1 à 500 mV/s dans un électrolyte aqueux 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Ces voltammogrammes est caractérisé par une forme rectangulaire et un courant capacitif très faible même a des vitesses de balayage très élevées.



**Figure 4-3 :** Voltammogramme cyclique de l'électrode de carbone C1, Les vitesse de balayage de 1 à 500 mV/S dans un électrolyte aqueux 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Les réponses électrochimiques de l'électrode carbone C2 en utilisant des vitesses de balayage de 1 à 500 mV/s dans un électrolyte aqueux 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont présentées dans la figure 4-4. Ces voltammogrammes sont caractérisés par une forme rectangulaire et un courant capacitif très élevé.



**Figure 4-4 :** Voltamogramme cyclique de l'électrode de carbone C2, Les vitesses de balayage étaient variées de 1 à 500 mV/S dans un électrolyte aqueux 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Les caractérisations des substrats de carbone C1 et C2 par microscopie optique et par voltammétrie cyclique dans un électrolyte aqueux 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à la température ambiante à travers une fenêtre de potentiel allant du 0,7 à -0,3 V/ Ag/AgCl revelent que :

- Les substrats de carbone C1 et C2 sont convenables pour l'électrodéposition.
- La structure du substrat de carbone C2 est très poreuse par rapport à celle du substrat de carbone C1.

La prochaine section sera consacrée à l'étude du comportement électrochimique des électrodes de carbone C1 et C2 dans le bain d'électrodéposition de l'oxyde de zinc.

#### 4-2 Comportement électrochimique des électrodes de carbone C1 et C2 dans le bain d'électrodéposition

La figure 4-5 présente les voltamogrammes cycliques des électrodes de carbone C1 et C2 enregistré à la vitesse de balayage de 20 mV/s dans un bain d'électrodéposition constitué de 0.5 M Zn (NO<sub>3</sub>) +0.1 M KNO<sub>3</sub> porté à une température de 70 °C à travers une fenêtre de balayage allant de 0.2 V/SCE à -1.6 V/SCE. Le but de cette caractérisation est l'identification des réactions électrochimiques qui se déroulent à la surface des électrodes de carbone C1 et

C2 immergé dans le bain d'électrodéposition utilisé. Les voltammogrammes obtenus sont caractérisés par deux branches, une cathodique et l'autre anodique.

### 4-2-1 Branche cathodique

Dans cette branche, on peut identifier trois zones :

#### 4-2-1-1 La première zone allant de -0,3 V/SCE à 0,3 V/SCE

Le courant de réponse est nul, cela une indication de l'absence de toute forme de réactions électrochimiques.

#### 4-2-1-2 La deuxième zone allant de -0,3 V/SCE à -1,2 V/SCE

Dans cette zone et pour les deux électrodes étudiées, on observe l'augmentation progressive d'un courant de réduction et l'apparition d'un pic de réduction. Cela est dû à la réduction des ions de nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) à des ions hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ) selon la réaction suivante [1] .



Il est important de noter que le courant de réduction est plus élevé et le pic de réduction est plus accentué pour l'électrode de carbone C2 que pour l'électrode de carbone C1, cela est une indication que la réduction des ions de nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) vers des ions hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ) se passe d'une manière plus efficace sur la surface l'électrode de carbone C2 que sur la surface l'électrode de carbone C1. En d'autres termes, l'électrode de carbone C2 réduit mieux des ions de nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) à des ions hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ) en comparaison avec l'électrode de carbone C1. Ce résultat est dû à la nature hautement poreuse de l'électrode de carbone C2. La structure poreuse offre une surface électrochimique active plus importante et améliore la réactivité chimique et électrochimique. Il a été démontré dans la section précédente par observation microscopique et caractérisation électrochimique que la structure de l'électrode de carbone C2 est plus poreuse que celle de l'électrode de carbone C1. Il est primordial de signaler que la présence des ions hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ) est nécessaire pour la formation de l'oxyde de zinc. Les ions ( $\text{OH}^-$ ) seront associés aux ions  $\text{Zn}^{+2}$  (présent dans le bain d'électrodéposition) pour la formation l'hydroxyde de zinc  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  qui se transformera en oxyde de zinc sous l'effet de la température élevée (plus de 63 °C). Ces points seront élaborés en détails dans les prochaines sections de cette étude.

4-2-1-3 La troisième zone allant de -1,2 V/SCE à -1,3 V/SCE

Pour les deux électrodes objet de l'étude et dans cette zone on observe un pic de réduction, ce pic est attribué à la formation du zinc métallique selon la réaction suivante :



4-2-2 Branche anodique

Pour les deux électrodes sous investigation, la branche anodique des voltammogrammes est caractérisée par un courant nul, ce qui signifie l'absence de toute forme de réactions chimiques ou électrochimiques. En d'autres termes, les espèces déposées lors de la phase de réduction, n'ont pas été oxydées ou décapées. Cela est une indication de la possibilité de l'électrodéposition de l'oxyde de zinc ou le zinc métallique en utilisant les substrats de carbone C1 et C2 dans les conditions expérimentales appliquées telle que le bain d'électrodéposition et la température.

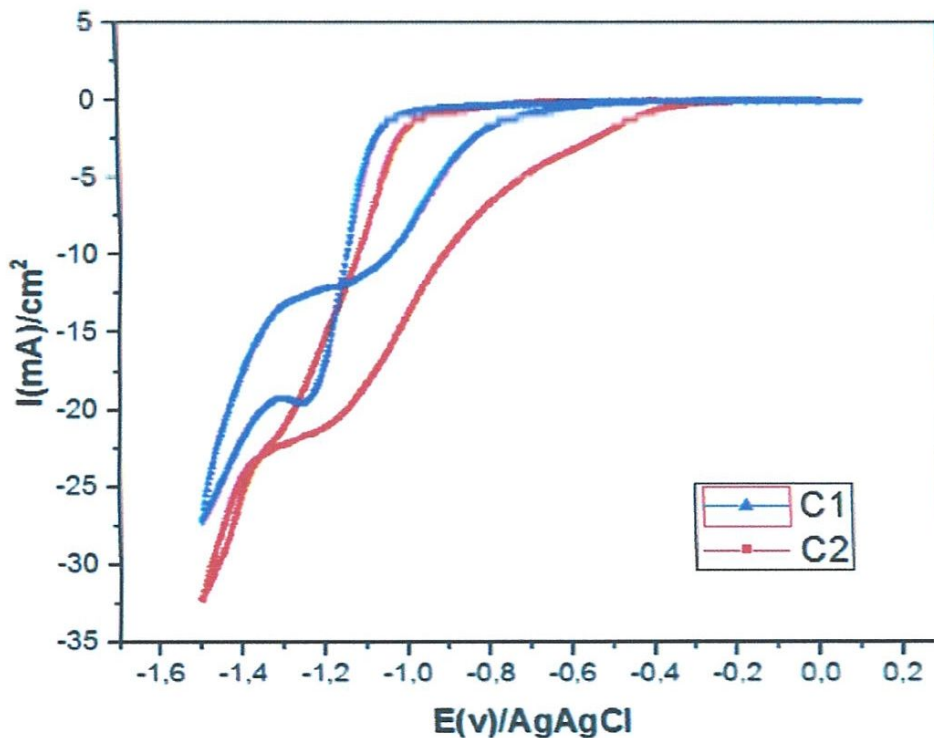


Figure 4-5 : Voltammogrammes cycliques des électrodes de carbone C1 et C2 enregistrés la vitesse de balayage 20 mV/s dans un bain d'électrodéposition constitué de 0,5 M Zn (NO<sub>3</sub>) + 0,1 M KNO<sub>3</sub> porté à une température de 70 °C.



### 4-3 Détermination du potentiel d'électrodéposition

On se basant sur les résultats obtenus et les analyses élaborés dans la section précédant, on peut déterminer le potentiel d'électrodéposition de l'oxyde de zinc sur les substrat de carbone C1 et C2 en utilisant un bain d'électrodéposition constitué de 0,5 M Zn (NO<sub>3</sub>) + 0,1 M KNO<sub>3</sub> porté à une température d 70 °C. Le potentiel le mieux approprié est -1,1 V/SCE, ce choix est motivé par : (i) ce potentiel permet la formation d'une quantité important des ions hydroxyle (OH<sup>-</sup>), ces ions sont nécessaire pour la formation de l'oxyde de zinc, (ii) ce potentiel permet d'éviter la formation du zinc métallique qui se forme au potentiel -1,2 V/SCE. En d'autre terme, il préférable d'appliquer un potentiel qui permet la production de plus possible des ions hydroxyle (OH<sup>-</sup>) sans atteindre le potentiel qui mène à l'électrodéposition du zinc métallique.

### 4-4 Electrodeposition du ZnO sur carbone

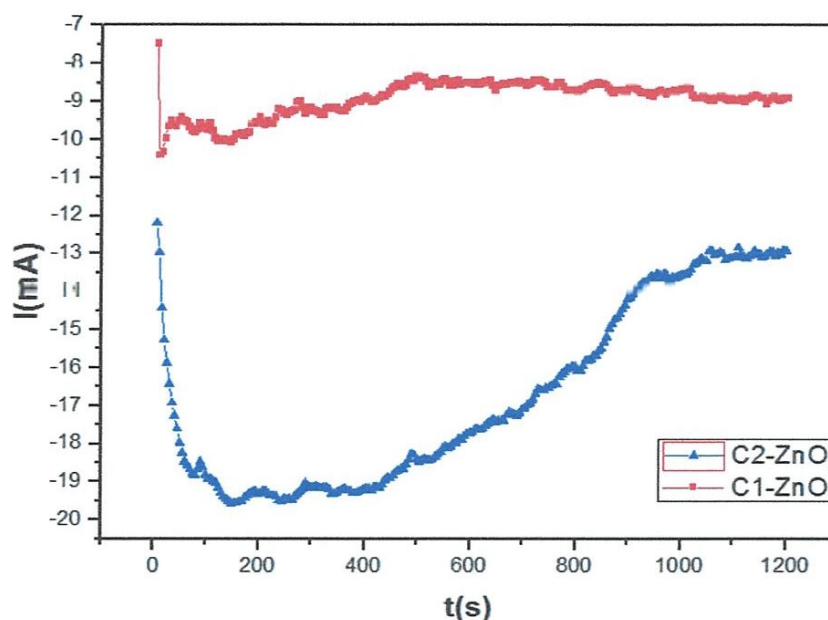
Les conditions experimentales de l'électrodeposition de l'oxyde de zinc sur les substarts de carbone C1 et C2 ont été déterminées :

- Bain d'électrodéposition consitué de 0,5 M Zn (NO<sub>3</sub>) + 0,1 M KNO<sub>3</sub>
- Température d'électrodéposition 70 °C
- Potentiel d'électrodéposition -1,1 V/SCE.
- Temps d'électrodéposition 20 minute.

La cinétique de la nucléation et la croissance du ZnO sur les substrats de carbone C1 et C2 sont étudiées en utilisant la technique chronoampèremétrie. Les courants électriques de transition obtenus lors de l'application du potentiel -1,1 V/SCE durant l'électrodéposition du ZnO sur les substrats de carbone C1 et C2 sont présentés dans la figure 4-6. Dans ces courbes  $I=f(t)$ , le courant électrique augmente rapidement durant un temps très court, ensuite il diminue rapidement cela est dû à la décharge de la double couche électrique ensuite le courant électrique augment à cause de la naissance ou la nucléations sur la surface des électrodes de nouvelles phases. Après que le courant atteint certaines valeurs, il garde ses valeurs même pour un temps plus long. Ce comportement est consistant avec le développement des zones de diffusion hémisphérique autour des noyaux de croissances qui éventuellement chevauchent et coalescent. Cela correspond avec le modèle de la diffusion linéaire sur les électrodes planes [2,3]. Ces caractéristiques sont consistantes avec le modèle de croissance des îles à trois dimensions (3D) sous contrôle de diffusion limitée. Selon ce modèle [2,3] il y a deux modes de nucléation (i) nucléation instantanée, (ii) nucléation progressive. Si le temps de nucléation est rapide en comparaison avec le temps de croissance, les noyaux sont formés sur tous les

sites de croissance possible durant un temps très court et la nucléation est considérée comme instantanée. Cependant, si le taux de nucléation est lent, la nucléation prendra place à la surface de l'électrode tandis que les centres de nucléation précédant continuent à croître et la nucléation est considéré comme progressive.

Compte tenu de la surface électrochimique active élevée de l'électrode de carbone C2 (électrode hautement poreuse), il y a plus de sites de croissance ZnO que sur le sure l'électrode de carbone C1 (électrode peu poreuse). Cela nous mène à avancer que l'électrode de carbone C1 est plus favorable à un mode de nucléation progressive, cependant l'électrode de carbone C2 est plus propice à une nucléation instantanée.



**Figure 4-6 :** Courant de transition lors de l'électrodéposition du ZnO à un potentiel de -1,1 V/SCE sur les électrodes de carbone C1 et C2.

Pour vérifier ces résultats, observations et analyses, on trace les courbes  $(I/I)_{\max}^2 = f(t/t_{\max})$  et on compare le profil des courbes obtenus avec les profils des modèles théoriques des nucléations instantanées et progressive [4]. Dans la figure 4-7, on présente les  $(I/I)_{\max}^2 = f(t/t_{\max})$  des électrodes C1-ZnO et C1-ZnO lors de l'électrodéposition potentiostatique du potentiel -1,1 V/SCE. Et dans la figure 4-8, on présente les courbes  $(I/I)_{\max}^2 = f(t/t_{\max})$  du modèle théorique pour la nucléation instantanée et la nucléation progressive [2,3]. La comparaison des profils des courbes des figures 4-7 et 4-8 permet de confirmer que l'électrode de carbone C1 est plus favorable à un mode de nucléation progressive, cependant l'électrode de carbone C2 est plus convenable à une nucléation instantanée. Des études

theoriques et experimentales plus poussées sont nécessaires pour finaliser l'élaboration de ces idées.

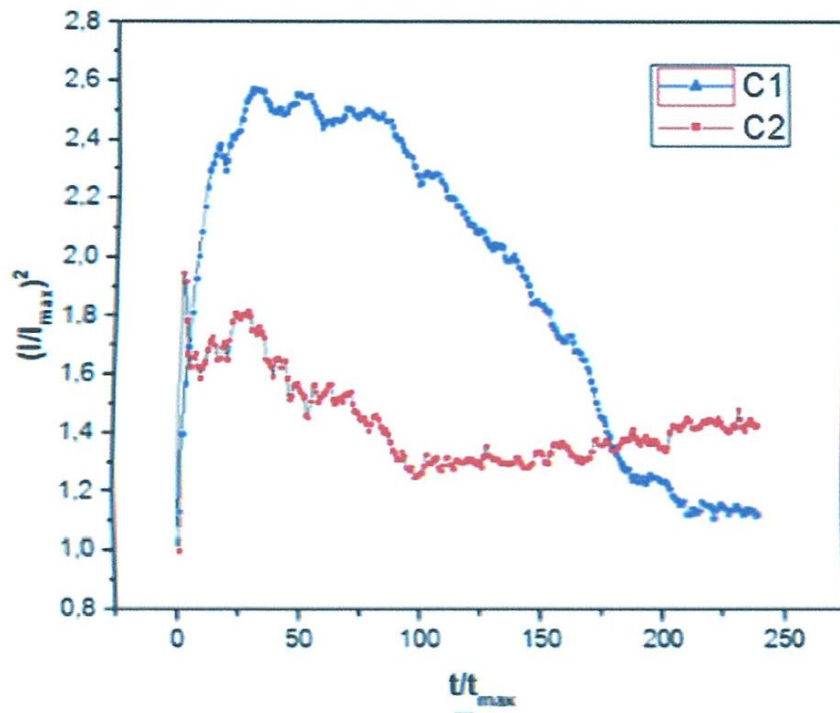


Figure 4-7 : Courbe  $(I/I)_{max}^2 - f(t/t_{max})$  pour les electrode C1-ZnO et C2-ZnO.

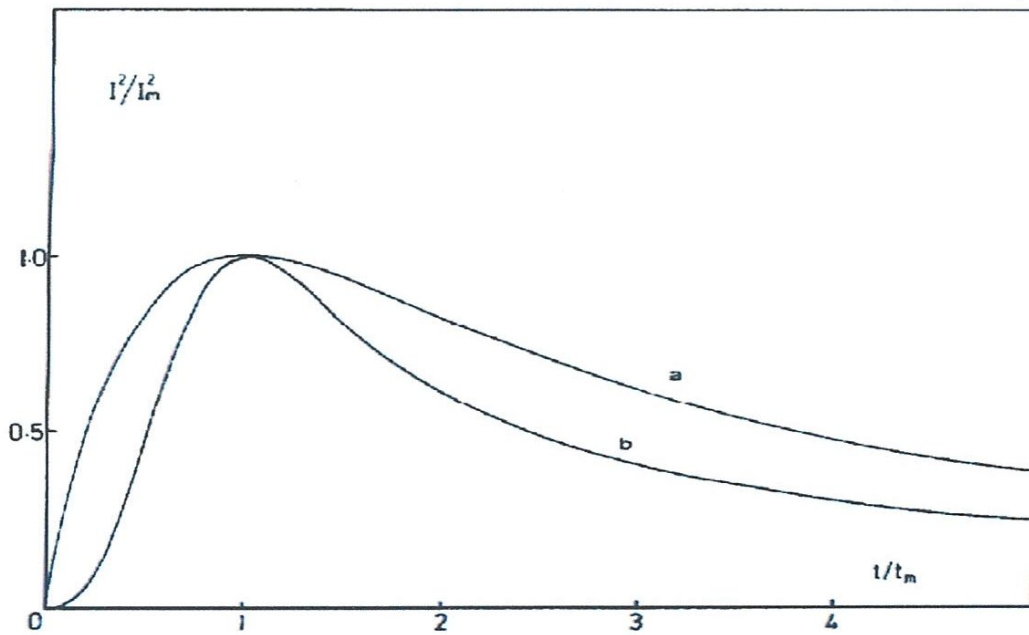


Figure 4-8 : Courbe  $(I/I)_{max}^2 = f(t/t_{max})$  pour (a) nucleation instantnée, (b) nucleation progressive [2].

#### 4-5 Masse et nombre de sites de nucléation active de l'oxyde de zinc électrodéposé

La masse et le nombre de sites de nucléation active de l'oxyde de zinc électrodéposé ont été déterminés et portés dans le tableau 4-1. La masse de l'oxyde de zinc a été mesurée par peser et le nombre de sites de nucléation active ( $N_0$ ) a été déterminé en utilisant le courant électrique de transition à partir de l'équation l'équation suivante [2,3].

$$N_0 = 0,065 (8 \pi C M / \rho)^{-1/2} (zF C / i_{\max} t_{\max})^2 \quad (3)$$

Où  $C$  est la concentration de l'électrolyte,  $zF$  est la charge molaire de l'espèce électrodéposée,  $M$  et  $\rho$  sont la masse molaire et la densité du matériau déposé respectivement.

Les masses d'oxyde de zinc électrodéposée sur les substrats de carbone C1 et C2 sont  $(3,7 \pm 0,2)$  mg et  $(3,3 \pm 0,2)$  mg respectivement. La masse électrodéposée est similaire pour les deux substrats utilisés. Les nombres de sites de nucléation active de l'oxyde de zinc sur les substrats de carbone C1 et C2 sont  $3,11 \cdot 10^4$  site/cm<sup>2</sup> et  $11,63 \cdot 10^4$  site/cm<sup>2</sup> respectivement. Il est important de mentionner que le nombre de sites de nucléation active de l'oxyde de zinc est trois fois et demi plus élevé sur le substrat de carbone poreux C2 que sur le substrat de carbone peu poreux, bien que la masse électrodéposée est pratiquement égale dans les deux cas. À partir de ces résultats, on peut soulever les constatations suivantes :

- La nature poreuse du substrat carbonique n'influe pas sur la masse du ZnO électrodéposé.
- Le substrat de carbone poreux permet l'apparition d'un nombre très élevé de sites de nucléation active de l'oxyde de zinc.
- L'électrodéposition du ZnO sur carbone hautement poreux mène à la formation de particules de petite taille mais un nombre très élevé de particule, par contre la déposition électrochimique du ZnO sur carbone peu poreux produit peu de particules mais ces particules sont d'une taille élevée.
- Le mode de croissance du ZnO sur le carbone peu poreux est une nucleation progressive, bien que le mode de croissance du ZnO sur le carbone hautement poreux est une nucleation instaentnée.

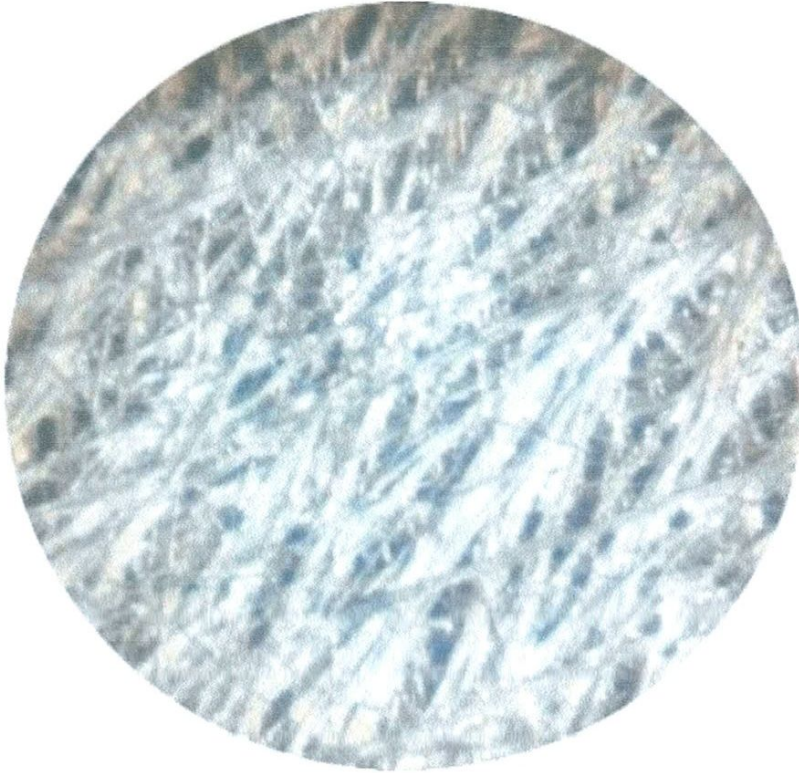
	m (mg)	$N_0$ (site/cm <sup>2</sup> )
C1-ZnO	$3,7 \pm 0,2$	$3,11 \times 10^4$
C2-ZnO	$3,3 \pm 0,2$	$11,63 \times 10^4$

**Tableau 4-1 :** La masse et le nombre de sites de nucléation active de l'oxyde de zinc électrodéposé sur les électrodes C1-ZnO et C2-ZnO.

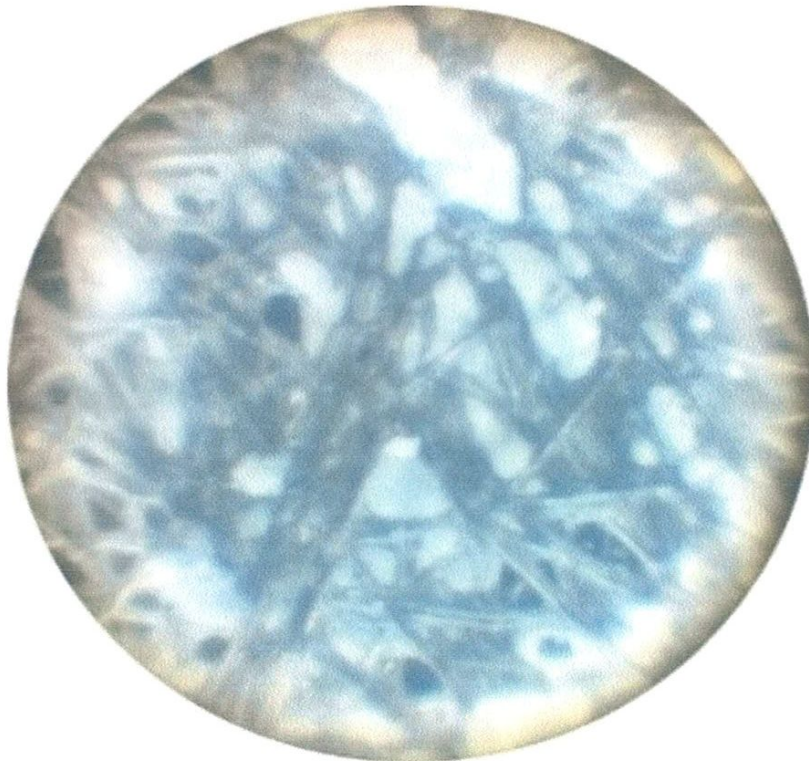
### 4-6 Caractérisation par microscopie optique des électrodes C1-ZnO et C2-ZnO

Suite à l'électrodéposition de l'oxyde de zinc sur les électrodes de carbone C1 et C2, les échantillons ont été caractérisés par un microscope optique. La figure 4-9 (a-b) montrent les images des électrodes C1 et C1-ZnO à un grossissement de 300. Le substrat C1 montre une structure fibreuse peu poreuse avec une surface des fibres propre vacante de toute forme de dépôts. Cependant la surface de l'électrode C1-ZnO est caractérisée par la présence de particules blanches de différentes tailles déposées sur les fibres de carbone du substrat C1. Il est à noter que le ZnO est caractérisé par une couleur blanche. Ces images confirment l'électrodéposition de l'oxyde de zinc sur le substrat de carbone C1. Il est nécessaire de noter que le ZnO électrodéposé sur le substrat de carbone C1 est caractérisé par (i) taille de particules relativement grosse, (ii) une couverture partielle du substrat de carbone C1.

La figure 4-10 (a-b) montre les images des électrodes C2 et C2-ZnO à un grossissement de 300. Le substrat C2 montre une structure poreuse vacante de toute forme de dépôts. Néanmoins la surface de l'électrode C2-ZnO est caractérisée par la présence de particules blanches de différentes tailles déposées sur la surface du substrat de carbone C2. Cela est une confirmation de l'électrodéposition de l'oxyde de zinc sur le substrat de carbone C2. On note que le ZnO électrodéposé sur le substrat de carbone C1 est caractérisé par (i) taille de particule relativement petite, (ii) une couverture totale du substrat de carbone C2

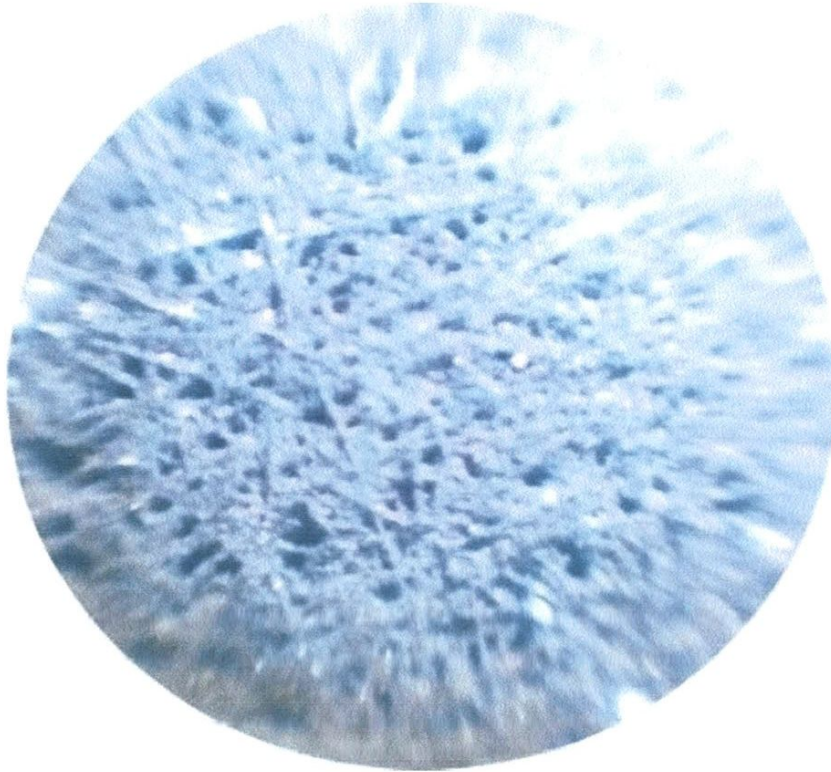


(a)



(b)

**Figure 4-9** : Image par microscope optique de l'électrode de carbone (a) C1 grossissement 300, (b) C1-ZnO grossissement 300.



(a)



(b)

*Figure 4-10 : Image par microscope optique de l'électrode de carbone (a) C2 grossissement 300, (b) C2-ZnO grossissement 300.*

4-7 Croissance du ZnO par voie électrochimique

Dans ce travail de recherche, on propose un processus de croissance d'oxyde de zinc sur un substrat de carbone peu poreux (Figure 4-11) et sur substrat de carbone hautement poreux (Figure 4-12). Dans les deux cas, le processus mis en jeu repose sur trois étapes : une étape de production des ions d' $\text{OH}^-$ , une étape de formation de l'hydroxyde de zinc  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  et d'une dernière étape qui consiste à la transformation du  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  en  $\text{ZnO}$ .

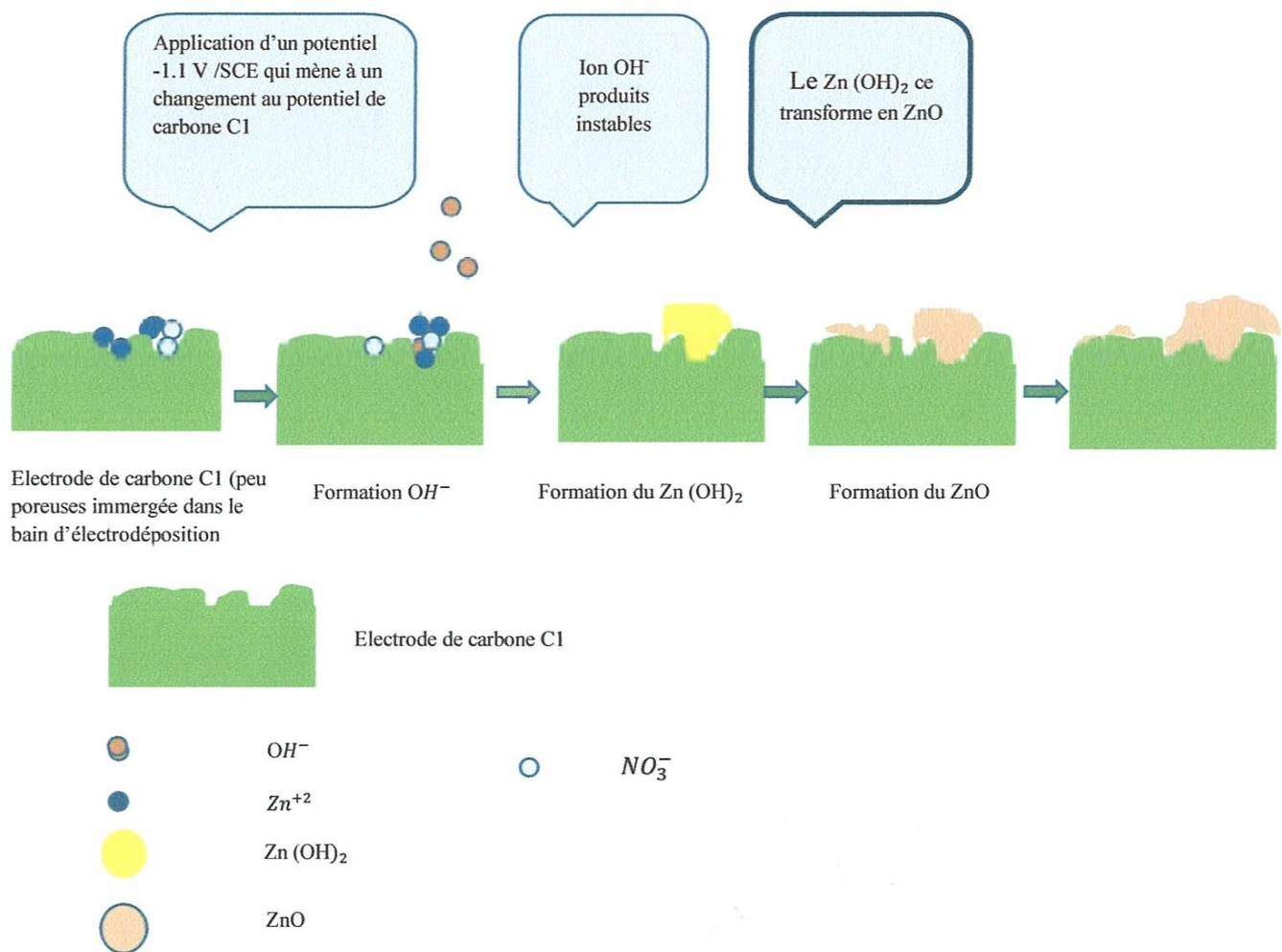


Figure 4-11 : Processus de croissance d'oxyde de zinc sur un substrat de carbone peu poreux.



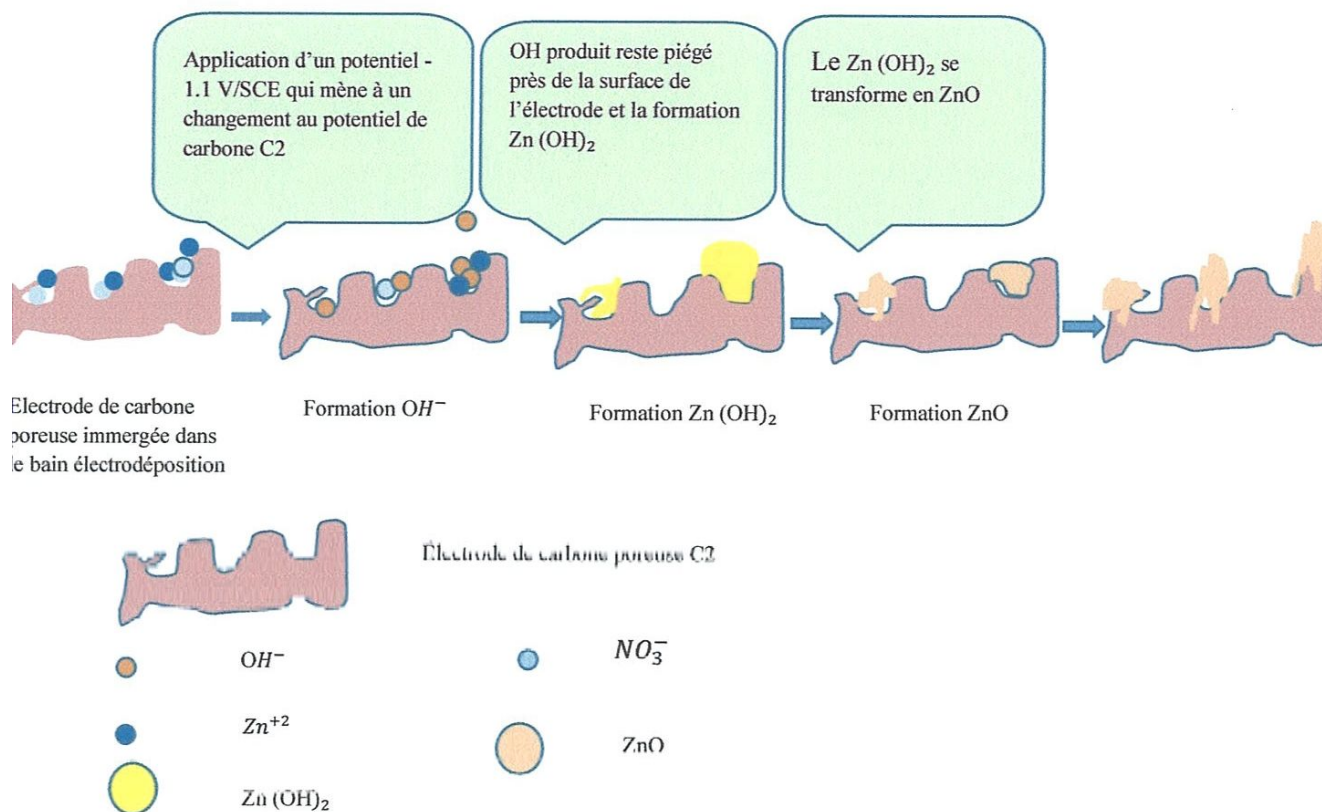


Figure 4-12 : Processus de croissance d'oxyde de zinc sur un substrat de carbone peu poreux.

#### 4-7-1 Étape de production des ions hydroxydes

Cette étape consiste à produire des ions OH<sup>-</sup> au niveau de l'électrode de travail et, de ce fait, à augmenter localement le pH à l'interface électrode/électrolyte plus précisément à l'interface mur des pores et l'électrolyte qui est confiné à l'intérieur des pores.

La production d'ions OH<sup>-</sup> se fait par réduction électrochimique selon la réaction suivante :

- Réaction (1) : Réduction des ions de nitrate NO<sub>3</sub><sup>-</sup> les ions de nitrate se trouve dans le nitrate de zinc hexahydrate Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O qui est un des éléments du bain d'électrodéposition.



La surface poreuse de l'électrode C2 permet une meilleure réduction des ions de nitrate NO<sub>3</sub><sup>-</sup> à des ions hydroxydes OH<sup>-</sup> ce qui favorise la formation de petites particule de ZnO qui couvrir

complètement la surface de l'électrode C2. Toute fois : la surface peu poreuse de l'électrode de carbone C1 produit peu des ions  $\text{OH}^-$  à l'interface électrode/électrolyte et mène à la formation de particule relativement grosse de ZnO et une couverture partielle et hétérogène du substrat de carbone C1.

### 4-7-2 Etape de croissance de l'hydroxyde de zinc

Cette étape est une réaction chimique entre les espèces présentes en solution soit les ions  $\text{Zn}^{2+}$  et les ions  $\text{OH}^-$  produites au niveau de l'électrode / solution lors de l'étape précédant pour former l'hydroxyde de zinc  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  selon la réaction suivante



Cette réaction n'est possible que s'il y a suffisamment d'ions  $\text{OH}^-$  est une augmentation significative du pH (plus que 9) au niveau de l'interface substrat/électrolyte. Le diagramme de stabilité pH-Potentiel relatif au zinc est présenté sur la figure 4-13. Le potentiel d'électrodéposition appliqué dans cette expérience est de  $-1,1 \text{ V/SCE}$  qui est équivalent à  $-0,856 \text{ V/NHE}$  (pour faciliter la lecture sur le diagramme). D'après Le diagramme de stabilité pH-Potentiel relatif au zinc la formation  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  n'est possible qu'à partir d'un pH plus que 9.

La nature poreuse de l'électrode de carbone C2 facilite le rapprochement des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$  et augmente le temps de résidence des ions à l'intérieure des pores ce qui favorise le déroulement de la réaction (5) à une distance très proche de l'électrode (à l'intérieur des pores). Cela mène à la formation du  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  sur l'électrode de carbone C2. Dans le cas d'électrodéposition de l'oxyde de zinc sur des électrodes de carbone C1 (peu poreuses), les ions de  $\text{OH}^-$  produites à l'interface électrode / électrolytes ont tendance à se propager à l'intérieure de l'électrolyte sous l'effet de l'agitation thermique et mécanique, de ce fait la réaction peut se produire à l'intérieure de l'électrolyte et pas sur l'électrode, ce qui mène à la formation des précipités dans l'électrolyte et pas de dépôts sur l'électrode.

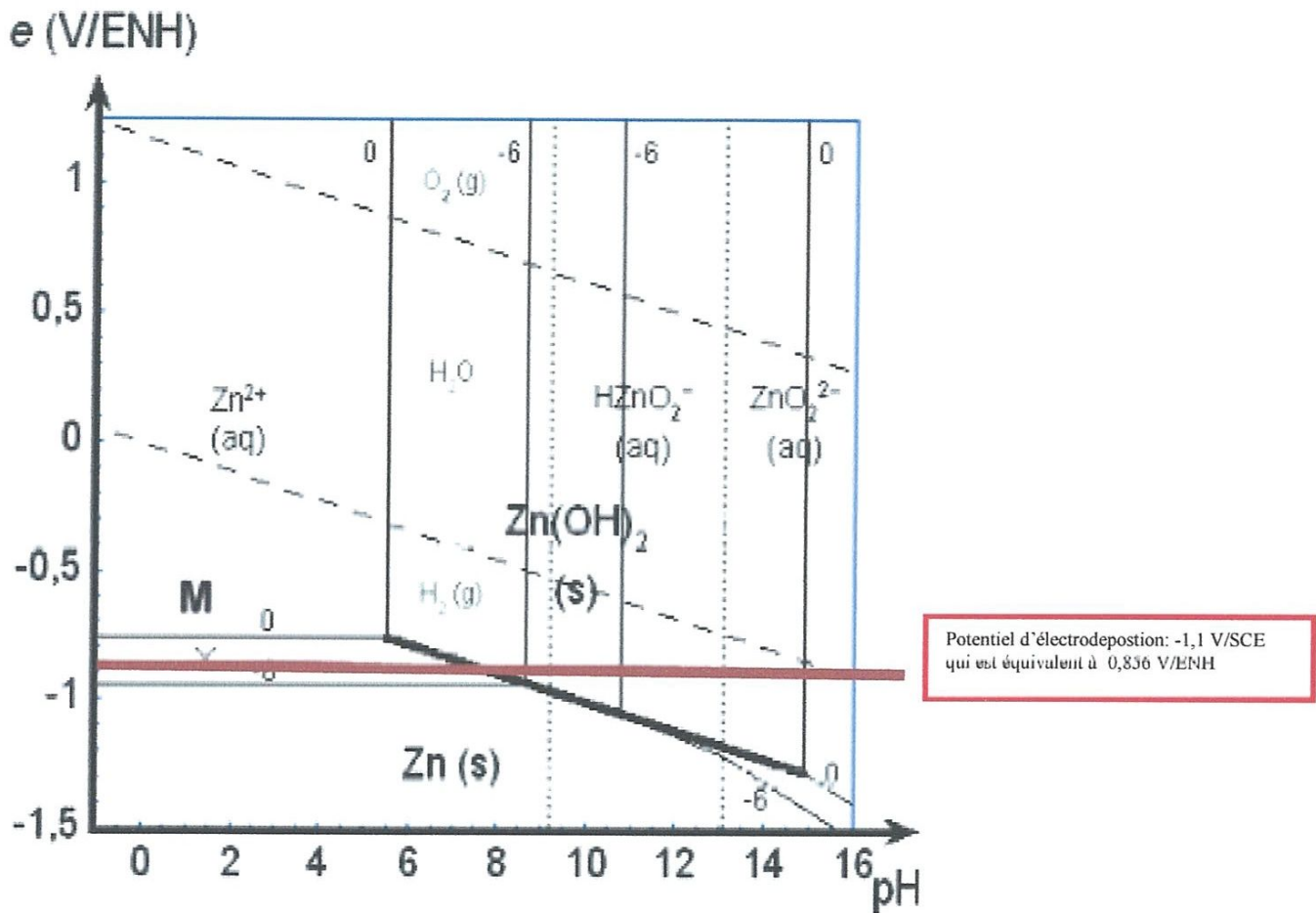
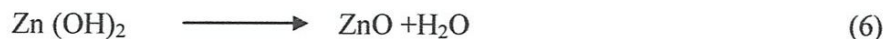


Figure 4-13 : Diagramme de stabilité du zinc en solution [5]. Ligne rouge :le potentiel d'électrodeposition appliqué.

#### 4-7-3 Étape de la transformation l'hydroxyde de zinc en oxyde de zinc

Lors de cette étape l'hydroxyde de zinc se transforme en oxyde de zinc. Á une température supérieure a 63 °C, l'hydroxyde de zinc n'est pas stable et se transforme en oxyde de zinc selon la réaction suivante :



Dans le cas de l'électrodeposition du ZnO sur le substrat de carbone poreux C1, il y a eu une production des ions OH<sup>-</sup> d'une quantité suffisante et d'une manière homogène et surtout à une distance très proche de l'électrode (de préférence de l'ordre de quelques Å<sup>o</sup>), cela a permet la formation de films (ou même des nanostructures) d'oxyde de zinc d'une qualité supérieure en

terme d'homogénéité, couverture et adhésion au substrat. Dans ce travail, on a utilisé un substrat de carbone poreux (C2) afin d'avoir des dépôts d'oxyde de zinc d'excellente qualité. La structure poreuse de l'électrode de carbone (C2) favorise la formation des ions  $\text{OH}^-$  qui peuvent être piégés à l'intérieure des pores. Aussi, cette structure poreuse facilite l'imprégnation de l'électrode en ions de  $\text{Zn}^{+2}$  due à la pénétration profonde de ces ions dans les pores. En d'autre terme, dans un espace confiné (pore) se trouve les ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{Zn}^{+2}$  dans une distance très proche l'un de l'autre et surtout d'une distance très proche de la surface de l'électrode de carbone. Cela mène à la formation de l'hydroxyde de zinc (réaction (5)) à la surface de l'électrode et pas à l'intérieure de la solution. L'électrodéposition a été effectuée à une température de 70 °C ce qui facilite la transformation de l'hydroxyde de zinc déposé sur la surface de l'électrode poreuse de carbone en oxyde de zinc. Le développement de films d'oxyde de zinc homogènes avec une couverture totale et adhésion forte au substrat a été toujours un défi scientifique, technologique et industriel.

### 4 -8 Carcterisation des électrodes C1-ZnO et C2-ZnO par voltammétrie cyclique

Les électrodes C1, C2, C1-ZnO et C2-ZnO ont été caractérisées par la technique de voltamétrie cyclique. Dans cette étude, les mesures électrochimique sont effectuées dans un électrolyte aqueux 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à la temperature ambiante. Les voltammogramme ont été enregistré à travers une fenetre de potentiel allant du 0,7 V/ AgAgCl à -0,3 V/AgAgCl avec une vitesse de balayage 20 mV/s. les voltammogrammes obtenus sont présentés dans la figure 4-14. Les voltammogramme des electrodes C1 et C2 on une forme quas-rectangulaire resultant du de la capacité de la double couche électrique qui se forme au niveau de l'interface electrode de carbone /electrolyte aqueux. La réponse électrochimique des électrodes C1 et C2 est caractérisée par une absence totale des pics d'oxydoréduction à travers la fenêtre de potentiel étudiée, cela rend cette électrode appropriées pour l'électrodéposition. L'électrode de carbone C1 montre un courant électrique faible, cela est dû la structure peu poreuse ce qui minimise la surface électrochimique active. Cependant, l'électrode de carbone C2 expose un courant électrique assez élevé résultante de la structure hautement poreuse et la surface électrochimique active élevée.

Le voltammogramme de l'électrode C1-ZnO est caractérisé par un courant électrique relativement élevé, ceci est une confirmation de l'électrodéposition ZnO électrodéposé le subtant C1.

Le voltammogramme de l'électrode C2-ZnO est caractérisé par un courant très élevé et deux pics d'oxydation et réduction qui se localisent aux potentiels  $0,35\text{V}/\text{AgAgCl}$  et  $0,35\text{V}/\text{AgAgCl}$  respectivement. Ces deux pics sont dû à l'intercalation et désintercalation des ions de l'électrolyte dans la structure du ZnO électrodéposé sur le substrat de carbone C2. La réponse électrochimique de l'électrode C2-ZnO est très différente de celle de l'électrode C2, cela est une confirmation du bon déroulement de l'électrodéposition de l'oxyde de zinc sur le substrat de carbone poreux C2.

Il est important de mentionner que la réaction entre l'oxyde de zinc électrodéposé et l'électrolyte  $1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$  est de nature pseudocapacitive. Dans un électrolyte aqueux, deux mécanismes sont envisagés pour expliquer le transfert de charges du composé pseudocapacitif. En premier lieu, il est supposé qu'un mécanisme d'adsorption/désorption par chimisorption des cations ( $\text{Na}^+$ ) se produise à la surface de l'électrode (l'équation 8).



D'un autre côté, la possibilité d'intercalation/ désintercalation des ions  $\text{Na}^+$  produise au sein du ZnO (l'équation 9) [6,7].



Il est possible que les deux mécanismes proposés se produisent simultanément, les réactions (8) et (9) sont réversible ; ainsi elle permet la charge et la décharge de l'électrode au fil des cycles d'utilisation du système de stockage d'énergie.

Compte tenu des résultats obtenus dans le cadre de ce travail de recherche, Il est à noter que l'électrode C2-ZnO peut être promoteur pour des applications en stockage électrochimique de l'énergie. Afin de pousser l'analyse et la discussion, il est nécessaire d'effectuer des caractérisations structurales en microscopie électronique à balayage, microscopie électronique à transmission, diffraction des rayons X et analyse des de surface.

#### **Référence chapitre 4**

[1]-M.Izaki. T, Omi, J, Electrochem. Soc, 143. L53 (1996).

[2]-Scharifker B, Hills G. Electrochem Acta, 879 (1983) 28.

[3]-Gunawardena G, Hills G. Montengro I, Scharifker B. J Electroanal Chem Interfacial Electrochem, 225 (1982) 138.

[4]-Lee J. Nam SC. Tak Y. Korean J Chem Eng, 161 (2005) 22.

[5] N. de Zubov, M. Pourbaix, Atlas d'Equilibres Electrochimiques (éditions M. Pourbaix), Gauthier-Villars and Cie, Paris 1963.

[6]-Youcef Guetteche. Tarik Bordjiba, Bilel Bouguerne<sup>1</sup>, Zineb Nabeti<sup>1</sup>, Ourida Mahmoudi<sup>1</sup>, Ahcen Lemzademi<sup>1</sup>, Development of Composite Material Based on Porous Microfibrous Carbon and Zinc Oxide for Energy Storage Application, J. Electrochem. Sci, 12 (2017) 1874 – 1884

[7]-Bouguerne Bilel, Mémoire de master, Synthèse et caractérisation de l'oxyde de zinc par méthodes électrochimique, Université 8 Mai 1945 Guelma a, Algérie, 2015.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

La maîtrise de l'électrodéposition de l'oxyde de zinc (ZnO) sur des substrats hétérogène tel que le carbone et la compréhension du mécanisme de croissance de cet oxyde est un défi scientifique, technologique et industriel. Dans ce projet de recherche, on a proposé la déposition électrochimique de l'oxyde de zinc sur des substrats de carbone.

Les objectifs principaux de ce projet de recherche sont : (i) l'électrodéposition de l'oxyde de zinc (ZnO) sur des substrats de carbone, (ii) la caractérisation des dépôts de ZnO développés et les substrats de carbone utilisés et (iii) la proposition d'un mécanisme de croissance du ZnO sur le carbone.

Les principales conclusions qui peuvent être tirées de ce travail de recherche sont réparties en huit parties :

La première partie de cette étude consiste à la caractérisation des substrats de carbone utilisés par microscopie optique et voltammétrie cyclique. À l'issue de cette partie, deux substrats de carbone ont été identifiés : substrat de carbone peu poreux (C1) et substrat de carbone hautement poreux (C2).

Dans la deuxième partie, on a étudié le comportement électrochimique des électrodes de carbone C1 et C2 dans le bain d'électrodéposition porté à une température de 70 °C et constitué de nitrate de potassium  $\text{KNO}_3$  et nitrate de zinc hexahydrate  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Les différentes réactions électrochimiques ont été identifiées à travers une fenêtre de potentiel allant de 0.2 V/SCE à -1.6 V/SCE.

Dans la troisième partie et à partir de l'expérience précédente, le potentiel d'électrodéposition de l'oxyde de zinc sur les substrats de carbone C1 et C2 a été déterminé (-1,1 V/SCE). Ce potentiel permet la formation d'une quantité importante des ions hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ), ces ions sont nécessaires pour la formation de l'oxyde de zinc, et permet d'éviter la formation du zinc métallique qui se forme au potentiel -1,2 V/SCE.

Dans la quatrième partie, l'électrodéposition de l'oxyde de zinc sur les substrats de carbone peu poreux (C1) et substrat de carbone hautement poreux (C2) a été réalisée ce qui a permis la formation des électrodes (C1-ZnO) et (C2-ZnO). À partir du courant de transition mesuré lors de l'électrodéposition du ZnO à un potentiel de -1,1 V/SCE sur les électrodes de carbone C1 et C2 et des analyses scientifiques, on a déterminé le mode de croissance du ZnO sur les substrats de carbone utilisés soit C1 et C2. La croissance du ZnO sur l'électrode de carbone peu poreux (C1) se déroule selon un mode de nucléation progressive, par contre la croissance



## Conclusion générale

---

du ZnO sur l'électrode de carbone hautement poreux (C2) se développe selon un mode de nucléation instantané.

Dans la cinquième partie, la masse et le nombre de sites de nucléation active de l'oxyde de zinc électrodéposé sur les substrats de carbone peu poreux (C1) et substrat de carbone hautement poreux (C2) ont été déterminés. Les masses d'oxyde de zinc électrodéposée sur les substrats de carbone C1 et C2 sont  $(3,7 \pm 0,2)$  mg et  $(3,3 \pm 0,2)$  mg respectivement. La masse électrodéposée est similaire pour les deux substrats utilisés. Les nombres de sites de nucléation active de l'oxyde de zinc sur les substrats de carbone C1 et C2 sont  $3,11 \cdot 10^4$  site/cm<sup>2</sup> et  $11,63 \cdot 10^4$  site/cm<sup>2</sup> respectivement. Le nombre de sites de nucléation active de l'oxyde de zinc est trois fois et demi plus élevé sur le substrat de carbone poreux C2 que sur le substrat de carbone peu poreux, bien que la masse électrodéposée est pratiquement égale dans les deux cas. À partir de ces résultats, on peut soulever les constatations suivantes : (i) La nature poreuse du substrat carbonique n'influe pas sur la masse du ZnO électrodéposé. (ii) Le substrat de carbone poreux permet l'apparition d'un nombre très élevé de sites de nucléation active de l'oxyde de zinc. (iii) l'électrodéposition du ZnO sur le carbone hautement poreux mène à la formation de particules de petite taille mais un nombre très élevé de particules, par contre la déposition électrochimique du ZnO sur carbone peu poreux produit peu de particules mais ces particules sont d'une taille élevée.

Les résultats de la caractérisation par microscopie optique des électrodes C1-ZnO et C2-ZnO ont été portés dans la sixième partie. Les images confirment l'électrodéposition du ZnO sur C1 et C2. Le ZnO électrodéposé sur le substrat de carbone C1 est caractérisé par des particules de taille élevée et une couverture partielle du substrat de carbone C1. Cependant, le ZnO électrodéposé sur le substrat de carbone C2 est caractérisé par des particules de petite taille et une couverture totale du substrat de carbone C2.

Selon les résultats obtenus et les analyses élaborées un mécanisme de croissance du ZnO par voie électrochimique sur des substrats de carbone a été proposé dans la septième partie. Ce processus est mis en jeu trois en étapes distinctes : une étape de production des ions OH<sup>-</sup> à partir de la réduction des ions de nitrate NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, une étape de formation de l'hydroxyde de zinc Zn(OH)<sub>2</sub> et d'une dernière étape qui consiste à la transformation du Zn(OH)<sub>2</sub> en ZnO. Les avantages de l'utilisation d'un substrat de carbone hautement poreux (C2) par rapport un substrat de carbone peu poreux (C1) sont : (i) l'électrode poreux réduit mieux les ions de nitrate ce qui mène à la production d'une quantité importante d'ions OH<sup>-</sup>. La nature hautement poreuse améliore la réactivité chimique et électrochimique des électrodes.

## Conclusion générale

---

L'électrode de carbone peu poreuse produit peu d'ions d' $\text{OH}^-$ . (ii) La nature poreuse de l'électrode de carbone mène au confinement des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$  à l'intérieur des pores et à l'augmentation du temps de résidence des ions proche à la surface de l'électrode ce qui favorise la formation du  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  sur l'électrode. Cela contribue à la formation de film homogène qui adhère fortement au substrat de carbone. Dans le cas des électrodes peu poreuses, une quantité considérable du peu des ions  $\text{OH}^-$  produit ne sera pas piégée dans les pores et les ions  $\text{OH}^-$  auront tendance à propager vers l'intérieur de l'électrolyte sous l'effet de l'agitation thermique, mécaniques et les phénomènes de diffusion. À cet effet, la réaction entre des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$  se passe à l'intérieure de l'électrolyte et cela mène à la précipitation du  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ou  $\text{ZnO}$  à l'intérieure de l'électrolyte et pas sur le l'électrode carbone. (iii) Le substrat de carbone poreux permet l'apparition d'un nombre très élevé de sites de nucléation active de l'oxyde de zinc et il est favorable à un mode de croissance instantané, cela mène à la formation de petites particules et une couverture totale du substrat.

Dans la huitième partie, les électrodes C1-ZnO et C2-ZnO ont été caractérisées par la technique de voltammétrie cyclique. Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans un électrolyte aqueux 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à la température ambiante. Les voltamogrammes ont été enregistrés à travers une fenêtre de potentiel allant du 0,7 V/ Ag AgCl à -0,3 V/Ag AgCl en utilisant une vitesse de balayage de 20 mV/s. Les résultats obtenus confirment l'électrodéposition du ZnO. La réaction entre l'oxyde de zinc électrodéposé et l'électrolyte 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est de nature pseudo capacitive. Dans un électrolyte aqueux 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et une électrode en ZnO, deux mécanismes sont envisagés pour expliquer le transfert de charges du composé pseudo capacitif. En premier lieu, il est supposé qu'un mécanisme d'adsorption/désorption par chimisorption des cations ( $\text{Na}^+$ ) se produit à la surface de l'électrode et d'un autre côté, la possibilité d'intercalation/ désintercalation des ions  $\text{Na}^+$  qui se déroule au sein du ZnO. Il est possible que les deux mécanismes proposés se produisent simultanément.

Compte tenu des résultats obtenus dans le cadre de ce travail de recherche, Il est à noter que l'électrode C2-ZnO peut être un excellent candidat pour des applications en stockage électrochimique de l'énergie. Pour finaliser l'étude, il est nécessaire d'effectuer des caractérisations structurales en microscopie électronique à balayage, microscopie électronique à transmission, diffraction des rayons X.