

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOD MAMMERI, TIZI OUZOU



FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

**THESE DE DOCTORAT**  
**SPECIALITE : CHIMIE**  
**OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX**

Présentée par :

**Mme BOZETINE Hakima Ep L'HOCINE**

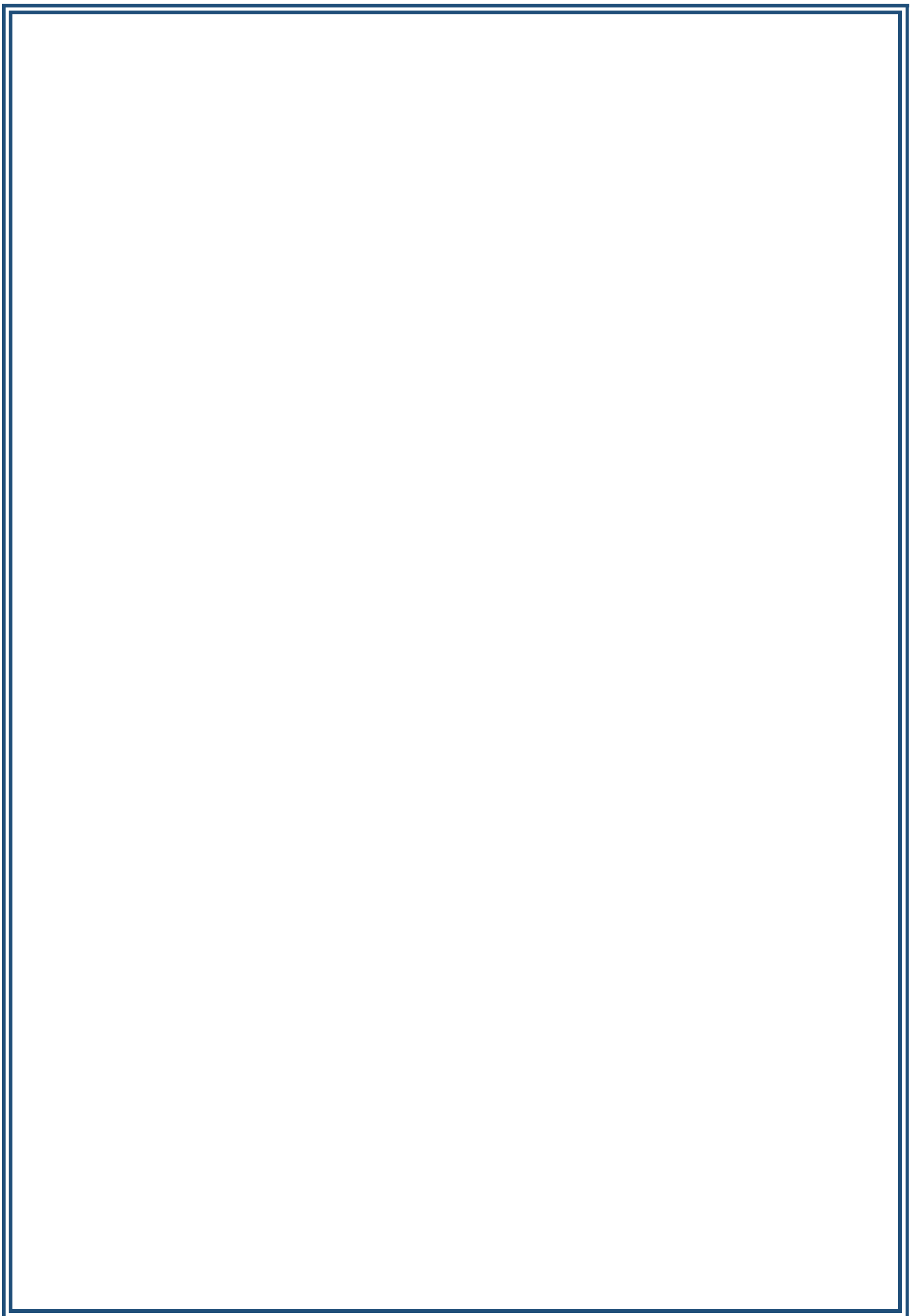
Sujet :

*Synthèse des nanostructures de ZnO par la  
méthode hydrothermale et leurs applications*

Devant le jury d'examen composé de :

<b>M<sup>r</sup> Smail MEZIANE</b>	Professeur	UMMTO	Président
<b>M<sup>r</sup> Toufik HADJERSI</b>	Directeur de Recherche	CRTSE (Alger)	Rapporteur
<b>M<sup>r</sup> Omar ELKECHAI</b>	Professeur	UMMTO	CO-Rapporteur
<b>M<sup>r</sup> Ahcene CHAOUCHI</b>	Professeur	UMMTO	Examineur
<b>M<sup>r</sup> Lakhdar GUERBOUS</b>	Directeur de recherche	CRNA (Alger)	Examineur
<b>M<sup>r</sup> Aissa KEFFOUS</b>	Directeur de recherche	CRTSE (Alger)	Examineur

**Soutenue le 02/02/2017**



## *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire du CRTSE d'Alger en collaboration avec ceux du CNRS de Lille et du LCAGC de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.*

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance et ma profonde gratitude à Monsieur le Directeur de Recherche, Hadjersi Toufik, Directeur de laboratoire au CRTSE-Alger pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son équipe et pour avoir accepté de diriger et encadrer ce travail de thèse. Je le remercie pour son soutien moral, ses encouragements, sa compréhension et sa patience tout au long de cette thèse.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur Elkechai Omar, Co-Directeur de thèse pour son soutien moral et ses encouragements.*

*Je remercie aussi Monsieur Boukherroub Rabah, Directeur de Recherche au CNRS pour son accueil lors du stage que j'ai effectué dans son laboratoire et qui m'a permis de faire des avancées significatives dans mon travail de thèse.*

*J'exprime aussi mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur Tezkrat Said, Directeur du laboratoire LCAGC et Monsieur le Professeur Chaouchi Ahcène pour leur accueil au laboratoire qui m'a permis de compléter quelques manipulations.*

*Je remercie vivement, le Professeur Méziane Smail, pour l'honneur qu'il m'a fait de présider ce jury.*

*Mes profonds remerciements vont à Messieurs les Directeurs de Recherche Keffous Aissa et Guerbous Lakhdar et le Professeur Chaouchi Ahcene, pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'accepter d'examiner et juger le travail de cette thèse.*

*J'adresse mes sincères remerciements à tous les membres de centre de recherche CRTSE, pour leur contribution à la réalisation de ce travail en particulier, Messieurs Cheraga Hocine et Mennari Hamid et à tous ceux du Centre de Recherche (CNRS) de Lille pour leur compréhension durant mon séjour, en particulier Alexandre Baras pour l'aide qu'il m'a apportée.*

*Un grand merci va également à Monsieur Saifi Amirouche Ingénieur et Responsable du MEB à l'Université de Tizi-Ouzou pour les nombreux travaux de caractérisation qu'il a réalisés dans le cadre de cette thèse. Merci pour sa compréhension.*

*Un grand merci à tous mes amis et collègues de l'Université de Tizi-Ouzou pour leur aide, leur soutien et leurs encouragements durant toutes ces années de collaboration et de travail.*

*Je remercie la famille Saadi et la nourrice de mes enfants, Tata Kheloudja qui a bien pris soin d'eux pendant mes absences et m'a ainsi facilité tous mes déplacements, notamment au CRTSE Alger pour réaliser ce travail.*

*Mes remerciements chaleureux vont vers mes parents qui ont été toujours derrière mes réussites, mon mari, ma sœur, mes frères et mes belles sœurs qui ont contribué, chacun à sa façon, à la concrétisation de ce travail. Enfin, je dédie ce travail à :*

*-mes quatre anges: Cylia, Anis, Alycia, Sofiane dont la présence m'a toujours donné l'espoir et le courage de mener à terme ce travail : excusez-moi pour toutes mes absences !*

*-la mémoire de ma grande mère qui est derrière ma réussite malgré son absence ces dernières années.*

*Merci à tous*

## Table de matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

### Chapitre I : Synthèse bibliographique

#### Partie A : Généralités sur l'oxyde de Zinc

<b>I.1 Définition .....</b>	<b>6</b>
I.2 Propriétés générales.....	6
I.2.1 Propriétés cristallines .....	6
I.2.1.1 Structure cristalline.....	6
I.2.1.2 La structure Wurtzite de ZnO.....	6
I.2.1.3 Paramètres de maille .....	7
I.2.2 Propriétés électroniques de l'oxyde de zinc .....	7
I.2.3 Propriétés optiques du ZnO .....	8
I.2.4 Propriétés électriques du ZnO.....	9
I.2.5 Propriétés électromécaniques de l'oxyde de Zinc .....	10
<b>I.3 Synthèse de l'oxyde de Zinc .....</b>	<b>11</b>
I.3.1 Méthodes physiques .....	11
I.3.2 Méthodes chimiques .....	11
<b>I.4 Applications de l'oxyde de Zinc .....</b>	<b>13</b>
I.4.1 TCO (Oxyde Conducteurs Transparent) .....	13
I.4.2 Cellules photovoltaïques .....	13
I.4.3 Diodes électroluminescentes .....	15
I.4.4 Les Vitrages intelligents et couche de revêtement anti UV 16.....	14
I.4.5 Détecteurs de gaz .....	14
I.4.5.1 Principe de fonctionnement d'un capteur de gaz.....	14
I.4.5.2 Adsorption d'un gaz à la surface d'un semi-conducteur.....	15
I.4.5.3 Caractéristiques d'un capteur de gaz .....	15

---

La sensibilité .....	16
Le temps de réponse et de recouvrement.....	16
La réversibilité.....	16
La Sélectivité.....	16
Température de fonctionnement .....	16
I.4.6 La photocatalyse .....	16
I.4.6.1 Définition de la photocatalyse.....	16
I.4.6.2 Le principe de la photocatalyse .....	17
I.4.6.3 Photocatalyseur .....	19
I.4.6.4 Effet de la capacité d'adsorption du catalyseur .....	20
<b>Partie B: les jonctions p-n</b>	
<b>II.1 Introduction.....</b>	<b>21</b>
<b>II.2 Définition.....</b>	<b>21</b>
<b>II.3 Différents types de jonction.....</b>	<b>21</b>
II.3.1 Homojonction.....	21
II.3.2 Hétérojonction.....	21
II.3.3 Jonction métal-semi-conducteur.....	22
II.3.4 Structure MIS (Métal Isolant Semiconducteur).....	22
<b>II.4 Notion de la zone de charge d'espace.....</b>	<b>22</b>
<b>II.5 Niveau de Fermi.....</b>	<b>22</b>
<b>II.6 Grandeurs de transfert de charge .....</b>	<b>23</b>
II.5.1 Le travail de sortie.....	23
II.6.2 L'affinité électronique.....	23
II.6.3 Barrière de potentiel.....	24
<b>II.7 Diagramme des bandes d'énergie.....</b>	<b>24</b>
II.7.1 Contact métal-semi-conducteur.....	24
II.7.2 Contact semi-conducteur -semi-conducteur.....	25
<b>II.8 Diode p-n.....</b>	<b>26</b>
II.8.1 Caractéristiques d'une diode.....	26

---

II.8.1.1 La tension de seuil .....	26
II.8.1.2 Courant de fuite .....	27
II.8.1.3 Tension de claquage.....	27
II.8.2 Expression du courant d'une diode.....	27
<b>Partie C: Le matériau hybride semi-conducteur/carbone quantum dot (CQDs)</b>	
<b>III.1 Généralités sur les carbones dots (CQD) .....</b>	<b>28</b>
III.1.1 Définition.....	28
III.1.2 Méthodes de synthèse des carbones.....	28
III.1.2.1 Bottom-up.....	28
III.1.2.2 Top-down.....	29
III.1.3 Propriétés des CQDs.....	29
III.1.3.1 Solubilité et toxicité.....	29
III.1.3.2 Fluorescence.....	29
III.1.3.3 La photostabilité.....	30
III.1.3.4 Fonctionnalisation.....	30
III.1.3.5 Upconversion de photoluminescence.....	30
III.1.4 Applications des CQDs .....	30
III.1.4.1 Bio-médecine.....	30
III.1.4.2 Détecteur chimique .....	31
III.1.4.3 Optoélectronique.....	31
III.1.4.4 Catalyse.....	31
III.2 Les matériaux hybrides Organique/Inorganique.....	32
III.2.1 Définition .....	32
III.2.2 Matériaux hybrides Inorganique/CQDs .....	32
III.2.2.1 Matériaux hybrides Semi-conducteur/CQDs .....	32
III.2.2.2 Synthèse et applications des matériaux hybrides semi-conducteurs .....	32
<b>Conclusion .....</b>	<b>33</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>34</b>

## Chapitre II: Méthodes de synthèse et de caractérisation

<b>II.1 Introduction</b> .....	<b>41</b>
<b>II.2 Elaboration de ZnO par la méthode hydrothermale</b> .....	<b>41</b>
II.2.1 Définition.....	41
II.2.2 Mécanisme de croissance par la méthode hydrothermale.....	41
<b>II.3 Elaboration des couches minces de ZnO</b> .....	<b>42</b>
II.3.1. Nettoyage des substrats .....	42
II.3.2 Préparation de la solution mère .....	42
II.3.3 Effet de la nature de substrat .....	43
II.3.4 Effet de traitement de la surface du substrat .....	43
a) Traitement avec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub> .....	43
b) Traitement avec KMnO <sub>4</sub> .....	43
II.3.5 Dépôt des films de ZnO .....	43
II.3.6 Réalisation des hétérojonctions: p-Si/n-ZnO et p-Si/ n-ZnO:I .....	44
<b>II.4 Elaboration des poudres ZnO pur et de matériau hybride ZnO/CQDs</b> .....	<b>46</b>
II.4.1 Produits utilisés.....	46
II.4.2 Préparation de ZnO pur .....	46
II.4.3. Préparation des CQDs et ZnO/CQDs.....	46
<b>II.5 Méthodes de caractérisation</b> .....	<b>47</b>
II.5.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	47
II.5.2 Microanalyse en dispersion d'énergie (EDX).....	47
II.5.3 Microscopie électronique à transmission (MET) .....	48
II.5.4. Diffraction des rayons X (DRX) .....	48
II.5.5 Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTR) .....	48
II.5.6 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) .....	50
II.5.7 Analyse thermogravimétrique (ATD/TG).....	50
II.5.8 Photoluminescence (PL) .....	51
II.5.9 Spectroscopie UV-Visible.....	51

II.5.9.1 Détermination de la largeur de la bande interdite (gap optique).....	52
a) Energie de gap des couches minces.....	52
b) Energie de gap des nanopoudres.....	53
II.5.10 Caractérisation courant-tension (I-V).....	54
II.5.11 Spectroscopie d'impédance.....	54
<b>II.6 Conclusion.....</b>	<b>56</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>57</b>

## **Chapitre III : Dépôt des films de ZnO sur différents substrats et l'effet de dopage sur leurs propriétés**

<b>III.1 Introduction.....</b>	<b>59</b>
<b>III.2 Dépôt de ZnO sur différents substrats et effet de traitement de surface.....</b>	<b>59</b>
III .2.1 Influence du type de substrat.....	59
III.2.1.1 Caractérisation morphologique.....	59
III.2.1.2. Caractérisation structurale .....	61
III.2.2 Influence de traitement des substrats.....	62
III.2.2.1.Caractérisation morphologique .....	62
III.2.2.2 Caractérisation Structurale.....	64
<b>III.3Etude des propriétés morphologiques, structurales optiques et électriques des films de ZnO pur et ZnO dopés à l'iode .....</b>	<b>65</b>
III.3.1 Introduction.....	65
III.3.2 Etude des propriétés morphologiques, structurales et optiques .....	66
III.3.2.1 Caractérisation morphologique .....	66
III.3.2.2 Caractérisation structurale.....	69
III.3.2.3 Caractérisation optique.....	70
a) Spectres de transmission.....	70
b) Calcul de gap optique.....	71
III.3.3 Caractérisation électrique des films de ZnO non dopé et ZnO dopé avec l'iode .....	72

III.3.3.1 la caractéristique I -V.....	72
III.3.3.2 Extraction des paramètres des hétérojonctions.....	73
III.3.3.3 Caractérisation par impédance.....	76
III.3.4 La réponse spectrale.....	81
III.3.5 Détection de CO <sub>2</sub> .....	82
<b>III.4 Conclusion .....</b>	<b>87</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>87</b>

## **Chapitre IV : Synthèse et caractérisation de matériau hybride ZnO/CQDs**

<b>IV.1 Introduction .....</b>	<b>91</b>
<b>IV.2 Synthèse et caractérisation des matériaux .....</b>	<b>92</b>
IV.2.1 Synthèse des CQDs.....	92
IV.2.2 Caractérisation des CQDs .....	93
IV.2.2.1 Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	93
IV.2.2.2 Spectroscopie de fluorescence .....	94
IV.2.3 Synthèse des poudres de ZnO pure et de nanocomposite ZnO/CQDs.....	95
IV.2.4 Caractérisation des poudres de ZnO pur et de nanocomposites ZnO/CQDs .....	95
IV.2.4.1 Diffraction des Rayons X (DRX) .....	95
IV.2.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET)....	97
IV.2.4.3 Microanalyse en dispersion d'énergie (EDX) .....	99
IV.2.4.4 Spectroscopie Infrarouge (FTR).....	100
IV.2.4.5 Spectroscopie de photoélectrons-X(XPS).....	101
IV.2.4.6 Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	106
IV.2.4.7 Spectroscopie UV-Visible.....	106
<b>IV.3 Application à la photocatalyse .....</b>	<b>109</b>
IV.3.1 Dégradation photocatalytique de la Rhodamine B.....	109
IV.3.2 Cinétique de dégradation.....	113
IV.3.3 Régénération de catalyseur.....	114
IV.3.4 Effet des CQDs et les mécanismes possibles de la photodégradation.....	115

IV.3.5 Détection des radicaux hydroxyles .....	117
<b>IV.4 Conclusion.....</b>	<b>121</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>121</b>
<b>Conclusion général .....</b>	<b>125</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>128</b>

## Conclusion générale

L'objectif de ce travail était la modification des propriétés des nanostructures de ZnO obtenues par la méthode hydrothermale sous forme de couche mince et de poudre.

Dans la première partie, nous avons étudié la modification des propriétés des films de ZnO par un dopage anionique avec l'iode.

Des films de ZnO non dopés et dopés avec l'iode ont été obtenus pour étudier l'effet de dopage sur les propriétés morphologiques, structurales et optiques de ces films.

La morphologie des films est significativement affectée par l'incorporation de l'iode. Les résultats DRX ont montré que les films non dopés et dopés ont une structure hexagonal wurtzite avec une orientation préférentielle selon l'axe c. Les propriétés optiques des films de ZnO non dopés et dopés avec l'iode ont été examinées. Les films obtenus étaient optiquement transparents ( $T > 70\%$ ) et leur énergie de gap varie en fonction de la concentration de l'iode.

Pour étudier les propriétés électriques de nos films nous avons réalisé des hétérojonctions de types p-Si/n-ZnO et p-Si/n-ZnO:I.

La caractéristique (I-V) des différentes hétérojonctions ont montré un comportement de rectification. La valeur de potentiel de seuil est égale à 0,8V pour l'hétérojonction n-ZnO/p-Si, cette valeur varie en fonction de la quantité d'iode dans les films pour atteindre une valeur maximale pour 5% d'iode. Nous avons constaté que le facteur d'idéalité était différent de la valeur unitaire et qui augmentait avec la concentration de l'iode. Cependant on a remarqué que la résistance série diminue lorsque la concentration de l'iode augmente pour atteindre une valeur de 170  $\Omega$  pour une concentration de 20%.

Les résultats de la réponse spectrale obtenus indiquent que les diodes p-Si/n-ZnO et p-Si/n-ZnO:I peuvent être utilisées comme un photodétecteur dans la gamme du visible et du proche infrarouge. On a constaté aussi que la diode p-Si/n-ZnO peut être utilisée comme un détecteur de gaz de CO<sub>2</sub>.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié la modification des propriétés des poudres de ZnO par l'hybridation avec les CQDs. Des poudres de ZnO pur et ZnO/CQDs ont été synthétisées et caractérisées dans le but d'étudier leurs propriétés photocatalytiques. Des tests de la photodégradation de la Rhodamine B sous la lumière visible ont été effectués.

La caractérisation structurale par DRX a montré que les nanoparticules de ZnO et ZnO/CQDs se cristallisent dans la structure hexagonale de type wurtzite, sans aucune autre phase secondaire et la direction préférentielle de croissance cristalline est orientée suivant le plan (101). L'analyse EDX de matériau hybride ZnO/CQDs a indiqué que ce matériau contient le carbone, l'oxygène et le zinc.

L'analyse XPS a confirmé cette composition et elle a indiqué que les CQDs n'existent pas comme dopant dans le nanocomposite. Cependant ces dernières sont dispersées dans les nanoparticules de ZnO, un résultat montré par la caractérisation (METHR). La caractérisation par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a confirmé l'interaction entre les Cdots et le ZnO pur.

Les résultats des tests photocatalytiques ont indiqué que le nanocomposite ZnO/CQDs séché à 200°C présente une meilleure activité photocatalytique que le ZnO pur. La présence des nanoparticules de carbone (CQDs) a amélioré la performance photocatalytique par l'augmentation de la capacité d'adsorption des molécules organiques et/ou une meilleure séparation des paires électrons/trous. Cependant la détection des radicaux hydroxyles par les mesures de fluorescence a suggéré que ces espèces jouent un rôle important dans le processus photocatalytique.

Au terme de cette thèse quelques perspectives sont envisageables en ce qui concerne les applications des nanostructures de ZnO obtenues :

L'effet de l'iode sur la sensibilité de la diode vis-à-vis du gaz de CO<sub>2</sub>.

L'effet de la quantité des CQDs sur les propriétés catalytiques de ZnO.

L'application du matériau hybride ZnO/CQDs pour la détection de gaz.

## Liste des symboles, Acronymes et constantes

### Symboles

Symbole	Nom	Unité
$\sigma$	Conductivité électrique	$S.m^{-1}$
$T$	Température	$K$
$J$	Densité de courant électrique	$A.m^{-2}$
$V$	Tension	$V$
$V_a$	Tension arbitraire	$V$
$I$	Courant	$A$
$I_s$	Courant de saturation	$A$
$R$	Résistance	$\Omega$
$t$	Temps	$s$
$v$	Vitesse	$m.s^{-1}$
$m$	Masse	$Kg$
$q$	Charge	$C$
$\tau_e$	Temps de relaxation	$s$
$\Phi_m$	Travail de sortie du métal	$J$
$\Phi_{sm}$	Travail de sortie du semiconducteur	$eV$
$\Phi_b$	Barrière de potentiel	$eV$
$\chi$	Affinité électronique du semiconducteur	$eV$
$R_s$	Résistance série	$\Omega$
$n$	Facteur d'idéalité	Sans
$S$	Surface	$m^2$
$E_g$	Énergie du GAP	$eV$
$E_F$	Énergie du niveau de Fermi	$eV$
$E_C$	Énergie du bas de la bande de conduction	$eV$
$E_V$	Énergie du haut de la bande de valence	$eV$
$k_B$	Constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$
$h$	Constante de Planck	$J.s$
$C$	Capacitance	$F$
$\lambda$	Longueur d'onde	$nm$
$f$	Fréquence	$Hz$
$\omega$	Pulsation	$rad/s$
$k$	Constante de vitesse	$min^{-1}$

## Abréviations

ZnO	Oxyde de zinc
CQDs	Carbone quantum dots
BI	Bande Interdite (GAP)
BV	Bande de Valence
BC	Bande de Conduction
E <sub>g</sub>	Energie de gap
T	Transmission
$\alpha$	Coefficient d'absorption
R	Réfectance
A	Absorbance
UV	Ultraviolet
Zni	Zinc en position interstitielle
Vo	Lacune d'oxygène
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
CVD	Dépôt chimique en phase Vapeur
TCO	Oxyde conducteur transparent
LED	Diode électroluminescente
PL	Photoluminescence
ZCE	Zone de charge d'espace
P-Si	Silicium de type p
n-ZnO:I	Oxyde de zinc dopé avec l'iode de type n
Si(n)	Silicium de type n
NHE	Electrode normal d'hydrogène
E <sub>FSC</sub>	Energie de niveau de Fermi dans le semi-conducteur
E <sub>FM</sub>	Energie de niveau de Fermi dans le métal
E <sub>0</sub>	Energie de niveau de vide
$\chi$	Affinité électronique
$\Phi_b$	Barrière de potentiel
U <sub>A</sub>	Potentiel de l'anode
U <sub>B</sub>	Potentiel de la cathode

## Liste des figures

<b>Figure I.1 :</b> Structure cristalline du ZnO (Wurtzite).....	7
<b>Figure I.2 :</b> Structure de bandes du ZnO .....	8
<b>Figure I.3:</b> Transmission d'un film d'oxyde de zinc recuit pour différentes températures.....	9
<b>Figure I.4:</b> Variation de la réponse S en fonction du temps t, permettant de déduire le temps de réponse $t_{90\%}$ et le temps de recouvrement $t_{r90\%}$ .....	16
<b>Figure I.5:</b> Schéma montrant les bandes d'un oxyde semi-conducteur sous excitation photonique .....	19
<b>Figure I.5:</b> Schéma d'une jonction p-n.....	21
<b>Figure I.6:</b> Contact métal- semi-conducteur avant l'équilibre.....	26
<b>Figure I.7:</b> Contact métal- semi-conducteur à l'équilibre thermodynamique.....	24
<b>Figure I.8:</b> Bandes d'énergie de deux semi-conducteur 1et 2 avant contact.....	25
<b>Figure I.9:</b> Bande d'énergie de deux semi-conducteurs 1et 2 à l'équilibre thermodynamique .....	25
<b>Figure I.10:</b> Schéma d'une diode p-n associé à son symbole.....	26
<b>Figure I.11:</b> Structure des carbones dots.....	28
<b>Figure I.12:</b> Propriétés et applications pertinente des CQDs.....	31
<b>Figure II.1:</b> Photo d'un échantillon de silicium avec résine (vue de face) .....	45
<b>Figure II.2:</b> Schémas de l'hétérojonction Al/n-ZnO/p-Si/Al .....	45
<b>Figure II.3:</b> Photo de la diode Al/n-ZnO/p-Si/Al .....	45
<b>Figure II.4:</b> Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l.....	49
<b>Figure II.5:</b> Représentation d'un diagramme de Ponde.....	55
<b>Figure II.6:</b> Diagramme de Nyquist d'un oxyde métallique .....	55
<b>Figure II.7:</b> Représentation d'un circuit équivalent (a) et d'un diagramme de Niquist correspondant (b) .....	56
<b>Figure III.1:</b> Images MEB de nanostructure de ZnO obtenues sur différents substrats: InP (a), Ge(b), p-Si (110) (c), n-Si (111) (d), p- GaAs (e), verre(f) .....	60
<b>Figure III.2:</b> Diffractogramme X d'un film de ZnO déposé sur un substrat de verre (a) et de GaAs de type p (b) .....	61

<b>Figure III.3:</b> Images MEB au faible (a, c, e et g) et au fort grossissement (b, d, f, et h) des nanostructures de ZnO obtenues sur le n-Si sans traitement (a, b), oxydé avec le $\text{KMnO}_4$ (c, d), oxydé avec le $\text{H}_2\text{O}_2$ (e, f) et oxydé avec le $\text{HNO}_3$ (g, h).....	63
<b>Figure III.4:</b> Diffractogramme X d'un film de ZnO déposé sur un substrat de Silicium activé avec $\text{HNO}_3$ (a), $\text{KMnO}_4$ (b) .....	64
<b>Figure III.5:</b> Images MEB en plan au faible et au fort grossissement des nanostructures de ZnO non dopées (a,b) et dopées avec l'iode:5% (c, d),10% (e, f), 20%(g, h).....	67
<b>Figure III.6:</b> Images MEB en section des nanostructures de ZnO non dopées (a) et dopées avec l'iode: 5% (b), 10% (c), 20% (d) .....	68
<b>Figure III.7:</b> Spectres de diffraction X (DRX) des films de ZnO non dopé et dopés avec l'iode avec différents taux (5%,10%,20%) (a), Elargissement des spectres (DRX) des films de ZnO non dopé et dopés (b).....	69
<b>Figure III.8:</b> Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO non dopé et ZnO dopé avec différentes concentration de l'iode .....	70
<b>Figure III.9:</b> La courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les films de ZnO non dopé et dopé avec différents taux de l'iode.....	71
<b>Figure III.10:</b> Les caractéristiques I-V des diodes Al/ n-ZnO/p-Si/Al et Al/n-ZnO: I/p-Si/Al .....	73
<b>Figure III.11:</b> La caractéristique (I-V) directe en échelle semilogarithmique de la diode Al/n-ZnO/p-Si/Al mesurée à libre sous obscurité.....	74
<b>Figure III.12:</b> Diagrammes de Nyquist à différentes tensions de polarisation pour les hétérostructures avec des couches de ZnO dopé à l'iode à différentes concentrations: a) 0%, b) 5%, c) 10%, d) 20% .....	76
<b>Figure III.13:</b> Diagramme de Nyquist des hétérostructures avec des couches de ZnO dopé à différentes concentrations de l'iode. La tension de polarisation est de 0.6 V.....	77
<b>Figure III.14:</b> Schéma de circuit équivalent.....	78
<b>Figure III.15:</b> La Résistance $R_r$ en fonction de la tension de polarisation pour des hétérostructures à base de ZnO dopé à l'iode avec différentes concentrations.....	78
<b>Figure III.16:</b> Diagrammes de PODE: (a) d'une hétérostructure n-ZnO/p-Si avec une couche de ZnO non dopé pour différentes tensions de polarisation, (b) des hétérostructures avec des couches de ZnO dopé à l'iode avec différentes concentration, pour $V_R=0,6$ V.....	80
<b>Figure III. 17:</b> Photocourant en fonction de la longueur d'onde des hétérostructures à base de ZnO dopé à l'iode avec différentes concentrations .....	81

<b>Figure III. 18:</b> La responsivité des hétérostructures à base de ZnO dopé à l'iode avec différentes concentrations .....	82
<b>Figure III.19:</b> Caractéristique I-V d'une hétérostructure à base de ZnO non dopé à l'aire libre et en présence d'un gaz CO <sub>2</sub> .....	83
<b>Figure III.20:</b> La réponse (S%) au gaz CO <sub>2</sub> (75 ppm) en fonction de la tension de polarisation pour la diode Al/n-ZnO/p-Si/Al .....	85
<b>Figure III.21:</b> Cycle répété de réponse transitoire pour la diode Al/n-ZnO/p-Si/Al à la présence de 0,75 ppm et une tension de polarisation de 0,75V.....	86
<b>Figure IV.1:</b> Photographie de la solution des CQDs (10 <sup>-5</sup> M) préparée par la méthode hydrothermale à 50°C pendant 30 min.....	92
<b>Figure IV.2:</b> Spectre d'absorption UV-Visible: de la solution (NaOH+Fructose) à t=0 min (a) et de la solution des CQDs (10 <sup>-5</sup> M) préparée par la méthode hydrothermal à 50°C pendant 30 min (b) .....	93
<b>Figure IV.3:</b> Spectre de fluorescence de la solution des CQDs (10 <sup>-5</sup> M) préparée par la méthode hydrothermal à 50°C pendant 30 min .....	94
<b>Figure IV.4:</b> Photographie des poudres en suspension de ZnO pur (a) et de ZnO/CQDs (b) .....	95
<b>Figure IV.5:</b> Spectres DRX de nanocomposite ZnO/CQDs séché à 80°C (a) et à 200°C (b) .....	96
<b>Figure IV.6:</b> Spectre DRX de ZnO pur .....	96
<b>Figure IV.7:</b> Images MEB de ZnO/CQDs séché à 80°C (a) et 200°C (b) .....	97
<b>Figure IV.8:</b> Image MET de nanocomposite: ZnO/CQDs séché à 80°C (a,b) et 200°C (d,e) et anneaux de diffraction électronique de ZnO/CQDs séché à 80°C(c) et 200°C (f) .....	98
<b>Figure IV.9:</b> Spectres EDX de ZnO/CQDs séché à 80°C (a) et à 200°C (b) .....	99
<b>Figure IV.10:</b> Spectres Infrarouge de ZnO pure (a), CQDs (b) et ZnO/CQDs séchés à 200°C (c) .....	101
<b>Figure IV.11:</b> Spectre XPS total de ZnO/CQDs séché à 200°C.....	102
<b>Figure IV.12:</b> Spectres XPS à haute résolution des bandes C <sub>1s</sub> de ZnO/CQDs séché à 80°C (A) et à 200°C (B) .....	103
<b>Figure IV.13:</b> Spectre XPS à haute résolution de la bande Zn <sub>2p</sub> de ZnO/CQDs séché à 200°C .....	104
<b>Figure IV.14 :</b> Spectres XPS à haute résolution des bandes O <sub>1s</sub> de ZnO/CQDs séché à 80°C et à séché à 200°C (B).....	105
<b>Figure IV.15:</b> Diagramme ATG de nanocomposite ZnO/CQDs séché à 200°C.....	106

<b>Figure IV.16:</b> Spectre d'absorption UV- Visible de ZnO pur (a), ZnO/CQDs séché à 80°C (b) et séché à 200°C (c) .....	107
<b>Figure IV.17:</b> Spectres de réflectance de ZnO pur (a), ZnO/CQDs séché à 80°C (b) et ZnO/CQDs séché à 200°C (c) .....	108
<b>Figure IV.18:</b> Le tracé de $F(R_d)$ en fonction de $h\nu$ de: ZnO pur (a), ZnO/CQDs séché à 80°C (b) et ZnO/CQDs séché à 200°C (c) .....	108
<b>Figure VI.19:</b> Formule chimique de la rhodamine B (RhB) .....	109
<b>Figure IV.20:</b> Evolution des spectres d'absorption UV-Vis de la rhodamine B en fonction du temps d'irradiation avec la lumière visible ( $\lambda > 420$ nm) en absence d'un catalyseur.....	110
<b>Figure IV.21 :</b> Evolution des spectres d'absorption UV-Vis de la rhodamine B en fonction du temps d'irradiation avec la lumière visible ( $\lambda > 420$ nm) en présence de 1,5 mg de ZnO pur (A), 1,5 mg ZnO/CQDs séché à 80°C (B) et 1,5 mg ZnO/CQDs séché à 200°C (C).....	111
<b>Figure IV.22:</b> Dégradation de la rhodamine B en fonction du temps d'irradiation de la lumière visible ( $\lambda > 425$ nm), en absence d'un photocatalyseur (a), en présence de ZnO pur (b), ZnO/CQDs séché à 80°C (c) et ZnO/CQDs séché à 200°C (d) .....	112
<b>Figure IV.23:</b> Cinétique de dégradation de la rhodamine en fonction du temps d'irradiation visible ( $\lambda > 420$ nm): irradiation de la RhB en absence d'un photocatalyseur (a) et en présence de: ZnO pur (b), ZnO/CQDs séché à 80°C (c) et ZnO/CQDs séché à 200°C.....	113
<b>Figure IV.24:</b> Recyclage de catalyseur ZnO/CQDs séché à 200°C.....	115
<b>Figure IV.25:</b> Schéma du processus de dégradation de la RhB par le nanocomposite ZnO/CQDs.....	117
<b>Figure IV.26:</b> Spectres de fluorescence de 2 ml d'une solution d'acide téréphtalique et NaOH en présence de ZnO pur (A) et ZnO/CQDs à 200°C (B) obtenus pour différents temps d'irradiation: $t = 0$ min (a), $t = 15$ min (b), $t = 30$ min (c). La longueur d'excitation $\lambda_{exc} = 315$ nm .....	119
<b>Figure IV.27:</b> Spectres de fluorescence de 2 ml du mélange d'acide téréphtalique et NaOH en absence d'un photocatalyseur (a), en présence de ZnO pur (b) et ZnO/CQDs séché à 200°C (c) pour un temps d'irradiation de 30 min. la longueur d'excitation $\lambda_{exc} = 315$ nm.....	120

## Liste des tableaux

<b>Tableau III.1:</b> Valeurs du gap optique des films de ZnO non dopé et dopé à l'iode à différentes concentration .....	72
<b>Tableau III.2:</b> Les paramètres des hétérojonctions n-ZnO/p-Si et n-ZnO: I / p-Si.....	75
<b>Tableau III.3:</b> Le temps de Relaxation ( $\tau_e$ ) des hétérojonctions à base de ZnO non dopé et dopé à l'iode avec différentes concentrations .....	79
<b>Tableau III. 4:</b> Les paramètres de la diode n-ZnO/p-Si à l'air et en présence of CO <sub>2</sub> .....	84
<b>Tableau IV.1:</b> Analyses EDX de ZnO/CQDs séché à 80°C et à 200 °C.....	100
<b>Tableau IV.2:</b> Constante de vitesse pour la dégradation de la RhB en absence du catalyseur et en présence de catalyseur.....	115

# ***Introduction Générale***

## Introduction

Les nanomatériaux ont connu un grand intérêt ces dernières décennies vues leurs diverses applications dans différents domaines en particulier en électronique, en optoélectronique et en environnement [1-3]. Plusieurs publications ont été consacrées à leurs synthèses, à leurs propriétés et à leurs applications. Actuellement la recherche s'oriente vers l'étude des nouvelles propriétés de ces nanomatériaux. L'oxyde de zinc (ZnO) est l'un des matériaux qui offre beaucoup d'avantages grâce à ses propriétés physiques très intéressantes (Une large bande interdite de 3,37eV et une énergie de liaison de l'exciton de 60 meV).

Les films minces de ZnO présentent de fortes potentialités dans la fabrication des dispositifs de haute performance tels que les photodétecteurs [4,5], les cellules solaires [6], et les fenêtres intelligentes. Les couches minces de ZnO peuvent être également utilisées comme capteurs chimiques sensibles aux gaz [7-9]. Tandis que les nano-poudres de ZnO sont beaucoup plus utilisées dans le domaine de la photocatalyse [10,11]. Cet intérêt a permis le développement de diverses méthodes de synthèse physiques et chimiques. La méthode hydrothermale est considérée comme l'une des méthodes chimiques la plus utilisée. Elle nous permet d'avoir des films minces et des poudres de ZnO à des températures modérées. Cette méthode a été choisie pour notre étude car elle est peu onéreuse et simple à mettre en œuvre.

L'obtention de nouveaux matériaux plus performants à base de ZnO implique des modifications de nature chimique et/ou électronique et des modifications de type structural ou morphologique. Les modifications chimiques proviennent du dopage et de traitement chimique de surface (acidification, sulfatation, etc). Tandis que les modifications électroniques peuvent résulter de la variation de la taille des particules, l'hybridation avec les nanomatériaux de carbone et les nanoparticules de métaux nobles. Egalement du couplage de semi-conducteurs, des hétérostructures comme ZnO/SnO<sub>2</sub> et ZnO/TiO<sub>2</sub> ont été aussi élaborés.

Le dopage de l'oxyde de zinc est effectué par plusieurs éléments. Un dopage cationique avec les métaux de transition (Mn, Co, Ni, Cu), métaux nobles (Ag, Au) et les terre rares (Eu, Er, Yb) et un dopage anionique avec les halogènes (F, Cl, I). Ce dernier est rarement rencontré dans la littérature.

Les matériaux hybrides sont très intéressants parce qu'ils offrent un itinéraire novateur pour concevoir une grande variété de matériaux. L'hybridation de ZnO par des nanoparticules

de carbone est un moyen d'aboutir à des matériaux de haute performance photocatalytique sous rayonnement visible.

C'est sur cette thématique que notre travail est axé: la modification des propriétés des nanostructures de ZnO obtenues par la méthode hydrothermale.

La première partie de cette thèse est donc consacrée à la modification des propriétés morphologiques, optiques et électriques des films minces de ZnO par un dopage anionique avec l'iode. Tandis que la deuxième partie est consacrée à la modification des propriétés catalytiques des poudres de ZnO par l'hybridation avec les nanoparticules de carbone (CQD).

Notre travail de thèse comporte quatre chapitres:

Le premier chapitre est dédié à la partie bibliographique qui est constitué de trois parties. Dans la partie A, un rappel théorique concernant l'oxyde de zinc: on cite les différentes propriétés de l'oxyde de zinc, les méthodes de synthèse de cet oxyde les plus rencontrées dans la littérature ainsi que les applications les plus importantes. La partie B est consacrée au dispositif électronique qui est la jonction p-n. Dans la dernière partie des généralités sur le nouveau matériau hybride ZnO/Carbone dots ont été citées, on donne la définition des carbones dots et les matériaux hybrides oxyde métallique /CQDs, leurs méthodes de synthèse ainsi que leurs potentiels applications.

Le deuxième chapitre est consacré aux techniques expérimentales. Le dépôt des couches minces de ZnO et l'obtention des nano-poudres de ZnO par la méthode hydrothermale ont été détaillés, ainsi que les différentes méthodes de caractérisation utilisées. On donne aussi les différentes étapes suivies pour la réalisation des diodes Al/n-ZnO/p-Si/Al et Al/n-ZnO:I/p-Si/Al.

L'influence de la nature et le traitement de substrat sur les propriétés structurales et morphologiques des dépôts seront traité dans la première partie du chapitre III. Dans la deuxième partie, l'effet de dopage avec l'iode sur les propriétés morphologiques, structurales, optiques et électriques des films de ZnO a été étudié ainsi que la réponse spectrale de différentes diodes. Un test pour la détection de CO<sub>2</sub> est effectué sur la diode Al/n-ZnO/p-Si/Al.

Le quatrième chapitre porte sur l'élaboration des nano-poudres de ZnO. Un nouveau matériau hybride ZnO/Carbon quantum dot (ZnO/CQDs) et le ZnO pur ont été synthétisés. Ce chapitre est scindé en deux parties. La 1<sup>ère</sup> comporte la synthèse et la caractérisation de matériau

composite et la deuxième partie est consacrée à l'étude des propriétés photocatalytiques du matériau ZnO/CQDs.

Enfin, une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse, ainsi que les perspectives relatives à la poursuite de cette étude.

### **Bibliographie**

- [1] K. Y. Koa, H. Kanga and J. Parka, *Sensors and Actuators A*, 210 (2014) 197–204.
- [2] M. Xu, Q. Li, Y. Ma and H. Fan, *Sensors and Actuators B*, 199 (2014) 403–409.
- [3] O. Mekasuwandumrong, P. Pawinrat, P. Prasertthdam and J. Panpranot, *Chemical Engineering Journal*, 164 (2010) 77–84.
- [4] H. Huang, Q. Zhao , K. Hong , Q. Xu and X. Huang, *Physica E*, 57 (2014)113–117.
- [5] Ch-Y Kao, C-L Hsin, C-W. Huang, S-Y Yu, C-W. Wang, P-H. Yeh, and W-W. Wu, *Royal society of chemistry*,4 (2012) 1476-1480.
- [6] D. Karageorgopoulos, E. Stathatos and E. Vitoratos, *Journal of Power Sources*, 219 (2012) 9-15.
- [7] H. Shokry Hassan, A.B. Kashyout, I. Morsi, A-A-A. Nasser and I. Ali, *beni- suef , university journal of basic and applied sciences*, 3 (2014) 216-221.
- [8] N. Zouadi, S.Messaci, S.Sam, D.Bradai and N.Gabouze, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 29(2015)367–371.
- [9] O- M. Uwandumrong, P. Pawinrat, P. Prasertthdamb, J.Panpranot, *Chemical Engineering Journal*, 164 (2010) 77–84.
- [10] X. Cai, Y. Cai, Yongjun Liu, Shaojuan Deng, Y. Wang, Yude Wang and I. Djerdj, *Ceramics International*, 40 (2014)57–65.
- [11] Husam S. Al-Salmana and M.J. Abdullaha, *Materials Science and Engineering B*, 178 (2013) 1048– 1056.

# ***Partie Bibliographique***

## ***Chapitre I: Synthèse bibliographique***

*Partie A: Généralités sur l'oxyde de Zinc*

*Partie B: les jonctions P-N*

*Partie C: Les matériaux hybrides semi-conducteur/carbone quantum dot (CQDs)*

## **Introduction**

Ce chapitre est divisé en trois parties :

L'objectif de la première partie est de fournir un aperçu de ce qui est aujourd'hui connu du ZnO, nous allons tout d'abord nous intéresser aux différentes propriétés de ZnO, que ce soit ses propriétés cristallines, électriques ou optiques. Ensuite, nous présentons les méthodes d'élaboration et quelques applications de ce matériau.

Dans la deuxième partie de ce chapitre on donne des généralités sur les jonctions p-n, les différents types de jonction ainsi que leurs caractéristiques.

La troisième partie est consacrée aux matériaux hybrides semi-conducteurs/ carbone quantum dots (CQDs). On présente en premier lieu des généralités sur les carbones quantum dots (CQDs), leurs méthodes de synthèses, leurs propriétés et leurs applications. En deuxième lieu on s'intéresse aux matériaux hybrides organiques-inorganiques et plus particulièrement les matériaux hybrides semi-conducteur/carbone quantum dots (CQDs). On donne les différentes définitions et nous exposerons ensuite l'intérêt suscité par ces matériaux, quelques méthodes de synthèse et les applications les plus importantes.

## Partie A : Oxyde de Zinc

### I.1.Définition

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule «ZnO». Il se présente généralement sous forme de poudre inodore, de couleur blanche, appelée «zinc blanc» ou «blanc de zinc» non soluble dans l'eau. Ce solide est utilisé dans de nombreuses applications, telles que la fabrication de verres, de céramiques, dans la composition d'aliments et des crèmes solaires. Il est présent dans la nature sous forme de zincite, minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge de ce fait.

### I.2 Propriétés générales

#### I.2.1 Propriétés cristallines

##### ➤ Structure cristalline

L'oxyde de Zinc cristallise dans trois phases cristallographiques différentes : La phase B4 (wurtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (rocksalt).

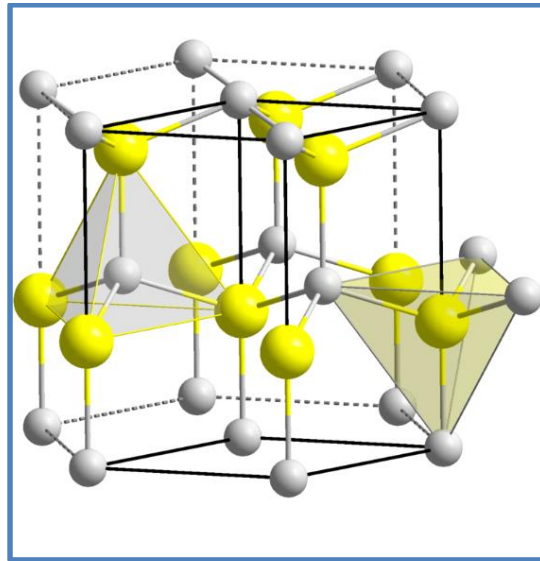
La structure Wurtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement la plus stable à température ambiante, la structure Blende (cubique) peut être déposée sur certains substrats de symétrie cubique, et la structure Rocksalt (NaCl) est obtenue lorsque la structure Wurtzite est sous pression hydrostatique (10-15 GPa). Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique.

##### ➤ Structure Wurtzite de ZnO

La structure wurtzite est une maille hexagonale appartenant au groupe d'espace  $P6_3mc$ . C'est une alternance successive de plans constitué de tétraèdres d'atome de Zinc et d'oxygène. Les atomes sont arrangés selon un système hexagonal compact où chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. L'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe c. L'absence d'un centre de symétrie confère une anisotropie optique et des propriétés piézoélectriques à cette forme cristallographique.

Dans cette structure, les atomes de zinc et d'oxygène occupent 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de  $0,95\text{\AA}$  de rayon pour un dopage éventuelle. Dans certain conditions, des atomes de Zinc en excès peuvent se loger dans ces espaces en position interstitielle. Cela permet ainsi d'expliquer les propriétés particulières de l'oxyde de zinc, en

termes de semi-conductibilité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques à l'état solide. La figure I.1 représente la structure de ZnO de type Wurtzite.



**Figure I.1 :** Structure cristalline du ZnO (Wurtzite) [1]

#### ➤ Paramètres de maille

La structure wurtzite possède une cellule de base avec deux paramètres de maille  $a$  et  $c$ . Les paramètres de maille dans une structure sans défaut sont les suivants :  $a = 3,25 \text{ \AA}$  ;  $c = 5,20 \text{ \AA}$  et  $c/a = 1,6$ . Ces derniers dépendent de différents facteurs, à savoir la concentration en électrons libres, la présence de défauts, d'impuretés et la présence de contraintes. Ces paramètres dépendent aussi de la méthode de synthèse, de la température, du type de dopage et de la concentration de dopant [2-4].

#### I.2.2 Propriétés électroniques de l'oxyde de zinc

La structure électronique de ZnO a fait l'objet de différentes études théoriques au cours de ces dernières années. La structure électronique de ZnO est représentée sur la figure I.2. On constate sur cette figure l'existence d'une bande vide d'états entre 0 et 3,4 eV. Cette bande est la bande interdite ou "gap" du matériau.

Egalement, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés sur le même axe  $\Gamma$ , ce qui fait de ZnO un semi-conducteur à gap direct. Le gap correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC).

Le passage d'électron de la bande de valence vers la bande de conduction crée une paire électron-trou liés par une interaction coulombienne au sein de la structure cristalline. Ils se comportent comme une seule particule appelée exciton. L'énergie de liaison de l'exciton est de 60 meV. Cette valeur est estimée en considérant la paire électron-trou comme un atome hydrogénoïde. A température ambiante l'énergie de liaison est supérieure à l'énergie de l'agitation thermique qui est de 23 meV, ce qui veut dire que l'exciton créé ne sera pas annihilé thermiquement.

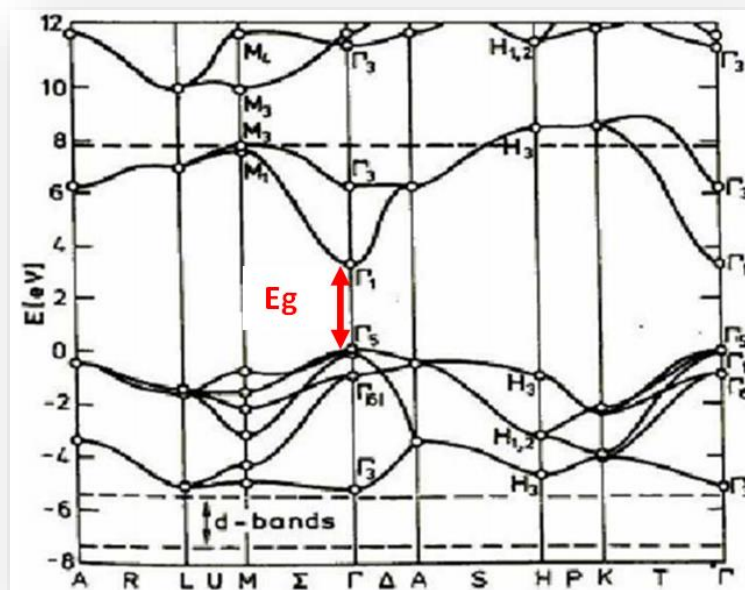
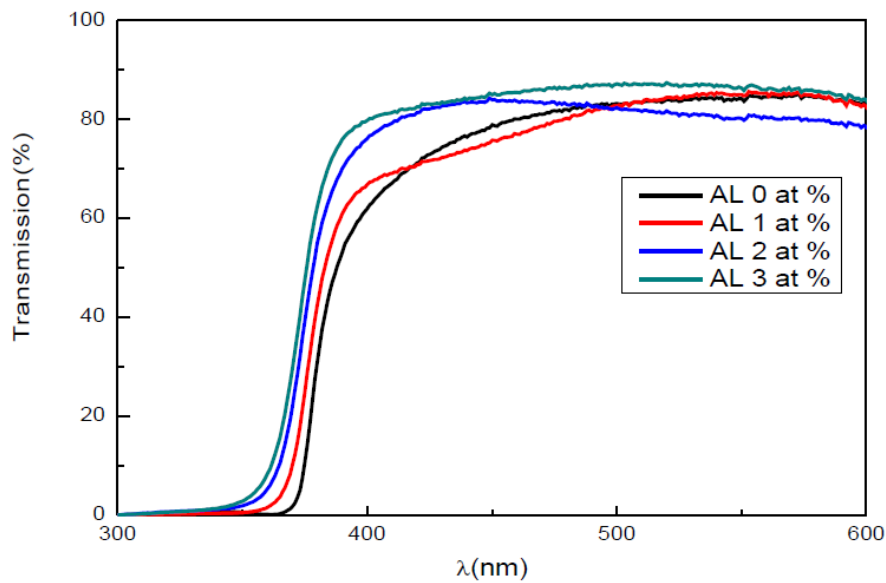


Figure I.2 : Structure de bandes du ZnO [5].

### I.2.3 Propriétés optiques du ZnO

L'interaction du rayonnement électromagnétique avec les corps solide se traduit par des phénomènes de réflexion, d'absorption et de transmittance. Ces phénomènes sont caractérisés par les paramètres T (Transmittance ou facteur de transmission), R (Réflectance ou facteur de réflexion), A (absorbance ou facteur d'absorption).

L'oxyde de zinc est aujourd'hui utilisé comme un oxyde transparent. Lorsqu'il est de qualité cristalline, il laisse passer jusqu'à 80% de la lumière visible. Il présente un seuil d'absorption aux environs de 360 nm, une longueur d'onde dans l'ultraviolet, qui permet de déterminer la largeur de la bande interdite. Par contre, il est transparent dans le spectre visible comme l'indique la figure I.3. La transparence des films de ZnO dépend fortement de traitement thermique et de la concentration du dopant [6-8].



**Figure 1.3 :** Transmission d'un film d'oxyde de zinc avec différentes concentrations d'aluminium [9].

En plus de ces propriétés de transparence, l'oxyde de zinc présente aussi la propriété de luminescence. Sous l'effet d'un faisceau lumineux d'énergie supérieure au gap du ZnO (généralement 3,37eV), l'oxyde de zinc émet des photons. C'est ce qu'on appelle la photoluminescence.

En fonction des conditions d'élaborations et des traitements ultérieures, différentes bandes de photoluminescences ont été observées. Elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm) [10,11]. La luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [12]. L'étude des propriétés de photoluminescence des couches de ZnO dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

#### **I.2.4 Propriétés électriques du ZnO**

L'énergie thermique est suffisante pour exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, ce qui fait de l'oxyde de zinc un semi-conducteur intrinsèque. Les propriétés de transport électronique d'un monocristal idéal de ZnO peuvent être décrites

par sa conductivité ( $\sigma$ ). Cette conductivité est assurée par les trous créés dans la bande de valence et les électrons situés dans la bande de conduction.

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type  $n$  qui est due à la présence de défauts intrinsèques (zinc en position interstitielle ( $Zn_i$ ), lacune d'oxygène ( $V_o$ ), substitution d'anions  $O^{2-}$  par des hydroxydes  $OH^-$ ).

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs sont en grande partie liées au dopage c'est-à-dire à la substitution d'une très faible quantité d'atomes qui constitue le réseau par d'autres atomes aux propriétés bien choisies.

Un semi-conducteur est de type  $n$  lorsque la concentration en électrons est supérieure à celle des trous. Ces matériaux sont obtenus après un dopage de type  $n$ . Si l'atome dopant appartient à la colonne suivante, il possède un électron supplémentaire par rapport à l'atome initial. Le dopage  $n$  intentionnel se fait généralement avec des éléments de la colonne III en substitution du zinc, notamment Al, Ga, et In et les éléments de la colonne VII (Cl, I) en substitution de l'oxygène.

Un semi-conducteur est de type  $p$  lorsque le nombre de trous est excédentaire à celui des électrons libres dans un semi-conducteur. Ces matériaux sont obtenus après un dopage de type  $p$ . Le dopage  $p$  de ZnO est difficile notamment à cause de la compensation, qui peut causer son instabilité. Ce dopage peut se faire avec un élément de la première colonne tel que Li, Na, K, Cu ou Ag en substitution de Zn, ou par un élément de la colonne V tel que N, P, As ou Sb en substitution de O.

### **I.2.5 Propriétés électromécaniques de l'oxyde de zinc**

L'oxyde de zinc appartient à la classe des matériaux piézoélectriques car il ne possède pas un centre de symétrie cristalline. Une tension électrique est générée suite à l'application d'une force mécanique (effet direct) et à l'inverse, l'application d'un champ électrique conduit à la déformation du cristal (effet inverse). C'est en tant que matériau piézoélectrique que l'oxyde de zinc est utilisé dans le domaine des capteurs et micro-capteurs à couplage thermomécanique. Le ZnO fut le premier matériau piézoélectrique en couche mince à être commercialisé. L'orientation de son axe  $c$  doit être perpendiculaire au substrat pour que l'effet piézoélectrique puisse être utilisé.

### I.3 Synthèse de l'oxyde de zinc

Des nanostructures de ZnO sous forme de couche mince et sous forme de poudre ont été obtenues par différentes méthodes de synthèse. On trouve dans la littérature deux types d'approches pour leurs synthèses : les méthodes physiques et les méthodes chimiques.

#### I.3.1 Méthodes physiques

Beaucoup de travaux sur la synthèse de l'oxyde de zinc par voie physique ont été publiés. Ces méthodes nécessitent l'emploi de haute température et la mise en œuvre de lourdes infrastructures. Parmi ces méthodes on cite : les dépôts en phase vapeur (PVD) [13], dépôt par évaporation thermique [14-16] et dépôt par ablation laser [17].

#### I.3.2 Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques ont l'avantage d'être plus simple à mettre en œuvre, moins coûteuses et elles permettent généralement un bon contrôle de la morphologie. Les méthodes les plus pertinentes et les plus rencontrées dans la littérature sont : dépôt par spray pyrolyse [18], la méthode sol-gel [19], synthèse par voie organométallique [20], électrodéposition [21] et la méthode hydrothermale [22,23].

La méthode sol-gel 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 de synthèse. Pellai et al rapportent la synthèse des poudres de ZnO par la méthode sol-gel en faisant intervenir un acide [24]. Ils mélangent l'acétate de zinc et l'acide oxalique dans l'éthanol. Le principe de cette réaction est basé sur la substitution des ions acétates par les ions oxalate afin d'obtenir un gel. Ce gel est ensuite séché à une température de 500°C pour obtenir des poudres nanostructurées. Des nanostructures de ZnO dopées peuvent être obtenues par la méthode sol-gel. Hassan et al ont synthétisés des nanoparticules de Zinc dopé avec le chrome [25]. Une solution aqueuse de nitrate de zinc et de nitrate de chrome est maintenue à une valeur de pH égale à 2 par l'ajout de l'acide citrique à une température de 80°C. Le gel est formé après l'ajout d'ammonium. Pour obtenir une phase cristalline de ZnO/Cr, le gel est calciné à 500°C pendant 2 heures.

La littérature témoigne aussi la diversité des nanostructures sous différentes formes (films minces, nanoparticules, nanofils) obtenues par la méthode hydrothermale. La réaction de nitrate de zinc hexahydraté  $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O, 0,05M]$  et l'hexaméthylènetetramine

( $C_6H_{12}N_4$ , 0,05M) dans des flacons en Téflon aboutit à la formation des nanorods de ZnO sur les substrats de silicium à une température de 90°C pendant 3h [26]. Des nanoparticules de ZnO polycristallines ont été préparées par la méthode hydrothermale [27]. Une masse de 10g de nitrate de Zinc [ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ] est dissoute dans 500 ml d'eau distillée, la solution est ensuite agitée pendant 2h pour la dissolution complète. Le pH est augmenté jusqu'à 12 par l'addition de NaOH 6M à 80°C. Le précipité obtenu est calciné à 700°C pendant 5 heures. Des poudres de ZnO sous forme de nanotube ont été aussi obtenues par cette méthode de synthèse [28].

La méthode de pyrolyse par spray a été développée. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses et poreux. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. Swapna et al. ont obtenus des films de ZnO-Na de type p par la méthode pyrolyse de spray [29]. Ces films sont déposés sur des substrats de verre. La solution précurseur a été préparée par la dissolution de l'acétate de zinc [ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ] dans un mélange de 100 ml (90 ml de  $H_2O$ +10 ml d'éthanol)

Concernant la voie de synthèse organométallique, elle fait intervenir des précurseurs moléculaires possédant des liaisons métal-carbone qui sont décomposés de diverses façons. Cette décomposition fait intervenir la coupure de liaisons métal carbone du précurseur organométallique. Le processus mis en jeu repose sur trois étapes distinctes, une étape de nucléation, une étape de croissance et une étape de murissement d'Ostwald. Des nanoparticules d'oxydes de zinc de 3 nm ont été obtenues lors de la décomposition thermique du mélange  $Zn(C_2H_5)_2O_2$ /trioctylphosphinoxyde [30]. L'hydrolyse de dibutyloxyde de zinc en milieu micellaire conduit à la formation de nanoparticules de ZnO ayant des tailles de l'ordre de 30 nm [31]. Des couches de ZnO ont été déposées sur le substrat de silicium par voie organométallique [32]. Le substrat du silicium contenant les groupements Si-OH est immergé durant quinze seconde dans une solution contenant dicyclohexyl de zinc [ $Zn_{cyc}_2$ ]. L'interaction entre le précurseur et les groupements OH de surface est supposée conduire à la formation d'espèces du type Si-O- $Zn_{cyc}$ .

Différentes nanostructures de ZnO sont obtenues par la méthode électrochimique. Des nanorods de ZnO sont formés sur le silicium de type p par Moreno et al [33]. L'électrodéposition a été réalisée dans une cellule électrochimique à trois électrodes. Des nanofils de ZnO sont déposés sur des substrats conducteurs par un processus de deux étapes :

La première étape consiste à déposer une couche très fine (couche germe) suivie par une étape de croissance des nanofil de ZnO sur la couche germe [34].

#### **I.4 Applications de l'oxyde de Zinc**

Grace à ces propriétés semi-conductrices piézoélectriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couche minces ou sous forme de poudre a de multiples applications :

##### **I.4.1 Oxyde Conducteur Transparent (TCO)**

Les propriétés de transparence à la lumière visible et la bonne conductivité électrique sont très intéressantes pour les dispositifs optoélectroniques nécessitant des électrodes transparentes.

Depuis 1975, les domaines d'utilisation des TCO se sont diversifiés, ils sont employés dans les cellules solaires, les capteurs de gaz, l'isolation thermique et les cellules électrochimiques.

##### **I.4.2 Cellules photovoltaïques**

Par définition, l'effet photovoltaïque est la transformation directe d'une énergie électromagnétique en énergie électrique. La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante, qui transforme le rayonnement lumineux en paires électrons/trous. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés en réalisons une jonction à la surface de cette couche absorbante. Cette jonction peut être soit une homojonction, soit une hétérojonction.

L'oxyde de zinc est envisagé comme matériau support dans les cellules solaires [35]. Une des solutions pour augmenter le rendement des cellules photovoltaïques est l'intégration des nanofils de ZnO comme semi-conducteur de type  $n$  dans celles-ci, afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière. Par ailleurs, l'hybridation de ces nanofils avec des colorants, pourrait élargir leurs spectres d'absorption, ce qui augmenterait aussi le rendement de ces cellules.

##### **I.4.3 Diodes électroluminescentes**

Une diode électroluminescente (LED : Light Emitting Diode) est un composant optoélectronique transformant l'électricité en lumière. Dans le domaine des diodes électroluminescentes (LED), l'oxyde de zinc est un candidat intéressant à cause de sa valeur de gap 3,37 eV qui se situe dans l'ultraviolet (UV). Cette propriété permettrait l'obtention des diodes émettant dans le spectre UV.

#### **I.4.4 Les Vitrages intelligents et couches de revêtements 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: 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'éclairage à l'intérieur d'une pièce équipée avec ce type de fenêtres.

#### **I.4.5 Capteur de gaz**

Un capteur de gaz est un système capable de réagir et de nous avertir de la présence d'un gaz. La détection de gaz est basée sur l'effet de l'interaction gaz-solide et plus particulièrement sur l'adsorption des molécules de gaz sur une surface. Suite à cette interaction, des réactions d'oxydoréduction se produisent à la surface du matériau et font varier la conductivité électrique du détecteur. On peut définir alors un capteur de gaz comme étant un composant dont au moins une de ces propriétés physiques (généralement la conductivité électrique) change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux. Parmi les grandes familles de capteurs de gaz, les capteurs électriques à base des semi-conducteurs. Le principe de ces capteurs repose sur l'adsorption d'un gaz sur une surface d'une couche sensible provoquant un changement de la résistance électrique de cette dernière.

Des capteurs de gaz à base de ZnO sous différentes nanostructures (nanofils, nanoparticules, nanotubes etc) sont utilisés pour la détection de méthanol, d'éthanol [36,37] et de monoxyde de carbone [38,39].

##### **I.4.5.1 Principe de fonctionnement d'un capteur de gaz**

Les capteurs de gaz sont généralement composés d'un élément sensible qui présente des variations de propriétés physiques en présence et en absence de gaz cible. Cet élément sensible est couplé à un système transducteur qui permet de transformer les propriétés physiques générés (température, pression, résistance) en un signal électrique quantifiable.

### I.4.5.2 Adsorption d'un gaz à la surface d'un semi-conducteur

Lorsque les molécules de gaz sont adsorbées à la surface d'un semi-conducteur, elles peuvent s'ioniser par capture ou perte d'électrons, en fonction du caractère oxydant ou réducteur du gaz présent.

Pour les semi-conducteurs de type n présentant un excès d'électrons, les gaz accepteurs, c'est-à-dire à caractère oxydant ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) diminuent la conductivité. En effet, un transfert d'électrons du solide vers l'adsorbat et donc l'apparition d'une couche appauvrie en électrons se traduira par une diminution de la conductivité.

En présence d'un gaz réducteur ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) le transfert d'électrons est effectué de l'adsorbat vers le semi-conducteur en entraînant une augmentation de la conductivité.

### I.4.5.3 Caractéristiques d'un capteur de gaz

Les caractéristiques qui décrivent un capteur sont : la sensibilité (S), le temps de réponse et du recouvrement, la réversibilité, la sélectivité et la température de fonctionnement.

#### ✓ La sensibilité

La sensibilité correspond à la variation de la grandeur mesurée engendrée par une variation de la concentration en gaz à analyser. Elle est représentée par l'expression suivante :

$$S = \left| \frac{\Delta X}{\Delta C} \right| \quad (\text{I.1})$$

X: la grandeur mesurée : la résistance (R), l'intensité (I), la tension (U) ou l'intensité lumineuse ( $\phi$ ).

Dans la pratique, la réponse relative est la grandeur la plus souvent employée. Cette grandeur correspond au rapport entre les grandeurs mesurées dans l'air ( $X_{\text{air}}$ ) et en présence de gaz ( $X_{\text{gaz}}$ ). Elle s'exprime, dans le cas d'un gaz oxydant par :

$$S_{\text{relative}} = \frac{X_{\text{gaz}} - X_{\text{Air}}}{X_{\text{gaz}}} \quad (\text{I.2})$$

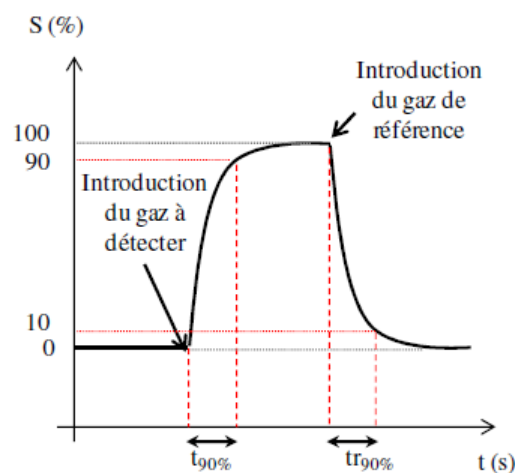
Où  $X_{\text{gaz}}$  et  $X_{\text{air}}$  sont respectivement les valeurs de la grandeur mesurée en présence du gaz à détecter et en présence de l'air.

#### ✓ Temps de réponse et temps de recouvrement

C'est une caractéristique pratique et fondamentale, on l'obtient généralement en soumettant le capteur alternativement à un gaz de référence (généralement de l'air synthétique) puis à l'air contenant une concentration définie de gaz polluant.

Ces deux grandeurs sont déterminées à partir de la courbe du courant en fonction du temps pour une tension de polarisation où la sensibilité est maximale.

Le temps de réponse correspond au temps requis pour atteindre un certain pourcentage de la réponse après la mise en contact avec le gaz à détecter. Le temps de recouvrement est le temps mis pour retrouver la configuration initiale une fois le gaz à détecter a disparu. Selon la bibliographie ce pourcentage est pris entre 10 et 90% [40,41].



**Figure I.4 :** Variation de la réponse  $S$  en fonction du temps  $t$ , permettant de déduire le temps de réponse  $t_{90\%}$  et le temps de recouvrement  $t_{r90\%}$

#### ✓ La Réversibilité

C'est le retour de la réponse à l'état initial après la disparition du gaz à détecter.

#### ✓ La Sélectivité

La sélectivité correspond à la capacité d'un capteur de répondre à certain gaz à l'exclusion de tous les autres. Les capteurs conçus à base d'oxydes métalliques apparaissent peut sélectif vis-à-vis d'un gaz. La méthode la plus couramment utilisée pour améliorer la sélectivité de ces capteurs est le dopage.

#### ✓ Température de fonctionnement

Elle correspond à la température où la réponse est maximale. Cette température est spécifique à chaque capteur et elle dépend de la couche sensible. Une basse température de fonctionnement est un critère important pour la performance d'un capteur.

### I.4.6 La photocatalyse

### I.4.6.1 Définition de la photocatalyse

La photocatalyse est un procédé catalytique hétérogène qui se produit à la surface d'un catalyseur qui permet de catalyser une réaction chimique, grâce à des espèces électroniquement excitées produites par l'absorption d'un photon. La notion d'hétérogénéité indique que la substance catalytique et les réactifs forment plusieurs phases. En photocatalyse, le catalyseur est solide et les réactifs sont liquides ou gazeux.

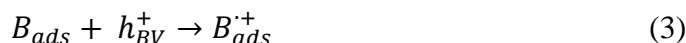
La photocatalyse est souvent employée pour minéraliser totalement de nombreux composés organiques en phase liquide ou gazeuse. Elle peut être utilisée dans le traitement des eaux, de l'air, pour la désodorisation et comme agent antibactérien. La photocatalyse est aussi utilisée pour la production de l'énergie propre (production d'hydrogène).

### I.4.6.2 Le principe de la photocatalyse

L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite (bande-gap) de semi-conducteur (ZnO) a pour effet le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives, un électron ( $e^-$ ) dans la bande de conduction et un trou ( $h^+$ ) dans la bande de valence. Cette étape initiale est représentée par la réaction suivante :



Ces paires  $e^-/h^+$  peuvent être migrées vers la surface du matériau (catalyseur) où des espèces de la phase liquide peuvent être adsorbées. Suivant les potentiels d'oxydoréduction, les électrons photo-générés peuvent être transférés vers des accepteurs d'électrons (A), tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électrons (D). Des transformations chimiques dites photo-catalytiques peuvent être ainsi engendrées. Le processus peut être résumé par les deux réactions suivantes :



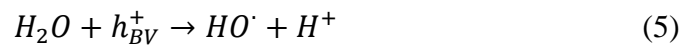
La position de la bande de conduction (BC) de ZnO est plus négative que le potentiel redox standard de couple ( $O_2/O_2^{\bullet-}$ ) = - 0,33 eV NHE) [42], donc les électrons de la bande de

conduction peuvent réduire le  $O_2$  présent à la surface du catalyseur en radical anion super-oxyde  $O_2^{\bullet -}$  selon la réaction suivante :



Selon le pH du milieu, le radical hydro-peroxyde  $HO_2^{\bullet}$  peut être obtenue (pKa = 4,7). Ce radical est moins réactif que le radical  $HO^{\bullet}$  vis-à-vis des composés organiques. Néanmoins, ils peuvent réagir entre eux pour former de l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) ou encore le radical hydroxyle  $HO^{\bullet}$  par des réductions successives.

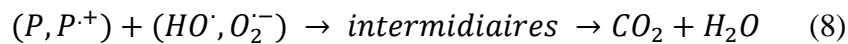
La bande de valence de ZnO est plus positive que le potentiel redox standard de couple ( $OH^{\bullet}/OH^- = 1,99$  eV NHE) [42], donc les trous photo-générés oxydent les molécules d'eau et les ions  $OH^-$  adsorbés à la surface du semi-conducteur pour produire les radicaux hydroxyles  $OH^{\bullet}$  selon les réactions suivantes :



En outre, les composés organiques (P) qui ont un potentiel d'oxydo-réduction supérieur à  $E_v$  peuvent se comporter comme donneurs d'électron. La réaction possible est la suivante :



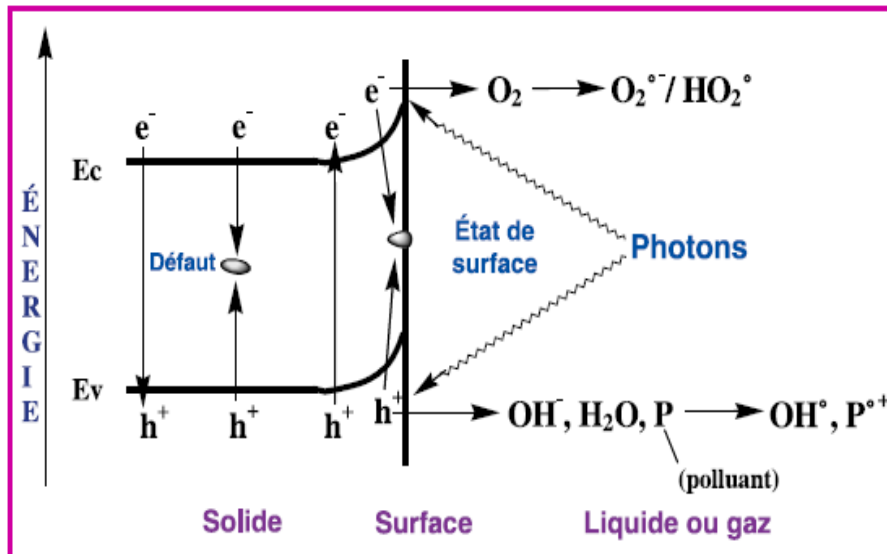
La photodégradation de la molécule organique P ou du radical correspondant  $P^{\bullet +}$  peut s'effectuer selon cette succession de réaction.



Toutefois, une seule partie de ces couples (électrons/trous) sera réellement utilisée dans un processus éventuel de dégradation des polluants par la formation des radicaux libres. Une majeure partie de ces espèces se recombinent, en libérant leurs énergies sous forme de chaleur et/ou de lumière (photons) selon cette réaction :



Les différents transferts de charge possibles pour un semi-conducteur tel que le ZnO sont résumés dans la figure I.5



*Figure I.5: Schéma montrant les bandes d'un oxyde semi-conducteur sous excitation photonique*

La photocatalyse est un procédé d'oxydo-réduction, donc, la recombinaison électron/trou doit être évitée le plus efficacement possible. Le piégeage des électrons et/ou des trous rend la photocatalyse plus efficace. Le piégeage des trous est réalisé par des donneurs d'électrons comme les molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbées à la surface du photocatalyseur tandis que, les électrons sont piégés par des accepteurs d'électrons comme la molécule d'oxygène.

#### I.4.6.3 Photocatalyseur

Le catalyseur est une substance chimique qui accélère la vitesse d'une réaction chimique sans être consommé à la fin de la réaction. En photocatalyse hétérogène les catalyseurs couramment utilisés sont des semiconducteurs ayant une large bande interdite. Bien souvent ce sont des oxydes ou des sulfures ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ). Parmi ces matériaux, le  $\text{ZnO}$  est l'un des catalyseurs qui a été largement étudié en raison de ces propriétés physiques et chimiques comme, le contrôle de sa morphologie, son activité catalytique élevée et sa facilité de fonctionnalisation.

L'efficacité photo-catalytique de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Il peut être utilisé sous forme de particules en suspension ou supportées. L'oxyde de zinc en

suspension dans l'eau, est un catalyseur photochimique d'un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène et de méthylorange [43,44], l'oxydation des phénols [45] et sous forme de couche mince il est utilisé pour la dégradation de la rhodamine B [46].

#### **I.4.6.4 Effet de la capacité d'adsorption du catalyseur**

L'adsorption du polluant à la surface du catalyseur, joue un rôle important sur la cinétique de dégradation. A la surface du catalyseur, les trous et les électrons photo-générés peuvent respectivement oxyder et réduire les espèces chimiques. Le transfert de charge est plus efficace si les espèces sont déjà adsorbées à la surface du catalyseur.

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin et aux propriétés semi conductrice (lacune, atomes en position interstitiels).

Les catalyseurs sous forme de particules en suspension montrent une meilleure efficacité par rapport aux catalyseurs déposés sur des supports solides. La taille des particules a une influence sur sa surface spécifique et sa dispersion en solution. Les interactions photon/ catalyseur/ polluant sont favorisées en réduisant la taille des nanoparticules.

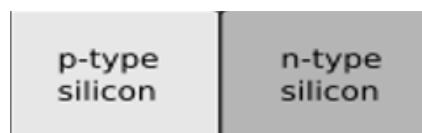
## Partie II: les jonctions p-n

### II.1 Introduction

Les jonctions p-n ont une grande utilité pratique dans la création de dispositif à haute performance à base de semi-conducteur, en particulier dans les domaines des hautes fréquences et de l'optoélectronique (les transistors [47], les diodes électroluminescentes (LED) [48], les photodiodes [49], les cellules photovoltaïque [34] et les détecteurs [50]).

### II.2 Définition

Une jonction p-n correspond à la juxtaposition de deux matériaux identiques ou non de type p et de type n.



*Figure I.6: Schéma d'une jonction p-n*

### II.3 Différents types de jonction

Il existe diverses catégories de contact entre deux matériaux

#### II.3.1 Homojonction

Une homojonction est obtenue lorsque les deux parties n et p sont constituées de même semiconducteur.

#### II.3.2 Hétérojonction

Une hétérojonction est obtenue lorsque deux matériaux semi-conducteurs différents sont associés. Selon le type de dopage utilisé pour les semi-conducteurs, deux hétérojonctions se distinguent:

Les premières sont les hétérojonctions isotypes, pour lesquelles les deux semi-conducteurs sont de même type de dopage.

Les secondes sont les hétérojonctions anisotypes, pour lesquelles les deux semi-conducteurs sont dopés différemment.

### II.3.3 Jonction métal-semi-conducteur

Le contact métal-semiconducteur fut l'un des tous premiers composants électroniques utilisés dès 1904. Il constitue encore l'un des dispositifs de base de l'électronique. Ce contact peut être de type ohmique (faible barrière de potentiel) ou de type Schottky (barrière de potentiel importante).

### II.3.4 Structure Métal-Isolant-Semiconducteur (MIS)

Lorsque un isolant de type oxyde se trouve à l'interface métal-semiconducteur, la structure est dite MOS (capacité et transistor)

### II.4 Notion de la zone de charge d'espace

Au niveau de la jonction des deux matériaux p et n, il y a recombinaison des trous et des électrons libres par diffusion, laissant une zone dépourvue de charges mobiles appelée zone de transition, zone intrinsèque, zone de charge d'espace ou zone de déplétion.

En dehors de cette zone, nous trouvons des charges libres majoritaires et minoritaires.

Dans la zone p, les trous positifs libres sont majoritaires alors que les électrons sont minoritaires. Dans la zone n c'est l'inverse, les électrons sont majoritaires alors que les trous positifs mobiles sont minoritaires.

Deux courants donc circulent dans le semi-conducteur:

Le courant de diffusion  $I_D$  dû à quelques charges mobiles majoritaires qui, par agitation thermique, traversent la jonction et le courant de conduction naturelle appelé courant de saturation  $I_S$  dû aux charges minoritaires s'approchant de la jonction, qui sont naturellement attirées par le champ électrique.

### II.5 Niveau de Fermi

Le niveau de Fermi est le niveau d'énergie qui a une probabilité de 50% dans un système à l'équilibre thermodynamique. De façon plus rigoureuse, le niveau de Fermi correspond au potentiel électrochimique ou au travail de sortie des électrons dans le solide.

Dans un semi-conducteur de type p, le niveau de Fermi se situe à une distance en dessus du maximum de la BV. Tandis que dans un semi-conducteur de type n, le niveau de Fermi se situe à une distance en dessous de minimum de la BC.

### II.6 Grandeurs de transfert de charges

Les grandeurs qui déterminent le transfert de charge entre deux matériaux sont: le travail de sortie, l'affinité électronique et la barrière de potentiel.

### II.6.1 Le travail de sortie

Le travail de sortie ( $\Phi_M$ ) est défini comme l'énergie minimale qu'il faut fournir à un électron pour l'arracher du métal (électron sans vitesse à la sortie du métal). Les valeurs usuelles de  $\Phi_m$  sont comprises entre 2 et 5,5 eV.

$$\Phi_M = E_0 - E_{FM} \quad (I.3)$$

$E_0$ : Représente le niveau de vide (pour extraire un électron il faut qu'il atteigne le niveau d'énergie  $E_0$ ).

$E_{FM}$ : Représente l'énergie maximale que peut avoir un électron à l'équilibre.

$$\Phi_{SC} = E_0 - E_{FSC} \quad (I.4)$$

$\Phi_{SC}$ : Le travail de sortie de semi-conducteur

$E_{FSC}$ : L'énergie de niveau de Fermi dans le semiconducteur

### II.6.2 L'affinité électronique

L'affinité électronique ( $\chi$ ) correspond à l'énergie nécessaire pour qu'un électron de la partie inférieure de la bande de conduction puisse sortir du semi-conducteur. (Pour le silicium :  $\chi = 4,05$  eV quel que soit le dopage).

### II.6.3 Barrière de potentiel

C'est la barrière que doit franchir un électron pour passer du métal au semi-conducteur.

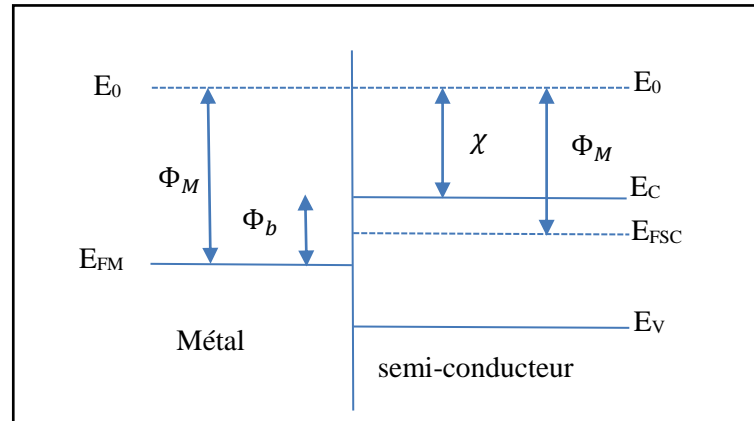
$$\Phi_b = E_c - E_{FM} = \Phi_M - \chi \quad (I.5)$$

A l'équilibre thermodynamique le niveau de Fermi est constant dans toute la structure, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de différence entre  $E_{FM}$  et  $E_{FSC}$ . Il y a donc un échange de charge (tel que  $Q_M + Q_{SC} = 0$  où  $Q_M$  et  $Q_{SC}$  sont les charges apparues respectivement du côté du métal et du semiconducteur) qui provoque l'apparition d'une courbure des bandes d'énergie et d'une zone de charges d'espace (ZCE) à l'interface métal-semi-conducteur.

## II.7 Diagramme des bandes d'énergie

### II.7.1 Contact métal-semi-conducteur

L'ensemble de ces paramètres sont indiqués sur la figure I 7, qui représente la mise en contact d'un métal et d'un semi-conducteur avant l'équilibre

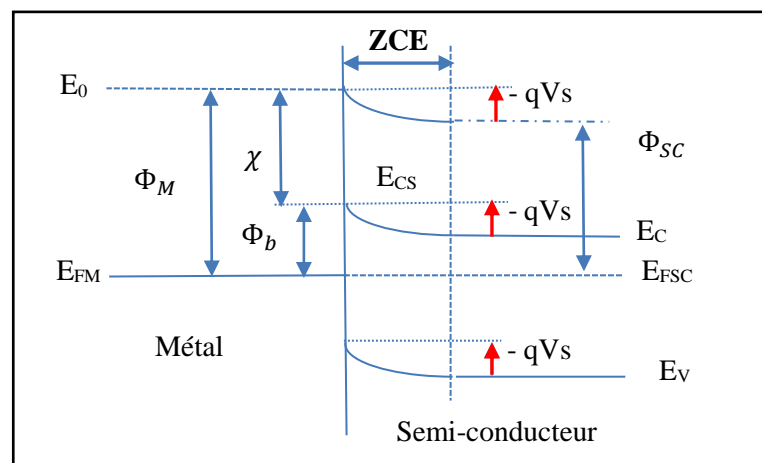


**Figure I.7 :** Contact métal- semi-conducteur avant l'équilibre

La figure I.8 illustre le contact métal-semi-conducteur à l'équilibre et met en évidence le potentiel de surface  $V_s$  et  $\Phi_b$ .

$V_s$ : Représente la barrière que doit franchir un électron libre du semi-conducteur au métal.

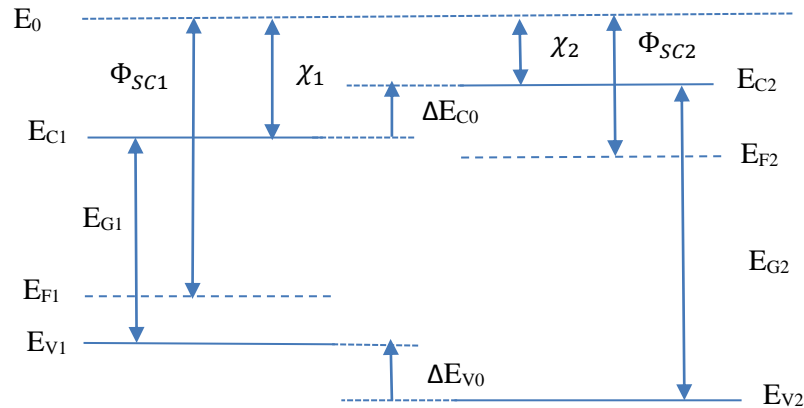
$\Phi_b$  : Représente la barrière que doit franchir un électron pour passer du métal au semi-conducteur(SC).



**Figure I.8:** Contact métal- semi-conducteur à l'équilibre thermodynamique

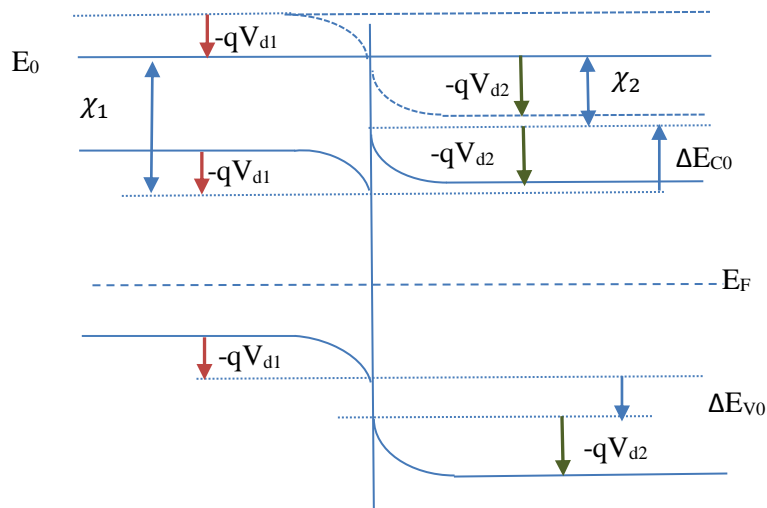
## II.7.2 Contact semiconducteur – semiconducteur

Les bandes d'énergie sont positionnées à partir du niveau de vide et les grandeurs déjà définie dans l'étude de contact métal semi-conducteur (en particulier les travaux de sortie  $\Phi_{SC1,2}$  et  $\chi_{1,2}$ ). La figure I.9 représente les bandes d'énergie de deux semi-conducteurs avant contact.



**Figure I.9:** Bandes d'énergie de deux semiconducteurs 1 et 2 avant contact

La figure I.10 montre les bandes d'énergie de deux semi-conducteurs à l'équilibre thermodynamique au voisinage de l'interface.



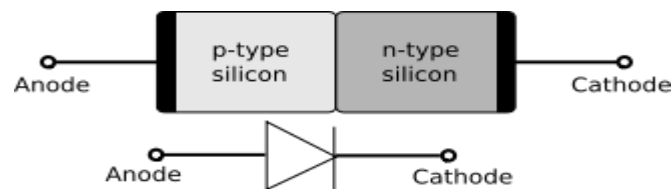
**Figure I.10 :** Bandes d'énergie de deux semiconducteurs 1 et 2 à l'équilibre thermodynamique

Les deux semi-conducteurs sont en contact, et la structure ainsi réalisée est à l'équilibre thermodynamique lorsque ( $E_{F1} = E_{F2} = E_F$ ).

La condition d'équilibre  $E_{F1} = E_{F2}$  implique l'apparition d'une ddp interne  $V_{int} = V_d$  provenant d'échanges de charges avec l'apparition des ZCE dans chacun des semi-conducteur, de part et d'autre de l'interface qui se traduisent par les courbures des bandes d'énergie.

## II.8 Diode p-n

Pour transformer une jonction p-n à une diode, il suffit de relier les deux régions p et n par des contacts ohmiques métal-semi-conducteur. La diode est le composant électronique de base, son fonctionnement macroscopique est celui d'un interrupteur commandé par une tension ( $V_d$ ) qui ne laisse passer le courant que dans un seul sens. Son symbole et sa structure sont représentés par la figure I.11.



*Figure I.11 : Schéma d'une diode p-n associée à son symbole*

### II.8.1 Caractéristiques d'une diode

#### II.8.1.1 La tension de seuil

Pour que la diode devienne passante il faut que le potentiel de l'anode ( $U_A$ ) soit supérieur au potentiel de la cathode ( $U_B$ ) d'une valeur correspondant au type de la diode utilisée :

$$U_A > U_B + U_{seuil}.$$

Avec  $U_{seuil}$  la tension du seuil. On dit aussi que la diode a un seuil de polarisation. Pour les diodes au silicium, la tension de seuil est en moyenne de 0,6V ; pour les diodes au germanium, elle est de 0,25V. Dans ce cas la diode est dans l'état passant ou polarisée en sens direct.

Lorsque la jonction est polarisée en direct, le champ électrique extérieur attire les électrons de la zone n vers la zone p et les trous positifs de la zone p vers la zone n. Il s'ensuit une diminution de la zone de transition (déplétion).

### II.8.1.2 Courant de fuite

Lorsqu'on polarise une diode en inverse, elle bloque le courant mais possède un léger défaut qui se nomme le courant de fuite. En fait, la diode laisse passer une infime partie du courant qui lui est admis en inverse. Autrement dit, elle ne bloque pas parfaitement le courant. Ce courant est tellement faible (quelques nano-ampère  $nA$ ) qu'il est négligé dans la totalité des cas. Dans ce cas la diode est dans l'état bloquant ou polarisé en sens inverse. Le champ électrique extérieur repousse les électrons de la zone n et les trous de la zone p.

### II.8.1.3 Tension de claquage

La tension de claquage est la tension pour laquelle la diode "claque" ou "grille" car la polarisation inverse a été trop forte. Pour certaines diode elle est de l'ordre de 1000V, pour d'autre elle est de 60V. Tout dépend des caractéristiques de la diode choisie.

## II.8.2 Expression du courant d'une diode

Le courant total à travers la jonction sous une polarisation  $V$  est donné dans le cadre de la théorie de la diffusion et de l'émission thermoïonique par l'expression suivante [33,51]:

$$I = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right] \quad (I.6)$$

Où :

$n$  est le facteur d'idéalité de la diode,  $V$  est le potentiel de polarisation,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température en Kelvin,  $q$  est la charge élémentaire et  $I_s$  est le courant de saturation qui est donné par la relation suivante :

$$I_s = A^* S T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_{sb}}{k_B T}\right) \quad (I.7)$$

Où  $A^*$  est la constante de Richardson,  $S$  est surface de contact,  $\phi_{sb}$  est la barrière de potentiel

## Partie III: Les matériaux hybrides semi-conducteur/carbone quantum dot (CQDs)

### III.1 Généralités sur les carbones dots (CQD)

#### III.1.1 Définition

Les carbones dots sont des nanoparticules de carbone de taille inférieure à 10 nm. Ils forment des systèmes conjugués ayant des atomes de carbone hybridés  $sp^2$  et  $sp^3$  avec des groupements contenant de l'oxygène [52,53].

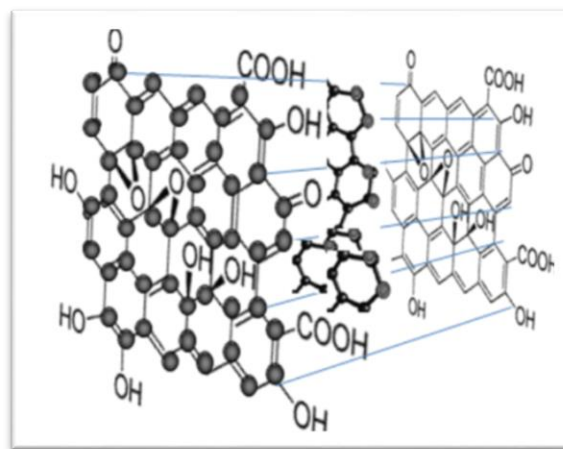


Figure I.12 : Structure des carbones dots [54]

#### III.1.2 Méthodes de synthèse des carbones dots

Les méthodes de synthèse des carbones dots sont classées en deux grandes catégories : Bottom-up et top-down.

- \* Les méthodes dites «**top down**» : Elles partent généralement du matériau massif de dimension supérieur au micromètre pour aller vers des particules de tailles nanométriques.
- \* les méthodes dites «**Bottom-up**» : Elles partent de molécules et utilisent les atomes comme briques de construction des particules.

##### III.1.2.1 Bottom-up

Cette approche nécessite l'utilisation de molécule précurseur comme l'acide citrique, le glucose, le fructose, l'histidine, le chitosane, le glycol, le glycérol [55-58] et l'acide ascorbique.....etc. Les CQDs sont obtenues par la carbonisation thermique et hydrothermale de ces précurseurs. La carbonisation hydrothermale ou solvothermale est une méthode

économique pour la production des CQDs non toxique. Des Cdots fluorescentes avec un diamètre de 2 nm sont préparés par la carbonisation hydrothermale en utilisant l'acide ascorbique comme source de carbone [59]. La carbonisation est réalisée en présence d'éthanol.

L'irradiation microonde des composés organiques est une méthode rapide et économique pour la préparation des CQDs. Zhu et al. ont préparé des carbones dots par une irradiation microonde de 500W de polyéthylène glycol et de saccharide pendant 2 à 10 min [60].

La biomasse naturelle peut remplacer les réactifs chimiques dans la préparation des CQDs. les déchets de pommes de terre, bananes, pommes..... etc sont aussi utilisés comme une source de carbone [61]. De et Karak ont obtenu des carbones dots oxygénées avec un diamètre de 3 nm par un simple chauffage à 150°C d'un jus de banane pendant 4h [53].

### **III.1.2.2 Top-down**

La méthode Top-down utilise les matériaux de carbone comme : le nanodiamant, le graphite, les nanotubes de carbone, le charbon actif et l'oxyde de graphite [62-64]. Su et al. produisent des CQDs par l'ablation laser d'une source de carbone en présence de vapeur d'eau et de l'argon à 900°C et 75Kpa [63]. Wang et al. rapportent aussi la synthèse des CQDs fluorescentes par l'irradiation d'une suspension de l'oxyde de graphite dans l'acide nitrique. Les carbones dots apparaissent après 4h d'irradiation [64]. Liu et al ont obtenu des carbones dots par l'ablation électrochimique du graphite [65]. L'oxydation chimique des nanotubes de carbone et de graphite avec l'acide nitrique et l'acide sulfurique nous donne des CQDs de diamètre de 3 à 4 nm [62].

### **III.1.3 Propriétés des CQDs**

#### **III.1.3.1 Solubilité et toxicité**

Cette classe de carbone possède une faible toxicité et une grande solubilité dans l'eau. Cette solubilité est due à la présence des groupements oxygénés.

#### **III.1.3.2 Fluorescence**

Les CQDs possèdent une forte fluorescence pour laquelle elles sont classées comme carbone fluorescent. La propriété de fluorescence est due à la présence d'un nombre important de défauts de surface [66].

### **III.1.3.3 La photostabilité**

Les CQDs obtenues par la méthode électrochimique présentent une bonne photostabilité. Leurs apparences et leurs propriétés photoluminescentes restent invariable après une année de stockage à l'aire libre et à température ambiante [67].

L'intensité de la photoluminescence (PL) des C-dots préparées par la passivation laser diminue uniquement de 4,5% après 4h d'irradiation avec une longueur d'onde de 380nm [68].

### **III.1.3.4 Fonctionnalisation**

Les carbones dots sont généralement passivées et fonctionnalisées par le recouvrement de leurs surface par des molécules organiques, on cite à titre d'exemple ; polyéthylène glycol, N-acetyl-L-cysteine, acide mercaptosuccinic [66,69]. La fonctionnalisation apporte des modifications importantes sur les propriétés des CQDs, elle est facilitée par la présence des groupements oxygénés, qui favorisent la formation des liaisons covalentes.

### **III.1.3.5 Up-conversion de photoluminescence**

Les carbones dots absorbent une grande longueur d'onde (visible) et émis une faible longueur d'onde (UV). La propriété d'up-conversion des CQDs peut être attribuée au processus d'activation multi-photons, dans lequel l'absorption simultanée de deux ou plusieurs photons conduit à l'émission d'une lumière d'une longueur d'onde plus courte que la longueur d'onde d'excitation.

### **III.1.4 Applications des CQDs**

Depuis leurs découvertes en 2004, les applications des CQDs sont devenues un sujet d'actualité après les recherches intenses sur leurs méthodes de synthèse.

#### **III.1.4.1 Bio-médecine**

Les CQDs sont utilisées en imagerie cellulaire [70] en raison de : leurs grande solubilité dans l'eau, la non toxicité, l'excellente biocompatibilité et la forte photostabilité. Elles sont aussi utilisées comme bio-détecteur pour la détection visuelle de glucose [71], le cuivre cellulaire, le fer, le potassium, les acides nucléiques et la mélamine [72]

### III.1.4.2 Détecteur chimique

On suivant la variation de l'intensité de leurs fluorescences sous des conditions physiques et chimiques, les CQDs peuvent détecter des substances et leurs quantités comme l'ADN,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  et les nitrites [73,74].

### III.1.4.3 Optoélectronique

Les CQDs sont utilisées dans des dispositifs optoélectroniques comme les diodes émettrices de lumière (LED) et les cellules solaires à colorant, en raison de leur photostabilité, leurs propriétés intéressantes de transfert d'électrons photo-générés et leur faible coût [75, 76].

### III.1.4.4 Catalyse

Vue leurs dimension qui est inférieurs à 10 nm, la présence des groupements (-OH, COOH, C=O) qui améliore l'adsorption des réactants et la possibilité de transférer les électrons photo-induits, les carbones dots (CQDs) ont été utilisées avec succès pour la préparation des photocatalyseurs. Les CQDs sont aussi utilisées comme catalyseur pour la formation des nanoparticules des métaux nobles (Au, Ag, Pd) [77,78] et des métaux de transition (Ni, Cu) par la réduction de leurs sels. Dy et al [79] rapportent que les CQDs obtenues par des bio-précurseurs sont utilisées pour la réduction de sel  $\text{PdCl}_4^{2-}$  afin d'obtenir des nanoparticules de palladium.

La figure I.13 résume les différentes propriétés des CQDs et leurs applications

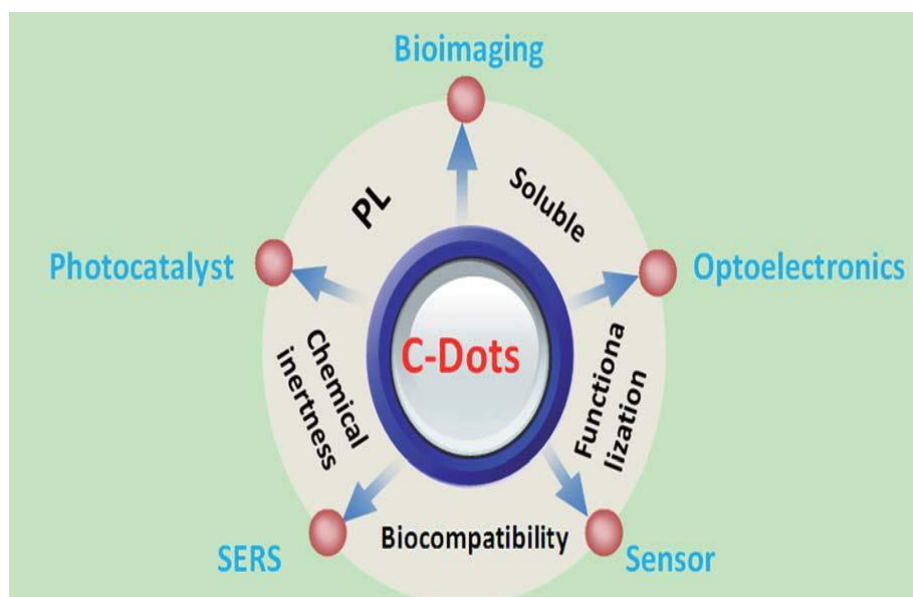


Figure I.13 : Propriétés et applications pertinente des CQDs

## **III.2 Les matériaux hybrides Organique/Inorganique**

### **III.2.1 Définition**

Les matériaux hybrides résultent le plus souvent de l'assemblage des deux matériaux ; organique et inorganique. L'association de matériaux différents confère généralement au composite des propriétés nouvelles et supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs.

### **III.2.2 Matériaux hybrides Inorganique /CQDs**

Récemment, de nombreux efforts ont surtout porté sur la préparation de nouveaux hybrides composés des CQDs et de nanoparticules inorganiques (ZnO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd, Ag, Au, Ni, Cu.....) [80-82]. Les hybrides qui intègrent les propriétés de fluorescences des CQDs et les propriétés optiques, magnétiques et mécaniques des nanoparticules inorganiques. Ces hybrides sont très promoteurs dans des applications optoélectroniques, catalytiques, biologiques et biomédicales.

#### **III.2.2.1 Matériaux hybrides Semiconducteurs/CQDs**

L'hybridation des semiconducteurs avec les nanomatériaux de carbone (CQDs) semble être une stratégie pour le développement d'une nouvelle génération de matériaux importante pour différentes applications. Des études de synthèse pas assez nombreuses des nanocomposites semiconducteur/CQDs ont été rapportées. On cite à titre d'exemple ZnO/CQDs, TiO<sub>2</sub>/CQDs, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CQDs [66,83].

#### **III.2.2.2 Synthèse et applications des matériaux hybrides semi-conducteurs/CQDs**

Kang et al. ont synthétisé le nanocomposite TiO<sub>2</sub> /C-dots par une méthode hydrothermal [83]. Des tests de la photodégradation de bleu de méthyle (BM) ont été réalisés pour évaluer l'activité photocatalytique sous la lumière visible de TiO<sub>2</sub>, C-dots et TiO<sub>2</sub>/C-dots. Le BM est complètement dégradé en présence de TiO<sub>2</sub>/C-dots, cependant les C-dots et le TiO<sub>2</sub> montrent une faible dégradation sous des conditions similaires d'irradiation. Le même nanocomposite a été testé dans une cellule photovoltaïque.

Une hétérostructure ZnO/CQDs a été synthétisée par la méthode sol gel où des couches de CQDs ont été déposées par spin coating sur un film de ZnO [66]. Les propriétés photocatalytiques de cette hétérostructure ont été évaluées par la dégradation de la Rhodamine. Les résultats montrent que l'activité photocatalytique dépend du nombre de couches des CQDs déposées.

Yu et al. [84] ont testé le nanocomposite ZnO/CQDs obtenu par la méthode hydrothermale pour la photodégradation des gaz toxiques (benzène et le méthanol) sous la lumière visible à température ambiante. Les résultats montrent que le ZnO/CQDs possède une meilleure activité photocatalytique (le Taux de dégradation est de 80% après 24h) comparé à celle de n-TiO<sub>2</sub> et ZnO pur (le taux de dégradation est de 60% et 26% respectivement).

Des microsphères de N-TiO<sub>2</sub>/CQDs sont obtenues par la méthode hydrothermale en utilisant les CQDs et le TiCl<sub>3</sub>. L'activité photocatalytique des échantillons a été évaluée par la dégradation de la Rhodamine B sous la lumière visible. Un taux de dégradation de 94% est obtenu après 30 min d'irradiation [85].

Les matériaux hybrides à base des CQDs ont été utilisés comme électrodes pour condensateurs. Les CQDs obtenues par l'oxydation chimique suivie d'une réduction thermique sont utilisées pour la préparation du nanocomposite RuO<sub>2</sub>/CQDs. Ce matériau possède une capacitance spécifique de 460 F g<sup>-1</sup> à une densité de courant de 50 A g<sup>-1</sup> [86].

Cette remarquable performance électrochimique peut être expliquée par la facilité de transport rapide de charge et de mouvement ionique au cours du processus de charge-décharge en présence des CQDs.

## Conclusion

L'objectif de ce chapitre est de constituer une base théorique et bibliographique pour aider à la compréhension des chapitres qui suivent.

A partir de la première partie, on a pu constater que le ZnO constitue un matériau clé pour le développement technologique vue ses propriétés très intéressantes. Le ZnO est un semi-conducteur à grand gap, cristallisant généralement selon une structure wurzite et il trouve des applications dans différents domaines. Il peut être obtenu sous différentes formes (couche mince, nanopoudre) en utilisant la même méthode de synthèse.

La majorité des applications nécessitent la réalisation des jonctions p-n. la deuxième partie de ce chapitre nous a permis de connaître l'importance des jonctions dans différents dispositifs électroniques et optoélectroniques.

La troisième partie porte l'importance de nouveau matériau hybride oxyde métallique/Carbone quantum dots. Ce matériau peut être synthétisé par les méthodes physiques et chimiques.

**Bibliographie**

- [1] H. Morkoç and U. Ozgur, Wiley-VCH, Weinheim (2009).
- [2] S. Singh and P.Chakrabarti, Superlattices and Microstructures, 64 (2013) 283–293.
- [3] Yasemin Caglar, Journal of Alloys and Compounds, 560 (2013) 181–188.
- [4] Husam S. Al-Salman and M.J. Abdullah, Materials Science and Engineering B, 178 (2013) 1048– 1056.
- [5] D. Vogel, P. Krüger and J. Pollmann, Physical Review B, 52 (1995) 14316.
- [6] H. Abdelkader, Y. Fayssal, D.Warda, A. Nadhir and A. Mohamed Salah, Nature et Technologie, 6(2012) 25-26.
- [7] A.A.M. Farag, M. Cavas, F. Yakuphanoglu and F.M. Amanullah, Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011) 7900– 7908.
- [8] R. Swapna and M.C. Santhosh Kumar, Materials Science and Engineering B, 178 (2013) 1032–1039.
- [9] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah and M. Mollar, *Afrique SCIENCE 02,3 (2006) 245 – 254.*
- [10] Q. Ahsanulhaq, Jin. HwanKim and Y. BongHahn, Solar Energy Materials & Solar Cells, 98 (2012) 476–481.
- [11] N.Han, P. Hu, A. Zuo, D. Zhang, Y. Tian and Y. Chen, Sensors and Actuators B 145 (2010) 114–119.
- [12] Z. Fang, Y. Wang, D. Xu, Y. Tan and X. Liu, Opt. Mater, 26 (2004) 239.
- [13] H.T. Fan, S.S. Pan, X.M. Teng, C. Ye, G.H. Li and L.D. Zhang, Thin Solid Films, 513(2006) 142.
- [14] R.I. Badran, A. Umair, S. Al-Heniti, A. Al-Hajryd and T. Al-Harbia, Journal of Alloys and Compounds, 508 (2010) 375–379.
- [15] P. Hazra and S. Jit, Journal of Semiconductors,35(2014) 1-4.
- [16] G. Cheng, X. Wu, B. Liu, B. Li, X. Zhang and al, Applied Physics Letters, 99(2011) 203105.
- [17] Y. Sun, G.M. Fuge, and M.N.R. Ashfold, Chemical Physics Letters, 396 (2004) 21-26.
- [18] B. Lee, Ch. Kim, Y. Lee, S. Lee and D. Young Kim, Current Applied Physics, 15 (2015) 29-33.
- [19] M.Caglar, S; Ilican, Y;Caglar and F; Yakuphanoglu, Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011) 3177–3182.
- [20] A. GLARIA, Thèse de Doctorat, Toulouse (2007).

- [21] J. Rodríguez-Moreno, E. Navarrete-Astorga, R. Romero, F. Martín, R. Schrebler, J. R. Ramos-Barrado and E-A. Dalchiele, *Thin Solid Films*, 548 (2013) 235–240.
- [22] L. Fan, H. Song, Te. Li, L. Yu, Z. Liu, G. Pan, Y. Lei, X. Bai, T. Wang, Z. Zheng and X. Kong, *Journal of Luminescence*, 122–123 (2007) 819–821.
- [23] L. Tang, X-B. Bao, H. Zhou and A-H. Yuan, *Physica E*, 40 (2008) 924–928.
- [24] S. C. Pillai, J. M. Kelly, D. E. McCormack, P. O'Brien and R. Ramesh, *J. Mater. Chem.*, 13(2003) 2586.
- [25] M. Mehedi Hassan, W. Khan, A. Azam and A.H. Naqvi, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*; 21 (2015) 283–291.
- [26] J. D. Hwang, F. H. Wang, C. Y. Kung, M. J. Lai and M. C. Chan, *Journal of Applied Physics*, 115 (2014) 173110.
- [27] D. Varshney, K. Verna and S. Dwivedi, *Optik*, 126 (2015) 4232–4236.
- [28] M. Soosen Samuel, J. Koshy, A. Chandran and K.C. George, *Current Applied Physics*, 11 (2011) 1094-1099.
- [29] R. Swapna and M.C. Santhosh Kumar, *Materials Science and Engineering B*, 178 (2013) 1032– 1039.
- [30] M. Shim, P. Guyot-Sionnest and J. Am, *Chem. Soc.*, 123 (2001) 11651.
- [31] D. Kaneko, H. Shouji, T. Kawai and K. Kon-No, *Langmuir*, 16 (2000) 4086.
- [32] C. PAGES, Thèse de Doctorat, Toulouse III (2007)
- [33] J. Rodríguez-Moreno, E. Navarrete-Astorga, R. Romero, F. Martín, R. Schrebler, JR. Ramos-Barrado and E A. Dalchiele, *Thin Solid Films*, 548 (2013) 235–240.
- [34] K. Laurent, T. Brouri, M. Capo-Chichi, D. P. Yu, and Y. Leprince-Wang, *Journal of Applied Physics*, 110 (2011) 094310.
- [35] Q. Ahsanulha, J. Hwan Kim and Y-B. Hahn, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 98 (2012) 476–481.
- [36] T. Yaw -Tionga, C. Fu-Deea, A-A. Hamzah, B. Yeop-Majlis and S-Abdul.Rahman, *Sensors and Actuators B*, 202 (2014) 1322–1332.
- [37] D. Barreca, D. Bekermann, E. Comini, A. Devi, R. Fischer, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Sada, G. Sberveglieric and E. Tondello, *Cryst Eng Comm*, 12 (2010) 3419–3421.
- [38] N. Van-Hieu, N. Duc- Khoang, D-D. Trung, L-D. Toan, N. Van Duy and N. Duc Hoa. *Journal of Hazardous Materials*, 244–245 (2013) 209–216.
- [39] P. Karthick Kannana, R. Saraswathia and J. Bosco Balaguru Rayappan, *Ceramics International*, 40 (2014) 13115–13122.

- [40] A.S.M. Iftexhar Uddin, Duy-Thach Phan and GwiY-Sang Chung, *Sensors and Actuators B*, 207 (2015) 362–369 .
- [41] T. Y. Tionga, C.F. Dee, A.A. Hamzah, B. Y. Majlis and S. A. Rahman, *Sensors and Actuators B*, 202 (2014) 1322–1332.
- [42] B. Krishnakumar and T. Ima, *Applied Catalysis A: General*, 486 (2014) 170–175.
- [43] K. Intarasuwan, P. Amornpitoksuk and S. Suwanboon, *Advanced Powder Technology*, 24 (2013) 999–1005.
- [44] A.-P. Mansura, H-S. Mansura, F- P. Ramanerya, L-C Oliveir and P. Souza, *Applied Catalysis B: Environmental*, 158–159 (2014) 269–279.
- [45] G. Pozan and A. Kambur, *Chemosphere*, 105 (2014) 152–159.
- [46] F. Barka-Bouaifel, B. Sieber, N. Bezzi, J. Benner, P. Roussel, L. Boussekey, S. Szunerits, and R. Boukherroub, *J. Mater. Chem*, 21 (2011), 10982.
- [47] Ko SH, I.Park , H.Pan, N.Misra, MS.Rogers, CP. Grigoropoulos and al., *Appl Phys Lett*, (2008)154102.
- [48] X. Chen , A. M.C. Ng , A. B. Djurišić, W. K. Chan , P.W.K. Fong , H.F. Lui , C. Surya , C.C.W. Cheng and W.M. Kwok, *Thin Solid Films*, 527 (2013) 303–307.
- [49] H.Huang , Q. Zhao, K. Hong, Q. Xu and X. Huang, *Physica E*, 57(2014)113–117.
- [50] Y. Liu, J. Yu and P.T. Lai , *International journal of hydrogen energy*, 39 (2014) 10313-10319.
- [51] S. M. Sze, 2nd ed. Wiley, New York (2001).
- [52] Y.Wang and. Hu. *J. Mater. Chem. C*, 2 (2014) 6921 -6939
- [53] B. De and N. Karak, *RSC Advances*, 3 (2013) 8286.
- [54] H. Li, Z. Kang, Y.Liu and S-T. Lee, *J. Mater. Chem*, 22 (2012), 24230,
- [55] H. Daia, Y. Shia, Y. Wang, Y. Suna, J. Hua, P. Nia and Z. Lia,. *Sensors and Actuators B*, 202 (2014) 201–208.
- [56] J-S. Lee, R- T. Mayes, H. Luo and S. Dai; *Carbon*, 48 (2010) 3364–3368.
- [57] Y. Haoa, Z.Gana, J.Xua, X.Wua and P-K. Chu, *Applied Surface Science*, 311 (2014) 490–497.
- [58] Z. Ma, H.Ming, H.Huang, Y.Liu and Z.Kang, *New J. Chem*, 36 (2012)8614.
- [59] B. Zhang, C. Y. Liu and Y. Liu, *Eur. J. Inorg. Chem*, 28 (2010), 4411-4414
- [60] H. Zhu, X. L. Wang, Y. L. Li, Z. J. Wang, F. Yang and X. R. Yang, *Chem. Commun*, 45 (2013), 5118-5120.
- [61] S-Y.Park, H. Uk Lee, E-S. Park, S-C. Lee, J-W. Lee, S-W. Jeong, C-H. Kim, Y-C. Lee, Y-S. Huh, and J. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6 (2014) 3365–3370.

- [62] Y.Li, B-P. Zhang, J-X. Zhao, Z-H. Ge and X-K. Zhao, *Applied Surface Science*, 279 (2013) 367– 373.
- [63] Y. Wang and A. Hu, *J. Mater. Chem. C*, 2 (2014) 6921–6939.
- [64] Q. Wang, H. Zheng, Y. Long, L. Zhang, M. Gao and W. Bai, *Carbon*, 49 (2011) 3134 –3140.
- [65] . A. Cayuela, M-L. Soriano, M.Carmen Carrión and M. Valcárcel, *Analytica Chimica Acta*, 820 (2014) 133–138.
- [66] H-T. Li, X-D. He, Z- H. Kang, H. Huang, Y. Liu, J- L. Liu, S-Y. Lian, C- H- A. Tsang, X-B. Yang and S-T. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed*, 49(2010) 4430.
- [67] X. Y. Li, H-Q. Wang, Y. Shimizu, A. Pyatenko, K. Kawaguchi and N. Koshizaki, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 932.
- [68] X.J. Mao, H-Z. Zheng, Y-J. Long, J. Du, J.Y. Hao, L-L. Wang and D-B. Zhou, *Spectrochimica Acta, Part A*, 75 (2010) 553–557.
- [69] R. Liu, J. Liu, W. Kong, H. Huang, X. Han, X. Zhang, Y. Liu and Z. Kang, *Royal Society of Chemistry* 43 (2014) 10920-10929.
- [70] Rui-Jun Fan, Q. Sun, L. Zhang, Y. Zhang and An-H. Lu, *Carbon*, 71(2014)87–93.
- [71] X. Qin, W. Lu, A. Abdullah, M. Asiri, A-O. Al-Youbiband, X. Sun, *Catal. Sci. Technol*, 3(2013) 1027-1035.
- [72] H. Daia, Y. Shia, Y. Wanga, Y. Suna, J. Hua, P.Nia and Z. Lia, *Sensors and Actuators B*, 202 (2014) 201–208
- [73] W. Kong, H. Wu, Z.Ye, R. Li, T. Xu and B.Zhang, 148(2014)238–242.
- [74] Y. Liu, Y.Zhao,andY. Zhang; *Sensors and Actuators B*, 196 (2014) 647–652.
- [75] X. Guo, CF.Wang, ZY.Yu , L.Chen and S.Chen, *Chem Commun*, 48 (2012) 2692–2694.
- [76] Y.Li, Y.Hu, Y.Zhao, GQ.Shi, LE. Deng, YB. Hou, and al, *Adv Mater*, 23(2011) 776–80.
- [77] P. Raveendran, J. Fua and S L. Wallen , *Green Chem*,8 (2006) 34–38.
- [78] P. Mondal, K. Ghosal , S-K.Bhattacharyya , M. Das , A. Bera, D. Gangulya, P. Kumar, J. Dwivedi, R. K. Gupta, A-A. Martí, B-K. Gupta and S.Maiti, *RSC Advances* 4 (2014) 25863-25866.
- [79] D. Dey, T. Bhattacharya, B. Majumdar, S. Mandani, B. Sharma and T. K. Sarma, *Dalton Trans*, 42 (2013)13821.
- [80] W. Wang, Y. Ni and Z. Xu, *J. Alloys Compd*, 622 (2015) 303–308.
- [81] D. Dey, T. Bhattacharya, B. Majumdar, S. Mandani, B. Sharma and T-K. Sarma, *Dalton Trans*, 42 (2013) 13821.

- [82] X.Wang, Y. Long, Q. Wang, H. Zhang, X. Huang, R. Zhu, P. Teng, L. Liang and H. Zheng, *Carbon* 64(2013) 499–506.
- [83] H. Ming, Z. Ma, Y. Liu, K. M. Pan, H. Yu, F. Wang and Z. H. Kang, *Dalton Trans*, 41 (2012) 9526.
- [84] H. Yu, H. Zhang, H. Huang, Y. Liu, H. Li, H. Ming and Z. Kang, *New J. Chem*, 36 (2012) 1031–1035.
- [85] Y.-Q. Zhang, D.-K. Ma, Y.-G. Zhang, W. Chen, S.-M. Huang, *Nano Energy*, 2 (2013) 545–552.
- [86] Y. Zhu, X. Ji, C. Pan, Q. Sun, W. Song, L. Fang, Q. Chen and C. E. Banks, *Energy Environ. Sci*, 6 (2013) 3665.

## ***Chapitre II***

# ***Méthodes de synthèse et de caractérisation***

## ***Partie expérimentale***

***Chapitre II: Méthodes de synthèse et de caractérisation***

***Chapitre III: Dépôt des films de ZnO sur différents substrats et l'étude de l'effet de dopage sur leurs propriétés***

***Chapitre IV: Synthèse et caractérisation du matériau composite (hybride) ZnO/Carbone quantum dots(CQDs): Application à la photocatalys***

## ***Chapitre II***

# ***Méthodes de synthèse et de caractérisation***

## II.1 Introduction

Ce chapitre est organisé en quatre sections. La première section est consacrée à la description de la méthode de synthèse de ZnO choisie. La deuxième est consacrée au dépôt des films de ZnO sur différents substrats et les différentes étapes suivies pour réaliser les hétérojonctions p-Si/n-ZnO et p-Si/n-ZnO:I. Dans la troisième, la méthode de synthèse des nano-poudres de ZnO à savoir le ZnO pur et le matériau hybride ZnO/CQDs a été détaillée. Les différentes méthodes d'analyse et le principe de chaque méthode utilisée pour caractériser nos échantillons sont sommairement décrits dans la quatrième section de ce chapitre.

## II.2 Elaboration de ZnO par la méthode hydrothermale

Des matériaux nanostructurés pour une grande variété d'applications technologiques telles que l'électronique, l'optoélectronique, la catalyse, biomédical, etc. sont obtenus par la méthode hydrothermale.

Les études sur la synthèse hydrothermale de ZnO **se sont doublées** cette dernière décennie. La majorité des articles portent sur l'influence des conditions de synthèse (le pH, la température, la nature des précurseurs) sur la morphologie et la taille des particules [1]. Du ZnO sous forme de couches minces et de nanopoudres est obtenu par cette méthode [2-4].

### II.2.1 Principe

La méthode hydrothermale consiste à chauffer des réactifs en présence d'eau dans un récipient clos, appelé autoclave. Pendant le chauffage, la pression augmente et l'eau surchauffée reste liquide au-dessus de point d'ébullition et la pression dépasse la pression atmosphérique. L'utilisation de l'eau comme solvant nous permet de réduire la quantité des solvants organiques et des substances dangereuses. Les basses températures sont un autre avantage de cette méthode puisqu'elle consomme moins d'énergie. Comparée à la méthode de dépôt par évaporation thermique (CVD), cette méthode est simple, non polluante et économique en énergie.

Pour tous ces avantages, la méthode hydrothermale a été choisie pour réaliser les dépôts de ZnO sur différents substrats et la synthèse des nanopoudres de ZnO.

### II.2.2 Mécanisme de croissance par la méthode hydrothermale

Le mécanisme de croissance par cette méthode fait appel à plusieurs réactions chimiques en solution (réactions homogènes) ainsi que les interactions entre les espèces présentes dans la solution et le substrat (réactions hétérogènes). Ces dernières sont contrôlées essentiellement par la température et le temps de déposition.

La synthèse hydrothermale de ZnO consiste à chauffer un précurseur d'oxyde de Zinc tels que les nitrates  $Zn(NO_3)_2$ , les acétates  $Zn(CH_3COO)_2$ , les sulfates  $Zn(SO_4)_2$  et les chlorures  $Zn(Cl)_2$  à des basses températures en présence d'une base (NaOH, KOH et  $NH_4OH$ ).

La première étape correspond à une dissolution préalable du précurseur dans l'eau en présence d'une base.

La deuxième étape est une réaction chimique entre les espèces présentes en solution pour former le précipité d'hydroxyde métallique.



La dernière étape consiste à transformer les particules d'hydroxyde de Zinc en oxyde de Zinc.



La morphologie et la taille des nanoparticules sont influencées par de nombreux paramètres expérimentaux comme, la concentration en sel métallique, le pH, le temps, la température et l'ajout de surfactant.

La modification de la morphologie des particules de ZnO en fonction du pH s'explique par l'évolution de la nature et de la proportion des espèces solubles du zinc en solution. La morphologie des nanostructures de ZnO est modifiée par l'ajout d'un surfactant. Cette modification est attribuée à la formation des agents de complexation qui s'adsorbent en surface des cristaux de ZnO et créent ainsi des sites de croissance.

## II. 3 Elaboration des couches minces de ZnO

### II.3.1 Nettoyage des substrats

Les films de ZnO ont été déposés sur différents substrats (Si, InP, Ge, verre) par la méthode hydrothermale. Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, les substrats ont subi une étape de nettoyage juste avant le dépôt.

Les substrats sont nettoyés dans un bain à ultrason avec le trichloroéthane (TCE) et l'acétone pendant 5 min puis rincés avec l'eau déionisée. Ils sont ensuite séchés sous un flux d'azote sec.

### II.3.2 Préparation de la solution mère

La solution mère contient les nitrates de zinc hexahydraté  $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ , l'éthanolamine ( $C_2H_7NO$ ) et l'hydroxyde d'ammonium ( $NH_4OH$ ). Expérimentalement, une

masse de 0,2974 g de nitrate de zinc est dissoute dans H<sub>2</sub>O où on ajoute 1ml d'éthanolamine et 250 µl de NH<sub>4</sub>OH. Le volume total de la solution est 10 ml et la concentration finale de zinc est 0,1M. Le rôle de l'éthanolamine/ammoniac est de complexer Zn<sup>2+</sup> et d'ajuster le pH de la solution final à 11.

### II.3.3 Effet de la nature de substrat

Pour étudier l'effet de la nature de substrat nous avons choisi les substrats suivants : le silicium (Si), le phosphore d'indium (InP), le germanium (Ge), et le verre.

### II.3.4 Effet de traitement de la surface de substrat

Pour avoir des films de ZnO de haute qualité avec une bonne structure cristalline, une reproductibilité élevée et une bonne adhérence, le substrat a subi une étape d'activation ou de traitement de surface [5,6]. Le prétraitement physique et chimique des substrats affecte les caractéristiques structurales, optiques et électriques des films de ZnO déposés [7,8]. Les prétraitements utilisés dans notre étude sont :

#### a) Traitement avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub>

Les substrats du silicium nettoyés ont été plongés dans un volume de 5 ml de (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et HNO<sub>3</sub> (10%)) à température ambiante. Le temps de traitement a été fixé à 5 min.

#### b) Traitement avec KMnO<sub>4</sub>

Les substrats de silicium nettoyés ont été plongés dans des solutions contenant de KMnO<sub>4</sub> et de tertibutanol (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O). Dans des flacons en Téflon, une masse de 0,0158 g de KMnO<sub>4</sub> est dissoute dans 20 ml d'eau déionisée dans laquelle on ajoute 50µl de tertibutanol. La concentration finale de KMnO<sub>4</sub> est de 5,4 mM. Les flacons en Téflon ont été chauffés à 85°C pendant 20 min. Dans un bain à ultrason, les substrats sont rincés trois fois avec l'eau déionisée pendant 5min puis séchés avec un flux d'azote sec.

### II.3.5 Dépôt des films de ZnO

Les nanostructures de ZnO sont obtenues par l'immersion des substrats déjà nettoyés et activés avec le KMnO<sub>4</sub> dans 10 ml de la solution mère. Les flacons en Téflon ont été chauffés à 94°C pendant 40 min. Enfin, les substrats ont été rincés avec l'eau déionisée et séchés à 100°C pendant 1heure.

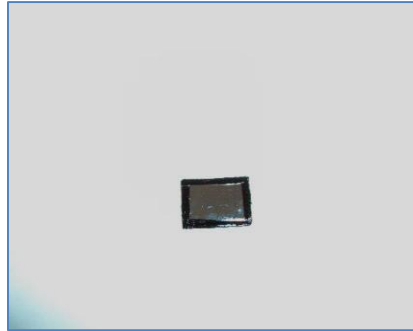
Les nanostructures de ZnO dopées avec l'iode sont obtenues par l'immersion des substrats activés avec le KMnO<sub>4</sub> dans des flacons en Téflon contenant un volume V de la solution mère pour lequel des quantités différentes d'une solution d'acide iodique (HIO<sub>3</sub>) (0,15M) ont été

ajoutés. Le volume final est toujours fixé à 10 ml. Exemple : Pour un échantillon à 5% d'iode (9,5 ml d'une solution mère + 0,5 ml de la solution d'acide iodique).

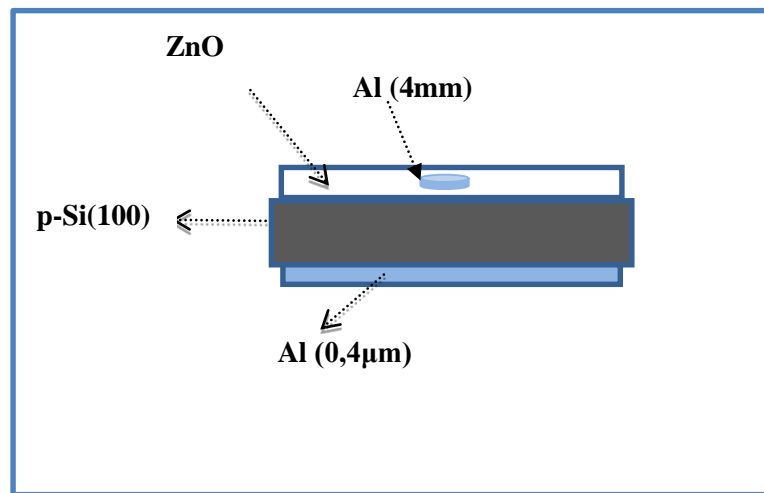
### II.3.6 Réalisation des hétérojonctions : n-ZnO /p-Si et n-ZnO:I/p-Si

Pour réaliser ces hétérojonctions, des films de ZnO et ZnO:I de type n sont déposés sur des substrats de silicium de type p, d'orientation cristallographique (100) et d'une résistivité de 100  $\Omega\text{cm}$ . Les différentes étapes pour la réalisation des hétérojonctions sont les suivantes :

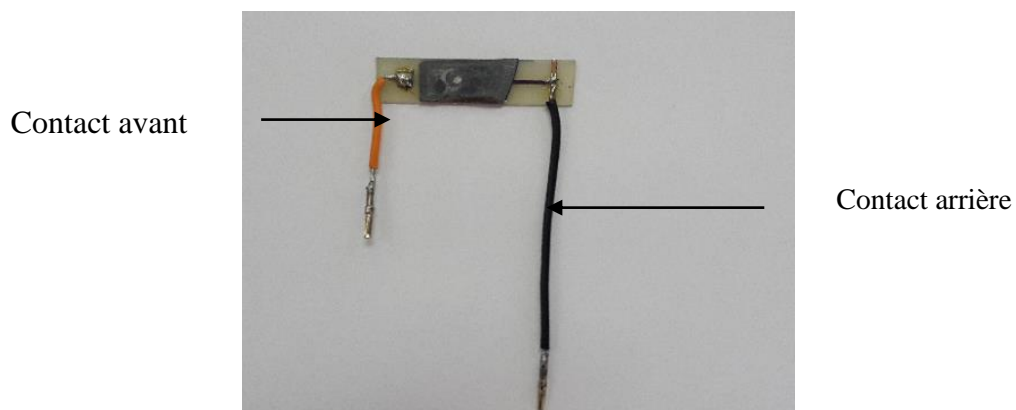
- Immersion de substrat initialement nettoyé dans une solution de HF 10% à température ambiante pendant 1min pour enlever les oxydes natifs.
- Le contact ohmique est obtenu par évaporation thermique à basse pression ( $\sim 8 \cdot 10^{-6}$  Torr) d'une couche d'aluminium (Al, 99.99%) d'une épaisseur de 0,4  $\mu\text{m}$  sur la face arrière du silicium. Le substrat de silicium est recuit à 577°C pendant 30 min sous gaz d'azote ( $\text{N}_2$ ).
- Couvrir la face arrière et les parties latérales du silicium avec une résine (époxy), pour qu'il n'y ait pas formation de dépôt de ZnO sur ces dernières et d'éviter tout contact entre les deux pôles de la diode (Figure II.1).
- Activation de substrat avec le  $\text{KMnO}_4$  selon la procédure citée ci-dessus.
- Dépôt des films de ZnO non dopés et dopés à l'iode par la méthode hydrothermale comme citée précédemment.
- Réalisation de contact avant, qui est obtenu par évaporation thermique d'une couche d'aluminium de forme circulaire d'un diamètre de 4 mm sur les films de ZnO (Figure II.2).
- La dernière étape consiste à la connexion de l'hétérojonction : La structure est placée sur un support isolant et connectée à deux contacts avant et arrière en utilisant la laque d'argent. La figure II.3 montre la diode Al/n-ZnO/p-Si/Al réalisée.



**Figure II.1:** Photo d'un échantillon de silicium avec résine (vue de face)



**Figure II.2 :** Schéma de l'hétérojonction Al/n-ZnO/p-Si/Al



**Figure II.3 :** Photo de la diode Al/n-ZnO/p-Si/Al

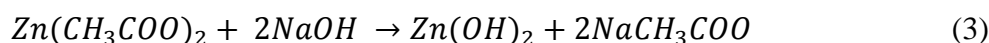
## II.4. Elaboration des poudres de ZnO pur et de matériau hybride ZnO/CQDs

### II. 4.1 Produits utilisés

Les produits utilisés pour la synthèse de ZnO et ZnO/CQDs sont : le D-fructose ( $C_6H_{12}O_6$ ), l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'acétate de zinc dihydraté [ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ],

### II.4.2 Préparation de ZnO pur

Les nanoparticules d'oxyde de zinc pur ont été synthétisées par la méthode hydrothermale. Une masse de 0,274g d'acétate de zinc dihydraté ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) est dissoute dans 10 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration de 250 mM. La concentration finale du zinc est de 125mM. A la fin de la synthèse, un précipité blanc d'oxyde de zinc est obtenu ( $ZnO$  200°C). La réaction produit de l'acétate de sodium et de l'oxyde de zinc sous forme de particules selon les équations suivantes :



### II.4.3 Préparation des CQDs et ZnO/CQDs

Initialement, la solution des carbones dots (CDs) est obtenue par le mélange de NaOH et le D-Fructose. On mélange 5ml de D-Fructose (500 mM) avec 5ml de NaOH (500 mM) dans des flacons en Téflon. Le mélange est chauffé pendant 30 min à une température de 50°C en utilisant un bain d'huile de silicone afin de maintenir la température constante.

Le matériau hybride ZnO/CQDs est préparé par la même méthode de synthèse. Expérimentalement, une masse de 0,274g d'acétate de zinc est dissoute à température ambiante dans 10 ml de la solution des CDs préparée précédemment. Le pH du mélange est ajusté au voisinage de 10 par l'ajout de quelques gouttes de NaOH (8M) sous agitation pendant 15 min à température ambiante. La solution est transférée dans des flacons en Téflon de 20 ml qui sont ensuite plongés dans un bain d'huile de silicone. La température du bain est fixée à 80°C pendant 3heures. Le précipité est récupéré par centrifugation et lavé avec l'eau déionisée pour éliminer toutes les impuretés. Le produit final est séché à 80°C pendant 12 heures. Le composé obtenu est noté ZnO/CQDs 80°C, puis recuit à 200°C pendant 12heures. Le produit obtenu est noté ZnO/CQDs 200°C.

## II.5 Méthodes de caractérisation

Les techniques d'analyse utilisées pour caractériser les films et les poudres élaborés sont: la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie en dispersion d'énergie X (EDX), la microscopie électronique à transmission (MET), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR), la spectroscopie de photoélectrons-X (XPS), l'analyse thermique (ATD/TG), la spectroscopie UV-Visible, les mesures de fluorescence, et la spectroscopie d'impédance. Dans les paragraphes ci-dessous nous décrirons brièvement ces techniques.

### II.5.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais) est une technique basée sur les interactions électrons-matière [9]. L'échantillon est irradié par un faisceau d'électrons produit par une cathode. Ce faisceau est dirigé puis focalisé sur la surface de l'échantillon.

L'interaction entre le faisceau incident et le matériau étudié provoque un certain nombre de phénomènes dont la formation d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés qui sont accélérés et dirigés vers un détecteur qui enregistre l'intensité du flux d'électrons. La détection de ces électrons produit la topographie de la surface.

Nos films sont caractérisés par un microscope électronique à balayage de type ESEM XL30 Philips à filament de tungstène.

Les poudres obtenues ont été caractérisées en utilisant un microscope électronique à balayage de marque FEI Nova Nano SEM 450. Les échantillons sont préparés par le dépôt d'une suspension de nanocomposite/éthanol sur un substrat de silicium. Les films sont ensuite séchés à 60°C pour éliminer complètement le solvant.

### II.5.2 Microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX)

L'analyse en dispersion d'énergie X (EDX) permet d'identifier et de quantifier les espèces atomiques présentes dans un matériau. L'énergie des photons X émise lors de l'interaction avec les électrons du faisceau incident est quantifiée [10]. Le spectre de distribution normal représente tous les rayons X émis des couches K, L et M de tous les éléments chimiques présents dans le matériau entre 0 et 10 KeV ou 0 et 20 KeV. L'identification de ces raies nous permet de remonter à la composition chimique du matériau étudié.

Les spectres EDX des poudres ont été obtenus en utilisant un microscope électronique à balayage FEI Nova Nano SEM 450 équipé d'un analyseur EDX.

### II.5.3 Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique qui permet d'observer des matériaux de taille nanométrique [11]. Cette méthode nous permet de faire deux types d'analyses : on peut soit obtenir une image agrandie de l'échantillon, soit obtenir une figure de diffraction électronique dont l'analyse permet de remonter à la structure cristallographique de l'échantillon. Son principe est basé sur la transmission d'un faisceau d'électrons à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,08 nanomètre. La microscopie électronique à transmission (MET) utilise un fil en tungstène comme cathode source d'électrons. L'épaisseur de l'échantillon à observer doit être inférieure à 100 nm pour pouvoir être traversé par un faisceau d'électrons d'énergie primaire de 100 à 200 KeV. Les images MET et les images MET à haute résolution (HRTEM) ont été obtenues en utilisant un microscope électronique à transmission de marque JEOL JEM-2100 (JEOL, Japan) fonctionnant à une tension d'accélération de 200 kV. Des couches très fines d'une suspension de nanocomposite (ZnO/CQDs)/éthanol ont été déposées sur des grilles en cuivre préalablement carbonées. Le solvant a été ensuite évaporé par un simple chauffage.

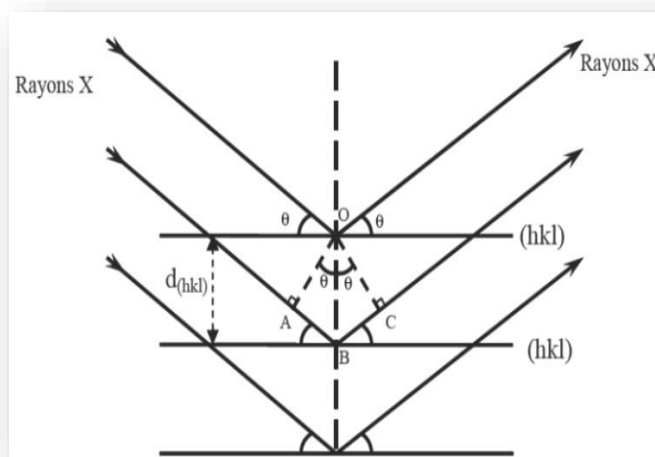
### II.5.4 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction X permet la caractérisation fine des matériaux cristallisés massif ou sous forme de poudres. Elle est utilisée pour déterminer la structure, la phase et les orientations cristallographiques des matériaux mono ou polycristallins.

Un faisceau incident de rayon X monochromatique est focalisé sur l'échantillon à caractériser et interagit avec le nuage électronique de ces atomes. Le principe de cette technique repose donc sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure (II.4)). La diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg est vérifiée [12] :

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

- $d_{(hkl)}$ : Distance interréticulaire;
- $\theta$  : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (angle de bragg);
- $n$  : Ordre de la réflexion ;
- $\lambda$ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.



**Figure II.4 :** Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices  $h$ ,  $k$  et  $l$  [13].

Les expériences de diffraction des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffraction, chaque pic correspond à une famille de plans réticulaire d'indice  $(hkl)$ . L'identification de la phase et de ses paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données répertoriées sur les fichiers J.C.P.D.

### II.5.5 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est une technique d'analyse non destructive, basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser [14]. Elle permet de détecter des vibrations caractéristiques des liaisons et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Son domaine qui s'étend de  $4000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5$ - $25\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Nos spectres IR ont été enregistrés en phase solide dans la région allant de  $600$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$  on utilisant un appareil de type Thermo Scientific FTIR instrument (Nicolet 8700). L'échantillon séché ( $1\text{mg}$ ) est mélangé avec  $100\text{ mg}$  de KBr. Le mélange est pressé sous forme de pastille à l'aide d'un pressage uniaxial, pendant  $2$  à  $4\text{ min}$ .

### II.5.6 Spectroscopie de photoémission (XPS)

La technique XPS est basée sur la mesure de l'énergie cinétique ( $E_c$ ) du photoélectron émis lors de l'absorption d'un photon X [15]. Lors de l'irradiation par des photons X d'énergie ( $h\nu$ ), les atomes d'un solide émettent par effet photoélectrique, des électrons appelés photoélectrons. L'énergie cinétique  $E_c$  de ces photoélectrons est mesurée, ce qui donne le spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée.

L'énergie de l'état excité ( $E_{exc}$ ) est déterminée par la relation :

$$E_{exc} = h\nu - E_c \quad (II.2)$$

Cette valeur représente l'énergie de liaison de l'électron sur le niveau excité, elle est significative d'un élément et d'un état d'une liaison chimique. Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné.

Compte tenu de la gamme d'énergie cinétique concernée (classiquement de 100 à 1000 eV), les électrons analysés sont extraits d'une faible profondeur sous la surface, ce qui fait de l' XPS une technique d'analyse de surface.

Les mesures XPS ont été réalisées avec un spectrophotomètre ESCLAB 220XL. Une source de rayons X monochromatique Al  $K\alpha$  (1486,6eV) a été utilisée. L'angle de détection des photoélectrons est de 90° par rapport à la surface de l'échantillon.

### II. 5. 7 Analyse thermique (ATD/TG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est basée sur la mesure des pertes de masse d'un échantillon au cours du chauffage, sous air ou sous atmosphère inerte. Elle permet de déterminer les différentes teneurs en eau, en alcool et en matières organiques du matériau étudié [16]. Grâce à un suivi précis de la masse de l'échantillon en fonction de la température, on obtient alors une courbe de variation de la masse en fonction de la température qui se présente sous forme de paliers. Cette analyse sert à étudier la stabilité thermique des matériaux. Les facteurs qui peuvent influencer cette technique peuvent être soit d'origine instrumentale (vitesse de chauffage, atmosphère du four, géométrie de la nacelle contenant l'échantillon), soit liés aux caractéristiques de l'échantillon lui-même (masse, tailles des particules, cristallinité etc).

L'analyse thermogravimétrique de nanocomposite ZnO/CQDs est réalisée en utilisant un thermo-analyseur (TA Instruments Q50) dans une gamme de température de 25°C -1000°C, avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

### II.5.8 La photoluminescence

La photoluminescence correspond à une émission de rayonnement résultant d'une excitation par des photons. La fluorescence est un cas particulier de la photoluminescence. La fluorescence est rapide, l'émission suit l'excitation après un délai très court (de l'ordre de  $10^{-8}$ s) [17]. On peut typiquement étudier les propriétés de luminescence d'un matériau en fonction de la concentration de différentes espèces (analyse quantitative) et/ou de l'environnement chimique de l'échantillon (analyse qualitative). Les deux utilisations typiques sont les suivantes : spectroscopie d'émission et spectroscopie d'excitation. Les spectres de fluorescence (émission) d'une substance déterminée résultent de la mesure de l'intensité du rayonnement émis en fonction de la longueur d'onde à une longueur d'onde d'excitation donnée. Les spectres d'excitations quand à eux sont obtenus en mesurant l'intensité de la luminescence à une longueur d'onde fixée et en faisant varier la longueur d'onde d'excitation. La fluorescence dépend de différents facteurs liés à l'environnement chimique (température, solvant, pH, concentration).

L'analyse de fluorescence des solutions des CQDs afin d'en déduire des informations sur leurs propriétés luminescentes a été réalisée par un spectrophotomètre Agilent Technologies de type Cary Eclipse.

### II. 5. 9 La spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible constitue une technique de choix pour l'analyse qualitative et surtout quantitative d'un grand nombre d'espèces organiques et inorganiques. Cette technique nous renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière. Les domaines de longueurs d'onde considérés sont, pour la radiation ultraviolette (UV), compris entre 200 et 400 nm et entre 400 et 800 nm pour la radiation du visible (Vis).

L'interaction de la radiation visible et ultraviolette avec la matière, en particulier avec une cellule contenant une substance sous forme moléculaire, fournit une information qualitative et quantitative sur cette substance. Celles-ci sont déduites de l'observation du spectre obtenu en portant l'absorbance et la transmission en fonction de la longueur d'onde.

La transmittance notée  $T$  est donnée par la relation suivante [18]:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{II.3})$$

Cette grandeur optique est définie comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise ( $I$ ) à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface ( $I_0$ ).

L'absorbance est définie par :

$$A = \varepsilon lc = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log T \quad (\text{II.4})$$

Avec:

- $A$  : Absorbance de la solution (sans unité);
- $l$  : Longueur du chemin lumineux à travers l'échantillon (cm);
- $c$  : Concentration de la solution (mol. L<sup>-1</sup>);
- $\varepsilon$  : Coefficient d'extinction molaire (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>).

Les propriétés optiques des couches minces de ZnO ont été mesurées par un spectrophotomètre UV-Visible de type Varian Cary dans un domaine de longueur d'ondes compris entre 200 nm et 900 nm. Ce spectrophotomètre est équipé d'un double faisceau qui permet de soustraire l'influence du substrat et d'acquérir le spectre de transmission de la couche étudiée.

Les propriétés optiques des poudres ont été mesurées par un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda UV-Vis 950, dans une gamme de longueur d'onde allant de 400 à 800 nm.

### II.5.9.1 Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap optique)

#### a) L'énergie de gap des couches minces

L'énergie de gap des couches minces a été déterminée à partir des spectres de transmittance. Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs, l'équation qui relie l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) au coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) dans le cas d'une transition directe est donnée par [19,20]:

$$(\alpha hv)^2 = B(hv - E_g) \quad (\text{II.5})$$

Où  $h$  est la constante de Planck (Joule.s<sup>-1</sup>),  $\nu$  est exprimée par  $c/\lambda$  (s<sup>-1</sup>) et  $B$  est une constante. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe  $(\alpha hv)^2 = f(hv)$  pour  $(\alpha hv)^2 = 0$ , nous permet de déterminer la valeur du gap.

Pour déterminer le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer, souvent appelée la loi de B  er :

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

Si on exprime la transmission T en (%), le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) est donné par la relation suivante :

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (\text{II.7})$$

Où d est l'épaisseur des films qui peut être calculée à partir de l'équation suivante

$$d = \left[ \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\{(n_{1\lambda_1} \lambda_2) - (n_{2\lambda_2} \lambda_1)\}} \right] \quad (\text{II.8})$$

Avec :

$\lambda_1, \lambda_2$  sont respectivement les longueurs d'ondes minimale et maximale

$n_1, n_2$  sont respectivement les indices de réfraction correspondants à  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ .

L'indice de réfraction est calculé à partir de l'équation suivante :

$$n = \frac{[1 + R^{0,5}]}{[1 - R^{0,5}]} \quad (\text{II.9})$$

La réflectance R est calculée par la relation donné ci-dessous :

$$R = 1 - \left[\frac{T}{e^{-A}}\right]^{0,5} \quad (\text{II.10})$$

Où T: transmission et A : l'absorbance

### b) L'énergie de gap des nano-poudres

Les propriétés optiques des nano-poudres ont été déterminées par un spectrophotomètre en mode de réflectance. Pour obtenir ces spectres, les poudres sont compactées sous forme de pastille. La conversion des données de réflectance en absorbance est donnée par la relation de Kubelka Munk [21]:

$$F[R(h\nu)] = \frac{[1-R(h\nu)]^2}{2R(h\nu)} = \frac{\alpha(h\nu)}{S} \quad (\text{II.11})$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption, R est la réflectance et S est le coefficient de diffusion.

L'énergie de gap est déterminée par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe  $F(R)$  en fonction de  $(hv)$  [22].

### II.5.10 Caractérisation courant-tension I(V)

La méthode de caractérisation courant-tension (I-V) est utilisée pour déterminer la caractéristique (I-V) des diodes obtenues. Les mesures peuvent être effectuées selon le besoin à l'aire, en présence d'un gaz, sous chauffage, dans l'obscurité ou sous éclairage. Nous faisons un balayage en tension (V) et nous mesurons la valeur du courant électrique qui traverse l'échantillon à l'aide d'un potentiostat de type Keithly 6485 et une source Voltage/Curent et TECH 6121.

### II. 5. 11 Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique d'analyse non destructive, qui présente une large contribution à la recherche et au développement des matériaux (la corrosion, les propriétés diélectriques et l'influence de la composition sur la conductivité électrique des solides) [23].

La méthode consiste à l'application d'une tension sinusoïdale  $V(t)$  superposée à la tension nominale en fonction de la fréquence ( $f$ ) et l'analyse de l'amplitude et du déphasage  $\varphi$  du courant de réponse  $I(t)$ .

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t), \bar{V}(t) = V_0 \exp(j\omega t) \quad (\text{II.12})$$

$V_0$ : Désigne l'amplitude et  $\omega$ : la pulsation ( $\omega=2\pi f$ )

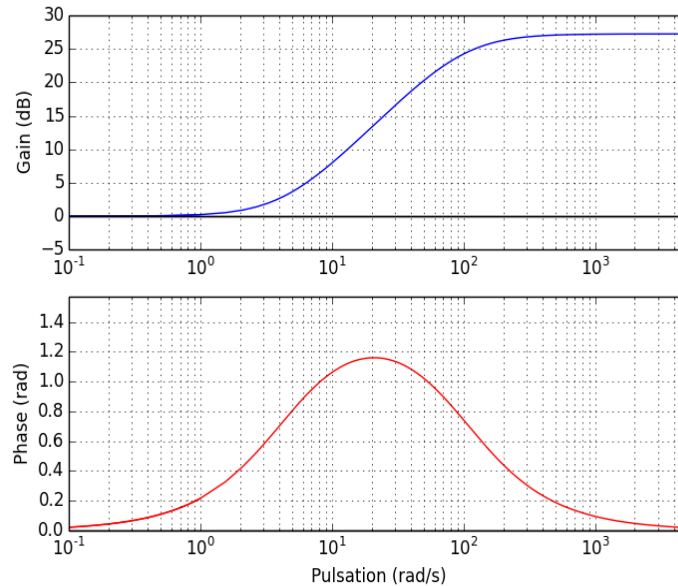
$$I(t) = I_0 \sin(\omega t - \varphi), \bar{I}(t) = I_0 \exp(j(\omega t - \varphi)) \quad (\text{II.13})$$

L'impédance  $Z(\omega)$  du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant, il peut être définie par un nombre complexe :

$$\bar{Z} = \frac{\bar{V}(t)}{\bar{I}(t)} = \frac{V_0}{I_0} \exp(j\varphi) = Z(\cos \varphi + j \sin \varphi) = \bar{Z} + j \bar{\bar{Z}} \quad (\text{II.14})$$

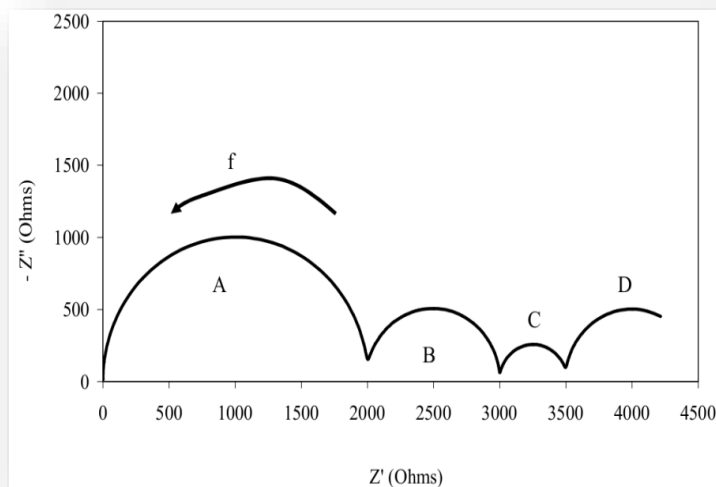
Où la partie réelle de l'impédance complexe  $\text{Re}(Z) = \bar{Z} = Z \cos \varphi$  représente la résistance, et la partie imaginaire  $\text{Im}(Z) = \bar{\bar{Z}} = Z \sin \varphi$  représente la réactance de système.

La spectroscopie d'impédance permet de mesurer l'impédance électrique  $Z$  en fonction de la fréquence du signal d'entrée sur un grand choix de fréquence. Les données sont souvent représentées sous la forme de deux courbes :  $\log|Z|=f(\log(\omega))$  et  $\varphi = f(\log(\omega))$  dites diagramme de Bode (Figure II.5).



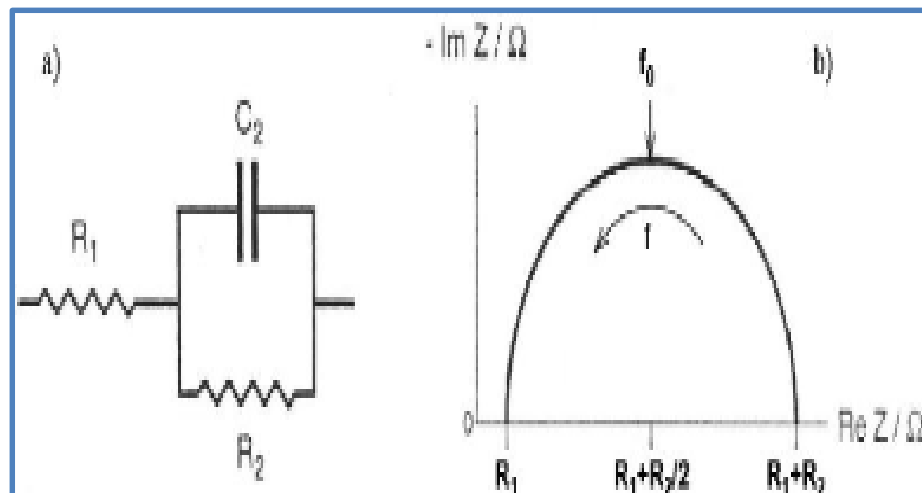
**Figure.II.5** : Représentation d'un diagramme de Bode

Une autre représentation des données est possible, c'est la représentation dans le plan complexe :  $\text{Im}(Z)=f(\text{Re}(Z))$  courbe appelée spectre d'impédance (mais aussi diagramme de Nyquist par les automaticiens). La figure II.6 représente le diagramme de Nyquist d'un oxyde dans le cas générale



**Figure. II.6** : Diagramme de Nyquist d'un oxyde métallique.

Il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physiques et chimiques du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électrique composés de résistances, condensateurs et des inductances, traduisant le caractère résistant et capacitif du matériau.



**Figure II.7 :** Représentation d'un circuit équivalent (a) et d'un diagramme de Nyquist correspondant (b)

Les mesures d'impédance que nous avons effectuées sont obtenues en utilisant un potentiostat (science instruments VMP3). La fréquence est variée de 10 mHz à 1MHz avec une tension de polarisation de 400 mV.

## II.6 Conclusion

Ce chapitre expose les différentes étapes et la procédure choisie pour la synthèse de nos échantillons. La méthode hydrothermale a été utilisée pour l'obtention des couches minces de ZnO et de matériau ZnO/CQDs sous forme de poudre. Cette méthode a été choisie vue ça simplicité de mise en œuvre. Pour le besoins de nos études, le principe de base de chaque technique de caractérisation a été rappelé et l'instrumentation correspondante a été décrite. Dans ce qui suit, nous présenterons l'ensemble des résultats obtenus par la mise en œuvre de l'ensemble des techniques expérimentales citées précédemment.

**Bibliographie**

- [1] S. Yamabi and H. Imai, *J. mater. Chem*, 12 (2002) 3773-3778.
- [2] Y. Zhou, C. Liu, M.Li, H. Wu, X. Zhong, D.Li and D. Xu, *Materials Letters*, 106 (2013) 94-96.
- [3] L. Tang, Y. Tian, Y. Liu, Z. Wang and B. Zhou, *Ceramics International*, 39 (2013) 2303–2308.
- [4] M.Y. Soomro, I.Hussain, N.Bano, O.Nur, M.Willander, *Superlattices and Microstructures*, 62 (2013) 200-206.
- [5] Z. Yang, Y-Y.Shi and Xi-L. Sun, *Materials Research Bulletin*, 45(2010) 471-480.
- [6] M. Kokotov and G. hods, *Chem*, 9 (2009) 3847- 3854.
- [7] C-H. Tsai, W-C .Wang, F-L. Jenq, C-C. Liu, C-I. Hung and M.-P. Hounq, *J. Appl. Phys*, 104 (2008) 053521.
- [8] B. Dierre, X.L. Yuan, N. Armani, F. Fabbri, G. Salviati, K. Ueda and T. Sekiguchi, *J. Electron. Mater*, 39 (2010) 761-765.
- [9] H. Bensouyad, Thèse de doctorat, Constantine (2011).
- [10] B. Jouffrey, CNRS, 85, 1983.
- [11] M. De Graef, University press (2003).
- [12] J-J.Roussou, Masson, (1995).
- [13] C. S. Barret and T. B. Massalski, Pergamon Press, Oxford, 1980.
- [14] N-B. Colthup, L-H. Daly and S-E, Wiberly, 3<sup>ème</sup> edition, Academic Press, San Diego (1990).
- [15] T-L.BARR, CRC Press,1994.
- [16] X. Ye, Y. Zhou, J.Chen, Y. Sun and Z.Wang, *Materials Letters*, 62 (2008) 666–669.
- [17] W-R, Baeyens, De. Keukeleire, K. Korkidis and M. Dekker, New York (1990).
- [18] C. Burgess and A.Knowles, Chapman and Hall, Londres (1981).
- [19] F. Urbach, *Phys Rev*, 92 (1953)1324.
- [20] M. Caglar, Y. Caglar and S. Ilican, *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 8 (2006) 1410 – 1413.
- [21] G. Kortum, Springer, New York, 1969
- [22] M. Nowak, B. Kauch and P. Szperlich, *Review of scientific instruments*, 80(2009) 046107.
- [23] E. Barsoukov, J.Ross Macdonald, WILY, Etats- Unis (1987).

## ***Chapitre III***

***Dépôt des films de ZnO sur différents  
substrats et l'étude de l'effet de  
dopage sur leurs propriétés***

### III.1 Introduction

Dans la première partie de ce chapitre, l'étude des dépôts de ZnO déposés sur différents substrats par la méthode hydrothermale et l'effet du traitement de surface sur les propriétés morphologiques et structurales des films ont été développés.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'effet du dopage de ZnO avec l'iode sur les propriétés morphologiques, structurales optiques et électriques. Les propriétés électriques sont déterminées par la réalisation des hétérojonctions de type n-ZnO/p-Si et n-ZnO:I/p-Si. Les paramètres des jonctions p-n sont déterminés à partir de leurs caractéristiques (I-V). La réponse spectrale des diodes Al/n-ZnO/p-Si/Al et Al/n-ZnO:I/p-Si/Al ainsi que la réponse de la diode Al/n-ZnO/p-Si/Al vis-à-vis du gaz de CO<sub>2</sub> ont été données à la fin de ce chapitre.

### III.2 Dépôt de ZnO sur différents substrats et l'effet du traitement de surface

Les propriétés structurales et morphologiques des couches déposées sont fortement liées à la nature du substrat et son activation [1]. Chaque application nécessite le choix de substrat adéquat. Ce dernier est choisi selon ses caractéristiques : transparence, conductivité thermique et électrique et faible coût. Par exemple le substrat de verre est intéressant pour les cellules solaires et les oxydes conducteurs transparents.

#### III.2.1 Influence du type de substrat

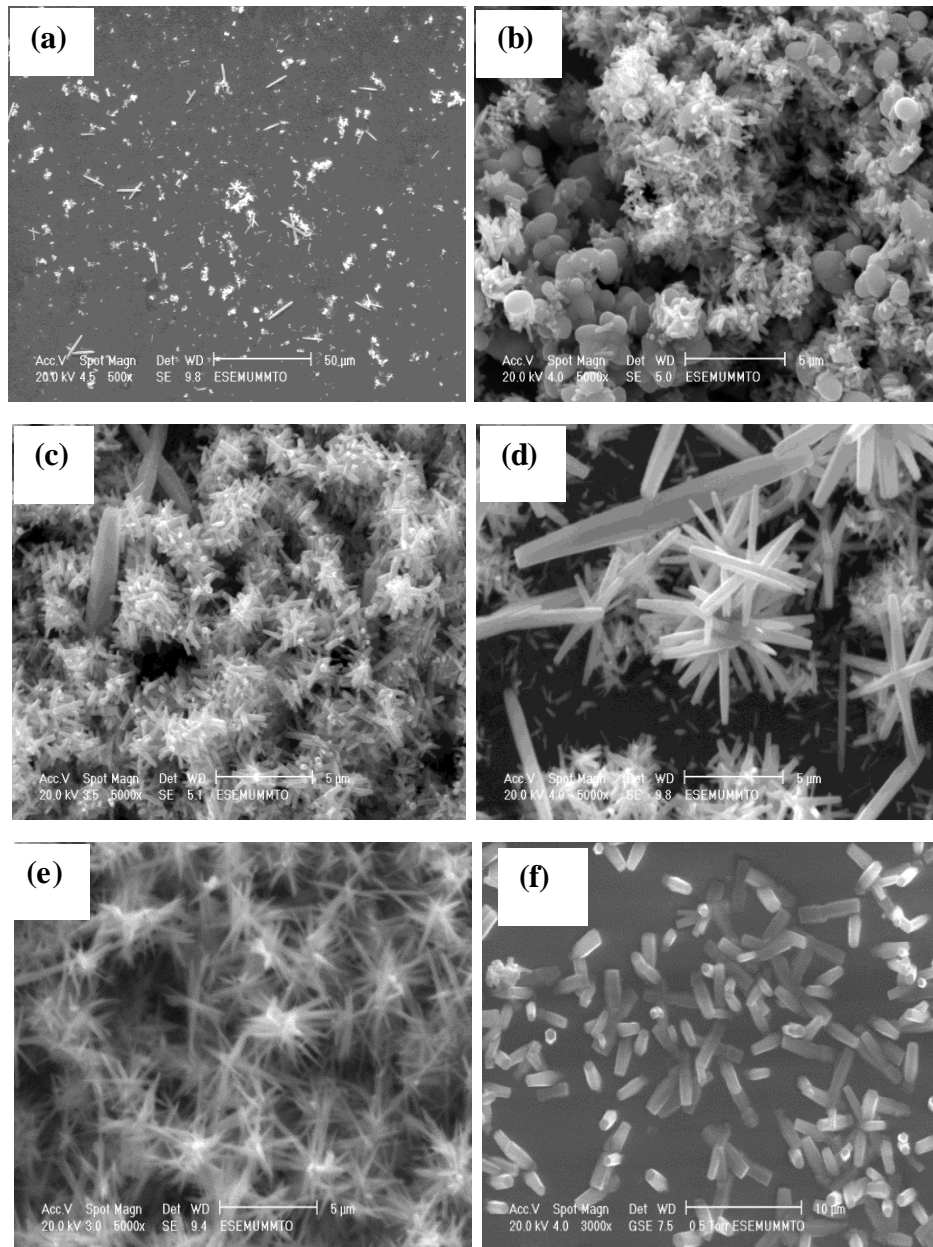
Pour étudier l'effet de la nature de substrat, les films de ZnO ont été déposés par la méthode hydrothermale sur les substrats suivants : InP, p-Si, n-Si, GaAs, Ge, verre.

##### III.2.1.1 Caractérisation morphologique

La morphologie des couches de ZnO déposées sur différents substrats a été étudiée par la microscopie électronique à balayage. Les images obtenues sont représentées sur la figure III.1.

D'après cette figure, on remarque que les dépôts réalisés sur différentes surfaces présentent des morphologies différentes.

Le dépôt réalisé sur le Germanium présente une surface composée de fleurs. Par ailleurs, les dépôts réalisés sur le silicium de type p possèdent une surface constituée d'une forte densité de fleurs en nanobâtonnets, leurs longueurs est inférieure à 1 μm (Figure III.1c).



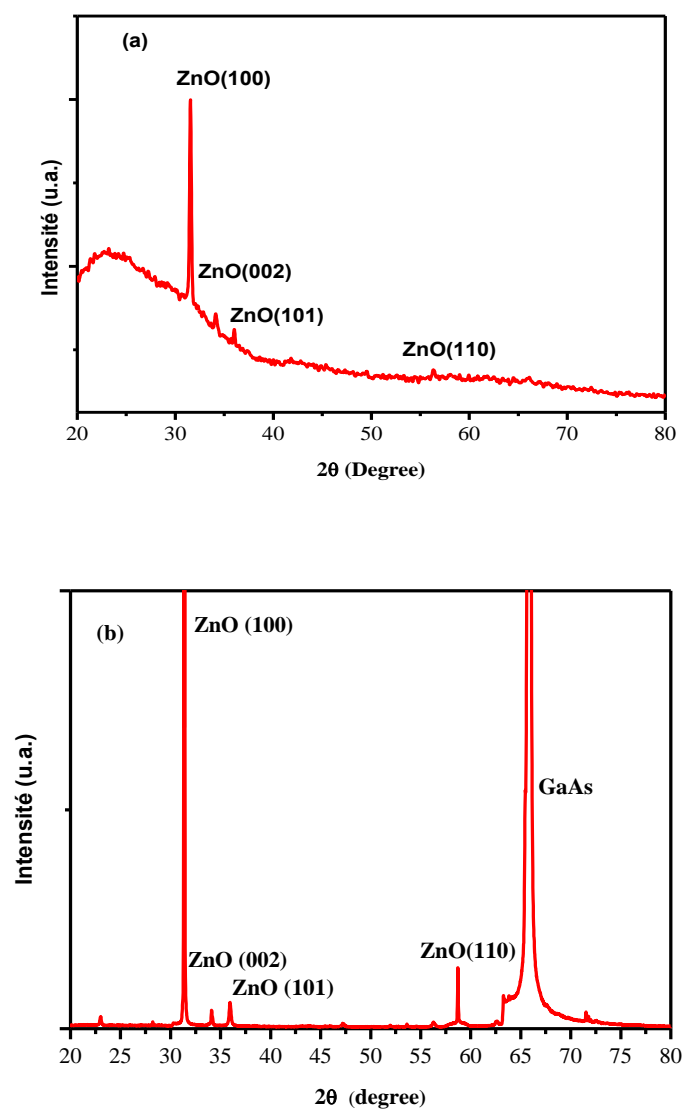
**Figure III.1 :** Images MEB de nanostructure de ZnO obtenues sur différents substrats : InP (a), Ge(b), p-Si (110) (c), n-Si (111) (d), p- GaAs (e), verre(f)

Pour le silicium de type n, la densité des fleurs a diminué avec des longueurs de bâtonnets plus grandes (2 $\mu$ m) (Figure III.1d). Les couches minces déposées sur le GaAs présentent aussi une nanostructuration différente, les couches sont sous forme de fleurs en nanobatonnets de longueur qui peut atteindre 3 $\mu$ m (FigureIII.1e). Sur le verre on a la formation de nanorods presque perpendiculaires à la surface avec une faible densité (Figure III.1f). On

peut conclure que la morphologie de ZnO est remarquablement affectée par la nature du substrat. La forme et la densité des nanostructures peut être attribuée à la nature et au nombre de sites de nucléation qui existe sur la surface de substrats [2].

### III.2.1.2. Caractérisation structurale

La structure des dépôts obtenus a été réalisée par diffraction des rayons X. La figure III.2 montre les diffractogrammes de rayons X des dépôts réalisés sur le verre et l'arséniure de gallium de type p (p-GaAs).



*Figure III.2 : Diffractogramme X d'un film de ZnO déposé sur un substrat de verre (a) et de p-GaAs (b)*

Les spectres DRX représentés sur la figure III.2 montrent l'apparition de quatre pics caractéristiques de la structure wurtzite de ZnO. Ces pics apparaissent aux angles suivants :  $2\theta = 31,49^\circ$   $34,15^\circ$  et  $35,99^\circ$  qui correspondent aux plans d'orientation (100), (002) et (110). Le pic le plus intense est (100) pour les deux substrats, ce qui implique que les nanostructures sont orientées selon l'axe c.

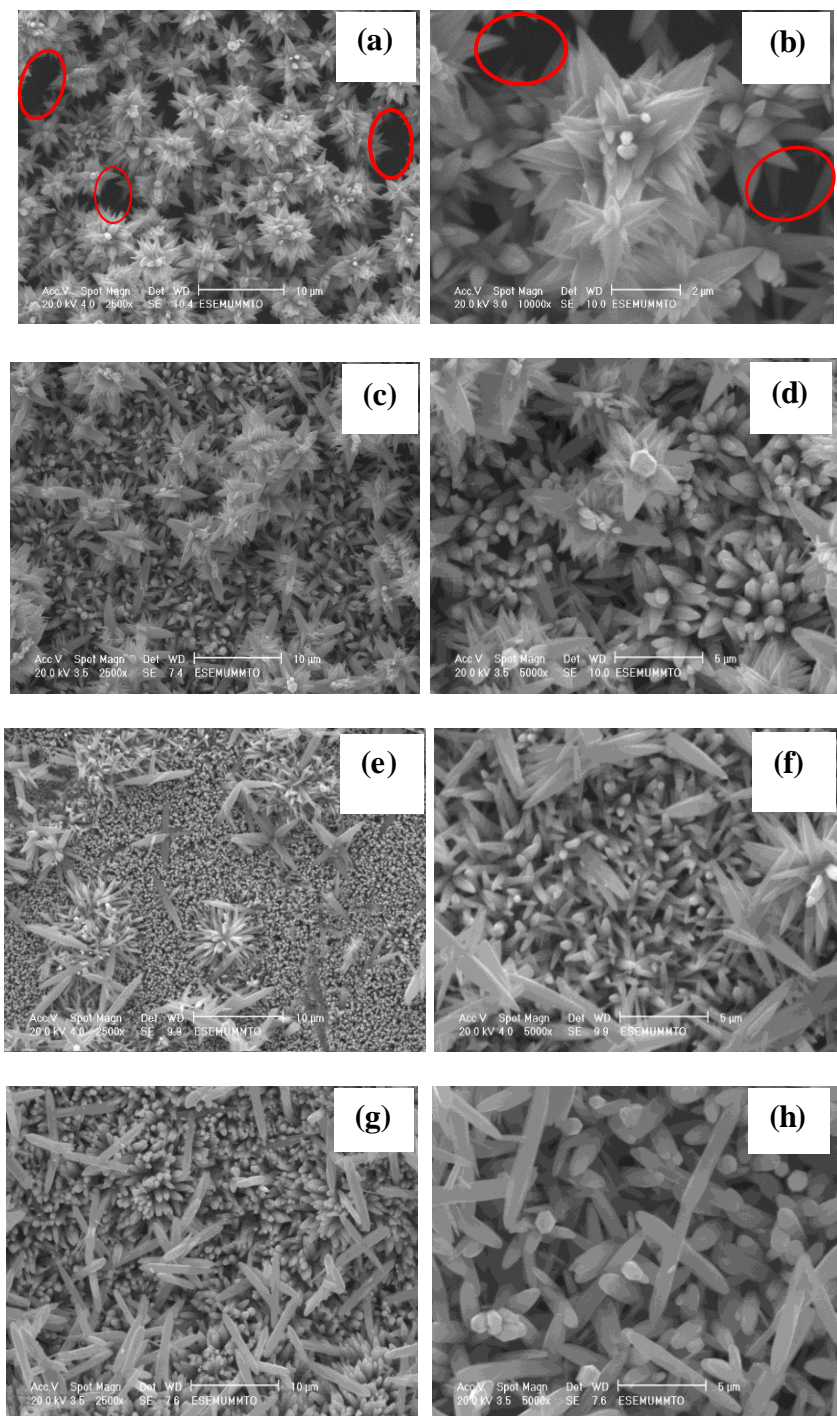
### III.2.2 Influence de traitement de surface des substrats

Le problème rencontré lors des dépôts réalisés sur des substrats non traités est la reproductibilité des résultats. Pour optimiser la croissance, l'adhérence et la reproductibilité des dépôts de ZnO, plusieurs techniques d'activation de la surface physique ou chimique ont été développées.

Dans notre étude nous avons opté pour l'activation chimique de la surface de silicium de type n par différents oxydants telles que ( $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$  et  $HNO_3$ ).

#### III.2.2.1. Caractérisation morphologique

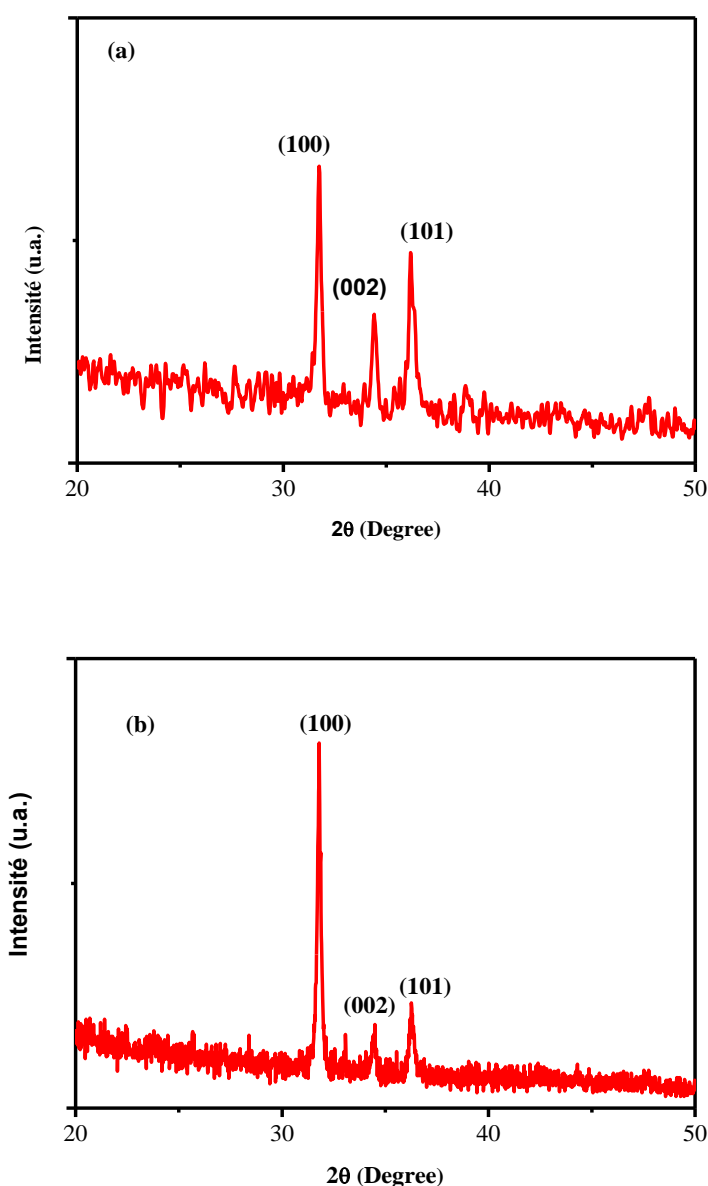
La morphologie des films de ZnO dépend fortement des conditions d'activation de la surface du substrat [3,4]. La figure III.3 résume les différentes morphologies de ZnO déposées sur le silicium de type n sans traitement, oxydé avec le  $KMnO_4$ ,  $H_2O_2$  et  $HNO_3$ . Pour le substrat non traité, la surface est recouverte d'une seule couche constituée de nanofleurs (Figure III.3a). L'image à fort grossissement (Figure III.3b) montre que les nanofleurs sont composées de nanorods de forme hexagonal. On remarque aussi que la surface du substrat n'est pas totalement recouverte. Cependant, pour le silicium activé avec le  $KMnO_4$  et  $H_2O_2$  on remarque que la surface est composée de deux couches, une couche de nanorods recouverte d'une couche de nanofleurs. Pour le substrat traité avec le  $HNO_3$ , la couche des fleurs a disparu tandis que la densité des nanorods a augmenté.



**Figure III.3:** Images MEB au faible (a, c, e et g) et au fort grossissement (b, d, f, et h) des nanostructures de ZnO obtenues sur le n-Si sans traitement (a, b), oxydé avec le  $KMnO_4$  (c, d), oxydé avec le  $H_2O_2$  (e, f) et oxydé avec le  $HNO_3$  (g, h)

### III.2.2.2 Caractérisation Structurale

La figure III.4 montre les diffractogrammes de rayon X des échantillons traités avec  $\text{HNO}_3$  et  $\text{KMnO}_4$ . Les diffractogrammes présentent trois pics de diffractions situés à  $2\theta = 31,8^\circ$  ;  $34,42^\circ$  et  $36,18^\circ$  attribués aux plans (100), (002) et (101) de la structure hexagonal Wurtzite de ZnO. L'orientation cristallographique est selon l'axe c de la structure. Ces résultats montrent que le traitement de la surface de substrat avec le  $\text{HNO}_3$  et  $\text{KMnO}_4$  dans ces conditions n'a aucune influence sur l'orientation cristallographique des films.



**Figure III.4:** Diffractogramme X d'un film de ZnO déposé sur un substrat de silicium activé avec  $\text{HNO}_3$  (a),  $\text{KMnO}_4$ (b)

### III.3 Etude des propriétés morphologiques, structurales optiques et électriques des films de ZnO pur et ZnO dopés à l'iode

#### III.3.1 Introduction

Ces dernières années, les dispositifs à jonction préparés à basse température ont attiré une attention considérable. Ces dispositifs ont des applications potentielles dans des domaines tels que l'électronique et l'optoélectronique comme capteurs de gaz [5-6], détecteurs UV [7], photodiodes [8] et cellules photovoltaïque [9].

L'oxyde de zinc (ZnO) avec sa large bande interdite (3,37eV) et sa grande énergie excitonique (60 meV) est l'un des semi-conducteurs les plus important et attrayant qui peut être utilisé pour la fabrication de ces dispositifs. La réalisation des homojonction p-n à base de ZnO reste encore un défi étant donné que le ZnO est un matériau intrinsèquement de type n et la croissance reproductible des films de type p n'est pas encore maîtrisée. Un autre moyen pour résoudre ce problème est la fabrication des hétérojonctions p-n à base des films de ZnO. Elles sont généralement obtenues par le dépôt des films de ZnO de type n sur des substrats de type p (p-Si, p-GaN, p-NiO, p-SiC, p-Cu<sub>2</sub>O,). Parmi ces matériaux, le silicium est le matériau le plus approprié dans la réalisation des dispositifs optoélectroniques à base de ZnO, en raison de sa qualité cristalline, son faible coût, et sa technologie micro-électronique très développée.

Le dépôt d'une couche épitaxiale de ZnO de bonne qualité est nécessaire pour obtenir des dispositifs de ZnO de haute performance. L'utilisation des prétraitements physiques ou chimiques de substrat peut affecter les caractéristiques des couches minces de ZnO. L'introduction d'autres éléments dans sa structure peut également modifier les propriétés morphologiques, structurales, optiques et électriques de ces films. Des hétérojonctions à base de films de ZnO dopés avec des métaux de transition (Mn, Co, et Cu) et les terres rares (Eu, Th) ont été largement citées dans la littérature [10-12]. Cependant, il existe quelques publications sur la fabrication des diodes de type n-ZnO/p-Si où les films de ZnO ont été dopés avec l'iode. En effet, Li et al. ont signalé que le photocourant des photodiodes à base d'un semi-conducteur sensibilisées par un colorant (DSSCs) a été augmenté de 27 $\mu$ A/cm<sup>2</sup> à 148 $\mu$ A/cm<sup>2</sup> en présence de l'iode [13]. Les agrégats nanocristallins de ZnO dopés à l'iode synthétisés par la méthode solvothermale ont été utilisés comme photoanodes de DSSCs améliore leurs rendement avec une efficacité allant jusqu'à 4,5 % [14]. En outre, l'amélioration de l'efficacité des cellules solaires à base de polymère dopé avec l'iode a été rapportée [15].

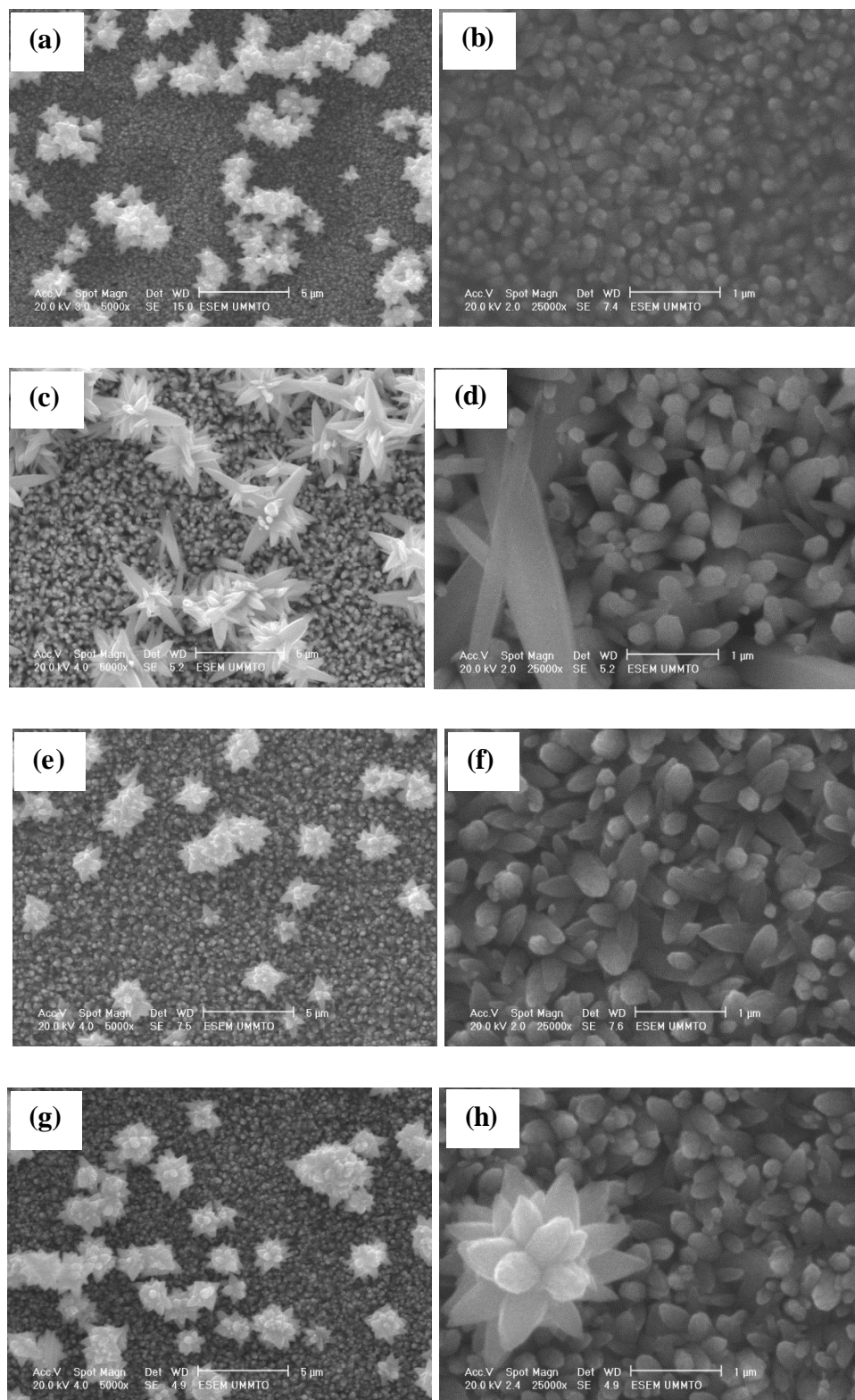
Dans la présente étude nous avons étudié l'influence de l'iode sur les propriétés morphologiques optiques et électriques des films de ZnO.

### **III.3.2 Etude des propriétés morphologiques, structurales et optiques**

Pour étudier l'effet du dopage avec l'iode sur les propriétés morphologiques, structurales et optiques des films de ZnO, nous avons choisi de déposer des films de ZnO sur des substrats traités avec le  $\text{KMnO}_4$ . Le traitement des substrats avec le  $\text{KMnO}_4$  permet d'élaborer des couches minces de ZnO reproductible, homogènes et plus denses.

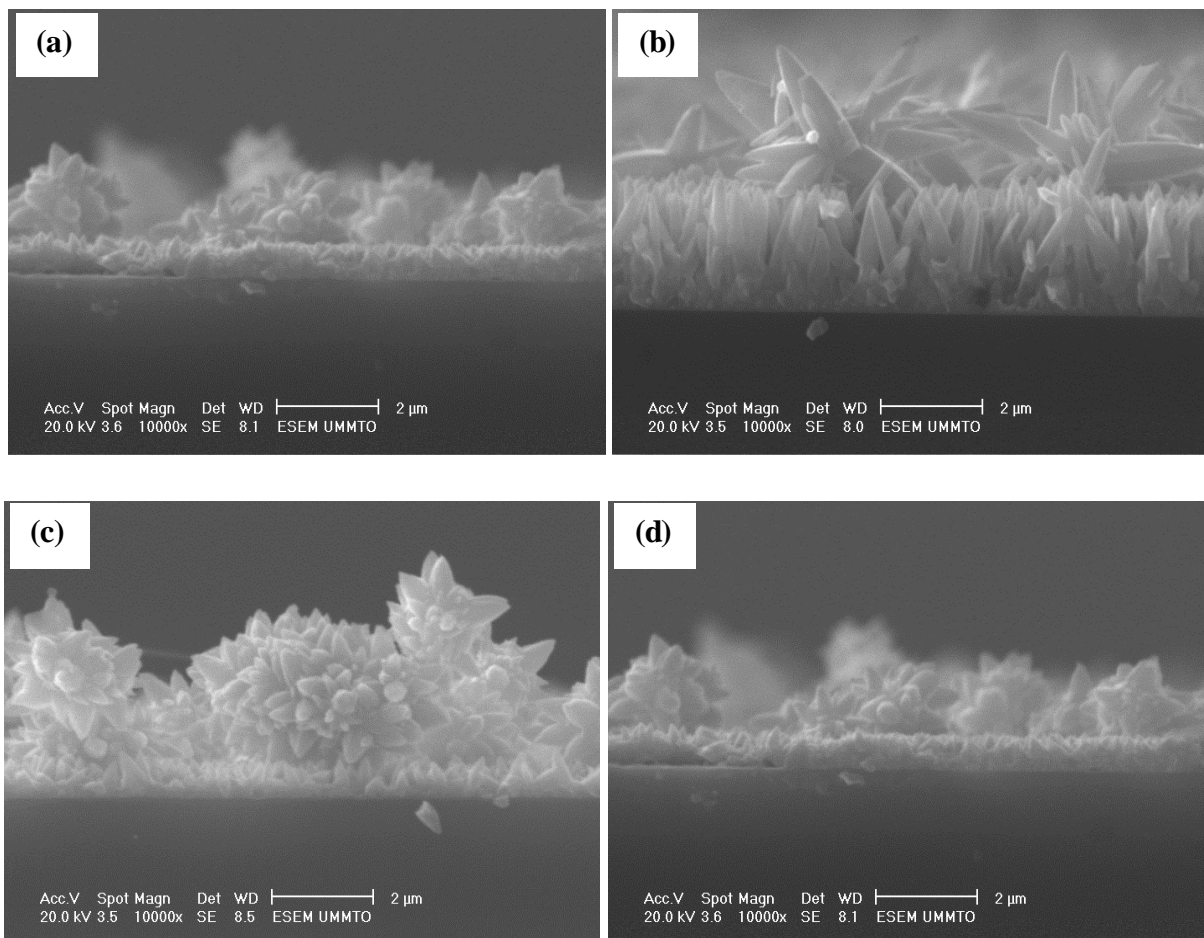
#### **III.3.2.1 Caractérisation morphologique**

La figure III.5 montre les micrographes MEB en plan des films de ZnO pur et dopés avec différentes concentrations de l'iode déposés sur le silicium. Cette figure indique que les films sont composés de deux couches : une couche de forte densité de nanorods développée sur la surface de Si activé avec le  $\text{KMnO}_4$ , cette couche est recouverte d'une deuxième couche de fleurs avec une faible densité. Les images au fort grossissement (Figure III.5 d, f, h) permettent de constater que le diamètre des nanorods augmente légèrement lorsque le ZnO est dopé à l'iode. On remarque aussi que la forme des nanorods est hexagonale. Ces résultats montrent que le dopage des nanostructures de ZnO avec l'acide iodique a un effet significatif sur la morphologie.



**Figure III.5 :** Images MEB en plan au faible et au fort grossissement des nanostructures de ZnO non dopées (a,b) et dopés avec l'iode:5% (c, d),10% (e, f), 20%(g, h).

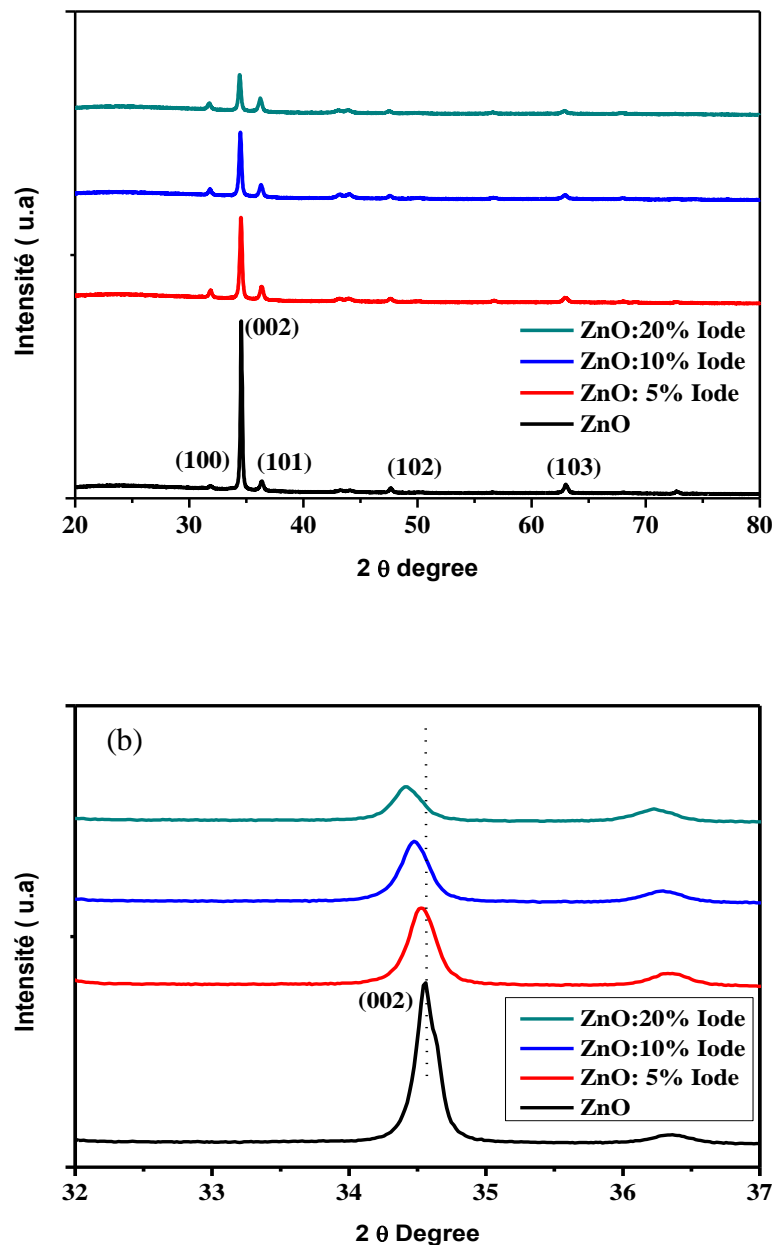
En effet, le dopage des films de ZnO en présence de 5% de  $\text{HIO}_3$  conduit à une augmentation importante de la taille des fleurs et la longueur des nanorods comme le montre les images en plan (Figure III.5) et en section (Figure III.6). La figure III.6 montre que la longueur des nanorods augmente de 680 nm à 2,63  $\mu\text{m}$ . Ces résultats indiquent que ce taux de dopage augmente le taux de croissance de ZnO. Lorsqu'on augmente la concentration de  $\text{HIO}_3$  au-delà de 5%, on observe une diminution de la taille des nanofleurs et la longueur des nanorods. La longueur des nanorods diminue de 2,63  $\mu\text{m}$  à 750 nm lorsque le taux de dopage augmente de 5% à 20%. Cela signifie qu'un taux de dopage dépassant les 5% réduit la croissance de ZnO.



**Figure III.6:** Images MEB en section des nanostructures de ZnO non dopées (a) et dopées avec l'iode: 5% (b), 10% (c), 20% (d)

### III.4.2.2 Caractérisation structurale

La figure III.7(a) regroupe les diffractogrammes de DRX obtenus pour les films non dopés et dopés avec l'iode. Des pics de diffraction situés à  $2\theta = 31.84^\circ$ ,  $34.54^\circ$ ,  $36.24^\circ$ ,  $47.65^\circ$ ,  $56.65^\circ$  et  $63.01^\circ$  sont assignés aux plans (100), (002), (101), (102), (110) et (103). L'ensemble de ces pics indique que les films ont une structure cristalline de type hexagonal wurtzite. Aucun pic secondaire n'est détecté dans tous les films déposés.



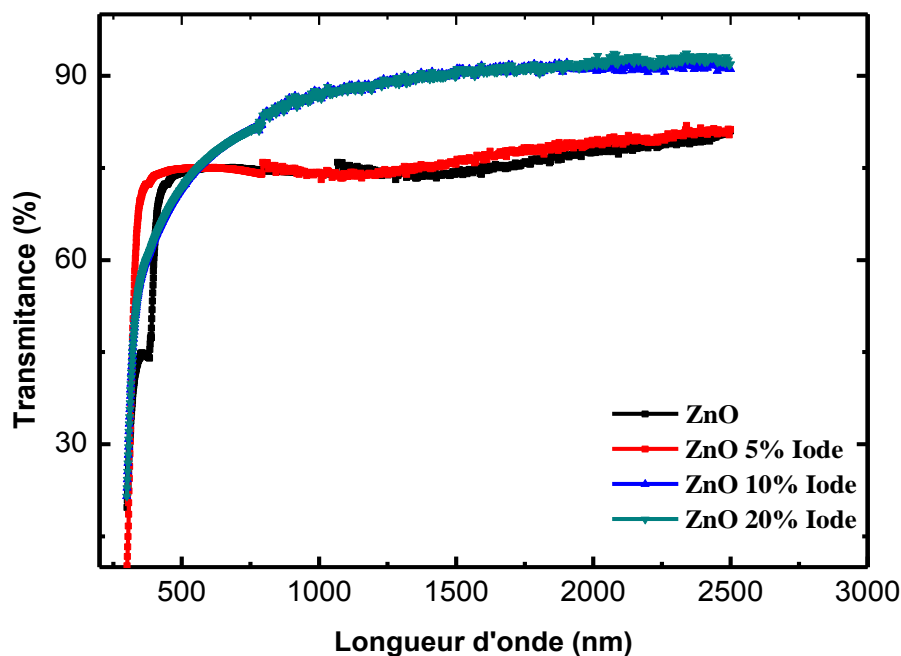
*Figure III.7: Spectres de diffraction X (DRX) des films de ZnO non dopés et dopés avec l'iode avec (a), élargissement des spectres (DRX) des films de ZnO non dopés et dopés (b)*

La raie (200) est plus intense que les autres raies attribuées à ZnO ce qui implique que les nanostructures sont orientées selon l'axe c de la structure cristalline hexagonal. En outre, la figure III.7(a) montre que le ZnO dopé avec l'iode a les mêmes pics de diffraction que le ZnO pur. Cela signifie que la phase cristalline n'est pas affectée par le dopage. Cependant on note un léger déplacement des pics vers les faibles angles de diffraction après le dopage qui peut être due à l'augmentation des paramètres de maille cristalline de ZnO induit par la substitution de l'iode dans sa structure (Figure III.7b). D'autre part l'intensité de pic (002) diminue avec l'augmentation de la concentration de l'iode, ce qui indique la diminution de la qualité cristalline des films de ZnO.

### III.3.2.3 Caractérisation Optique

#### a) Spectres de transmission

Pour étudier les propriétés optiques, des films de ZnO sont déposés sur des substrats de verre dans des conditions expérimentales similaires aux précédents. La figure III.8 représente les spectres de transmission des films de ZnO non dopés et dopés avec l'iode.

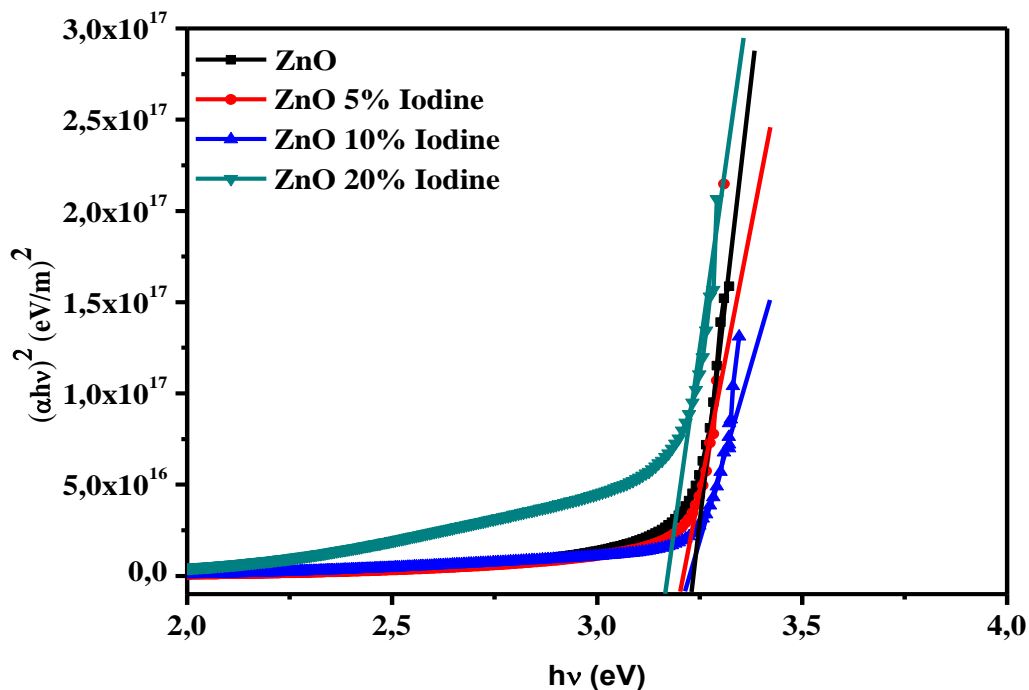


*Figure III.8: Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO non dopées et ZnO dopés avec différentes concentration de l'iode*

Les spectres montrent une forte absorption pour des longueurs d'ondes inférieure à 400 nm, cette absorption est due à la transition électronique interbande. Au-delà de cette longueur d'onde ( $400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ ) on remarque une forte transparence des films, la valeur de la transmission est de l'ordre de 75% pour ZnO non dopé. Cette valeur atteint 90 % pour le ZnO dopé avec 10 et 20% iode. Cette augmentation est probablement due à la diminution de la qualité cristalline constatée dans les résultats de la caractérisation DRX [16].

### b) Calcul de gap optique

L'énergie de gap est déterminée à partir des spectres de transmission en utilisant l'équation (II.5). La figure III.9 donne la variation du carré du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons.



**Figure III.9:** Les courbes  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour les films de ZnO non dopés et dopés avec différents taux de l'iode

L'extrapolation de la partie linéaire nous donne la valeur de l'énergie de gap. Les valeurs trouvées sont rapportées dans le tableau III.1. Ces valeurs sont faibles par rapport à celles des films obtenus par la méthode pulsed laser (3,43 eV) [17] mais elles sont proches à celle des films de ZnO déposés par la méthode sol-gel (3,22 eV) [18]. On remarque aussi que l'énergie

de gap diminue de 3,23 à 3,16 lorsque le taux de dopage varie de 0% à 20%. La même variation de l'énergie de gap a été observée pour les agrégats de ZnO dopé à l'iode obtenu par la méthode solvothermal [19].

Il a été également signalé qu'une telle tendance dans la bande interdite peut être due à une forte interaction d'échange d'état électronique. Ce type d'interaction est dû au dopant qui conduit à la diminution de la bande interdite en réduisant la partie inférieure de la bande de conduction et en augmentant la partie supérieure de la bande de valence[20].

**Tableau III.1:** Valeurs du gap optique des films de ZnO non dopés et dopés à l'iode à différentes concentration

Echantillon	ZnO	ZnO: I 5%	ZnO: I 10%	ZnO: I 20%
Eg(eV)	3.23	3.21	3.21	3.16

### III.3.3. Caractérisation électrique des films de ZnO non dopés et dopé avec l'iode

Pour étudier les propriétés électriques des films de ZnO non dopés et dopés avec l'iode, nous avons réalisé des hétérojonctions (n-ZnO/p-Si) et (n-ZnO:I/p-Si). La caractéristique électrique (I-V) des hétérojonctions, les paramètres électriques (le facteur d'idéalité  $n$ , la résistance série  $R_s$  et la barrière de potentiel) ont été déterminés. Les hétérojonctions sont aussi caractérisées par la spectroscopie d'impédance. Un test pour la détection de  $CO_2$  a été effectué sur la diode Al/ n-ZnO/p-Si/Al.

#### III.3.3.1 La caractéristique courant-tension (I-V)

La caractéristique courant-tension des diodes Al/n-ZnO/p-Si/Al et Al/n-ZnO:I/p-Si/Al mesurée à l'obscurité et à l'aire libre est représentée sur la figure III.10.

Les courbes (I-V) montrent un comportement de rectification avec un potentiel de seuil de 0,8V pour la diode Al/n-ZnO/p-Si/Al. La valeur de potentiel de seuil dépend de type de substrats sur lequel les films de ZnO ont été déposés et la méthode de déposition. Dans la littérature une valeur de 0,5V a été rapportée pour une diode à base d'un film de ZnO déposé sur le silicium par évaporation thermique [21], des valeurs de 7,5 et 1,3 V ont été rapportées pour des diodes à base de films de ZnO déposés par la méthode hydrothermal sur le substrat de silicium et le graphite respectivement [22]. La valeur de potentiel de seuil augmente avec la concentration de l'iode, l'augmentation est d'environ 50% (Tableau III.2). Soylu et al. ont rapporté que le potentiel de seuil des diodes à base de films de ZnO dopés avec le Mg est

vraiment supérieur à celle des films non dopé [23]. Les diodes à faible valeur de potentiel de seuil sont très importantes pour différentes applications, notamment des photodiodes et des diodes émettrices de la lumière en raison de leurs faibles consommations d'énergie [24].

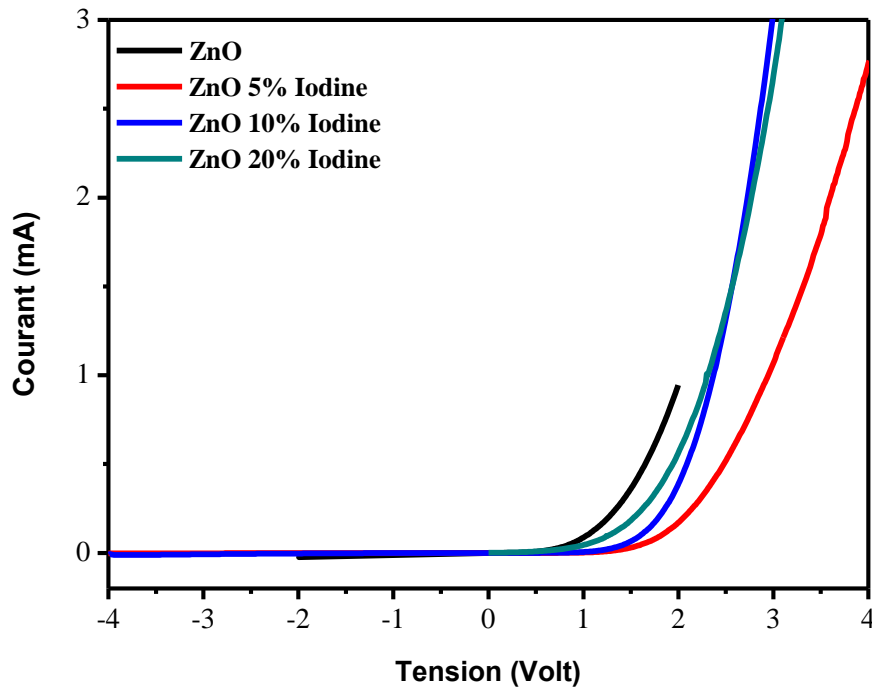


Figure III.10: Les caractéristiques (I-V) des diodes Al/ n-ZnO/p-Si/Al et Al/n-ZnO: I/p-Si/Al

### III.3.3.2 Extraction des paramètres des hétérojonctions

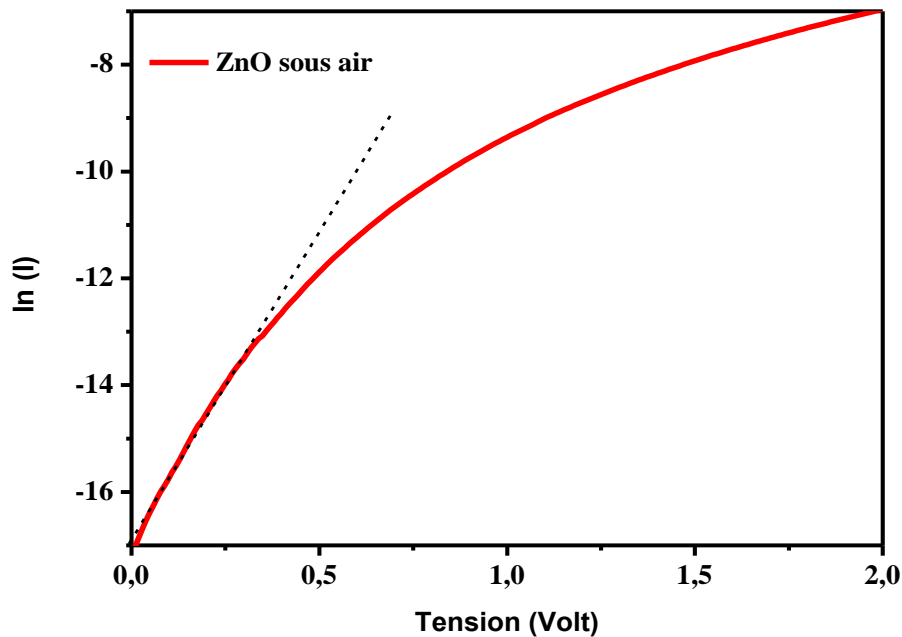
La figure III.11 représente la caractéristique (I-V) de la diode Al/n-ZnO/p-Si/Al en échelle logarithmique. La non linéarité de cette courbe indique l'effet important de la résistance en série.

L'expression de courant-tension des hétérojonctions qui ont un effet de la résistance en série est donnée par l'équation suivante [25]:

$$I = I_s \exp\left(\frac{q(V-RsI)}{nk_B T}\right) \quad (\text{III.1})$$

Avec :

$R_s$  est la résistance série,  $V$  est la tension de polarisation,  $n$  est le facteur d'idéalité de la diode,  $K_b$  est la constante de Boltzmann,  $q$  est la charge élémentaire,  $T$  est la température en Kelvin et  $I_s$  est le courant de saturation.



**Figure III. 11 :** La caractéristique (I-V) directe en échelle semilogarithmique de la diode Al/n-ZnO/p-Si/Al mesurée à l'air libre sous obscurité

Le courant de saturation est donné par la relation suivante :

$$I_s = SA^*T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_{sb}}{K_B T}\right) \quad (\text{III.2})$$

Où  $A$  est la surface de contact,  $A^*$  est la constante de Richardson et  $\phi_{sb}$  est la barrière de potentiel. Les paramètres de la jonction comme le facteur d'idéalité, la résistance série, et le courant de saturation sont déterminés par la méthode proposée par Lee et al [26]. La barrière de potentiel est déterminée par l'équation suivante :

$$q\phi_{sb} = k_B T \ln \frac{SA^*T^2}{I_s} \quad (\text{III.3})$$

La méthode de calcul est détaillée dans l'annexe (1) et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.2

**Tableau III.2:** Les paramètres des hétérojonctions n-ZnO/p-Si et n-ZnO: I / p-Si

Taux de dopage	0%	5%	10%	20%
n	6.62	7.87	8.15	13.36
Rs ( $\Omega$ )	909	199	198	170
Is (A)	$2.6510^{-7}$	$2.5010^{-8}$	$4.3910^{-8}$	$6.5610^{-7}$
$\phi_{sb}$ (eV)	0.69	0.76	0.74	0.64
Tension de seuil (V)	0.8	1.6	1.5	1

Les résultats obtenus montrent que le facteur d'idéalité de toutes les diodes est supérieur à la valeur unitaire, ceci indique que les diodes présentent un comportement non-idéal en raison d'inhomogénéité de la hauteur de la barrière de potentiel causée par une distribution non-uniforme des états d'interface et l'existence des couches d'oxyde à l'interface Si/ZnO [27]. La recombinaison des paires électrons/trous dans la région de déplétion augmente aussi la valeur de n [28]. Caglar et al rapportent que l'hétérojonction n-ZnO/p-Si obtenu par le dépôt des nanords de ZnO par la méthode sol-gel a un facteur d'idéalité égal à 5,48 [27]. Cette valeur est inférieure à la valeur trouvée dans notre étude, ce qui est peut être dû à la différence des méthodes de synthèse. On remarque aussi que le facteur d'idéalité augmente avec le pourcentage de l'iode, la même tendance a été observée lorsque la concentration de Co et Mg augmente dans les films de ZnO [23-27]. La variation de ce facteur indique que le dopage avec l'iode a un effet sur les propriétés électriques.

Pour la barrière de potentiel, elle augmente avec la concentration de l'iode pour atteindre une valeur maximal (0,76 eV) pour 5% d'iode puis diminue au-delà de cette concentration. La barrière de potentiel est liée au niveau de Fermi [29,30]. L'augmentation de la concentration de l'iode de 0% à 5% conduit à la diminution de niveau de Fermi qui engendre l'augmentation de la barrière de potentiel.

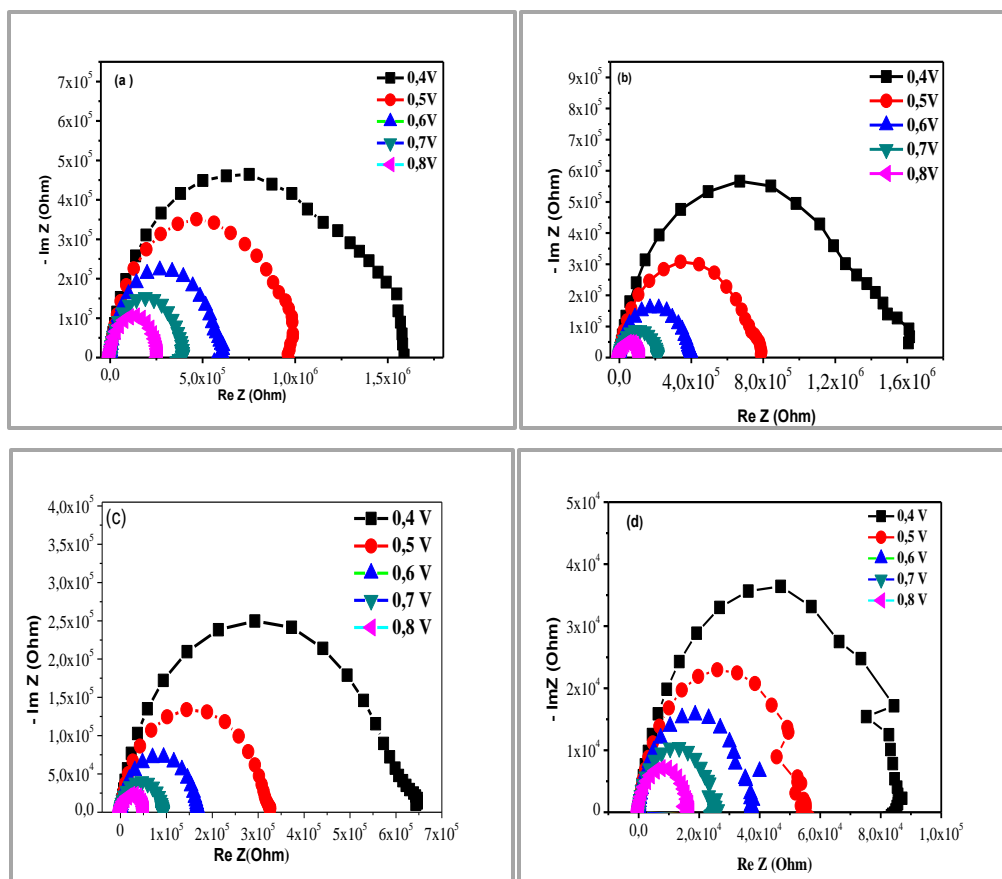
Le dopage avec l'iode augmente la concentration des électrons dans les nanostructures de ZnO qui induit la diminution de la résistance série (Rs) des films de ZnO. Le tableau III.2

montre clairement cet effet, la résistance série diminue remarquablement de 909  $\Omega$  à 170  $\Omega$  quand la concentration augmente de 0 % à 20 %. Des valeurs inférieures sont obtenues lorsque les films de ZnO sont dopés avec le Mn et Mg [23,31].

### III.3.3.3 Caractérisation par impédance

Les caractéristiques électriques du système sont en générale représentées dans le plan complexe ( $Z'$ ,  $-Z''$ ). On rapporte alors les couples de valeurs ( $Z'$ ,  $-Z''$ ) pour un balayage en fréquence de 10 mHz à 1MHz.

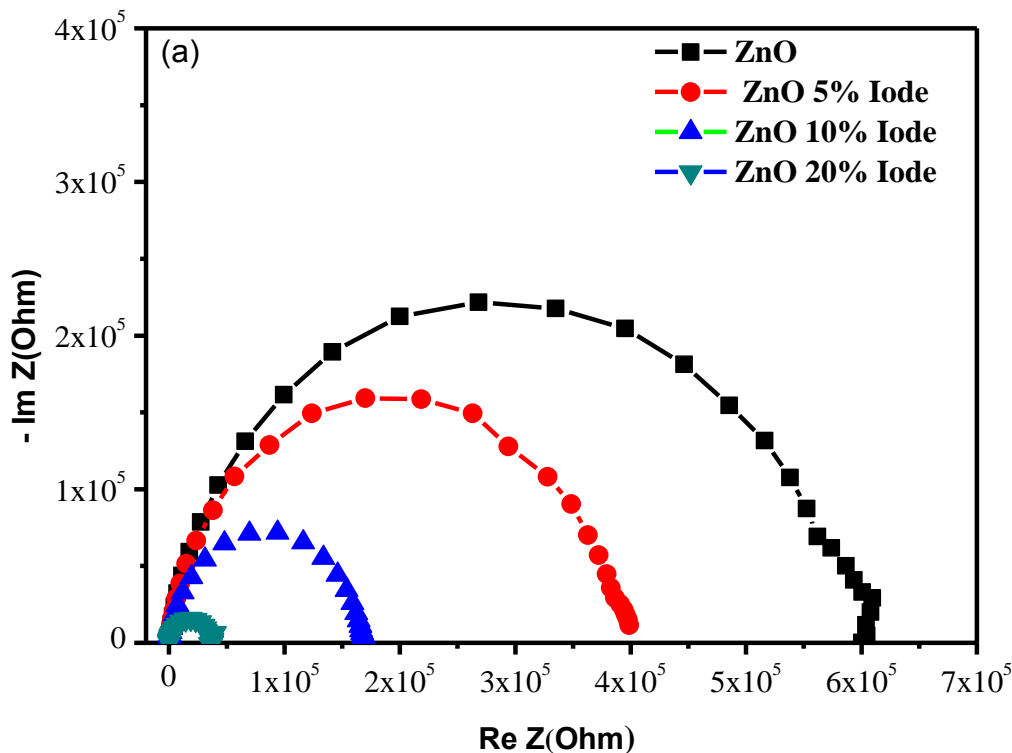
La figure III.12 montre le diagramme de Nyquist à différentes tension de polarisation pour l'hétérojonction n-ZnO/p-Si et n-ZnO:I /p-Si. Le Diagramme présente un demi-arc d'un cercle large. On observe que l'amplitude des arcs diminue et leur position se décale vers la gauche quand la tension de polarisation augmente.



**Figure III.12 :** Diagrammes de Nyquist à différentes tensions de polarisation pour les hétérostructures avec des couches de ZnO dopés à l'iode à différentes concentrations : a) 0%, b) 5%, c) 10%, d) 20%

Les spectres présentent les caractéristiques typiques des spectres d'impédance observés pour un matériau de type oxyde [32,33]. Les demi-cercles obtenus lors des balayages en fréquences indiquent que le processus électrique est dû principalement à des phénomènes ayant lieu dans le matériau [34].

La figure III.13 représente les diagrammes de Nyquist des hétérostructures avec des couches de ZnO dopés à différentes concentrations de l'iode pour une tension de polarisation de 0,6 V. On remarque que l'amplitude des arcs diminue et leur position se décale vers la gauche lorsque la concentration de l'iode augmente. Ces résultats indiquent que l'incorporation de l'iode dans les films de ZnO entraîne une réduction de la résistance de transfert de charge. Par conséquent, la cinétique de transfert des électrons devient plus rapide



**Figure III.13 :** Diagramme de Nyquist des hétérostructures avec des couches de ZnO dopé à différentes concentrations de l'iode. La tension de polarisation ( $V_R = 0.6$  V).

Après avoir tracé les diagrammes d'impédance, la deuxième étape consiste à proposer un circuit équivalent. Le schéma de la figure III.14 montre le circuit équivalent des hétérojonctions p-Si/n-ZnO et p-Si/n-ZnO:I déterminé par le fit des courbes de Niquiste. Il est

constitué d'une résistance série ( $R_s$ ) qui est la somme de toutes les résistances du système, liée en série à une résistance  $R_r$  en association avec une capacitance ( $C$ ) en parallèle. La résistance en série provient principalement du contact de silicium et les films de ZnO.

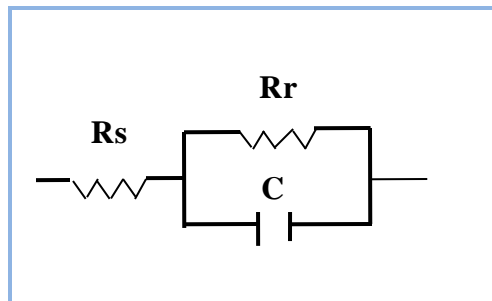


Figure III.14 : Schéma de circuit équivalent.

La figure III.15 représente la variation de la résistance parallèle en fonction de la tension de polarisation appliquée et en fonction de la concentration de l'iode. Les résistances ont été extraites à partir des diagrammes de Nyquist des hétérojonction p-Si/n-ZnO et p-Si / n-ZnO:I. La valeur de  $R_r$  obtenue est très élevée de l'ordre de  $M\Omega$ . On remarque que la résistance de recombinaison diminue en fonction de la concentration de l'iode.

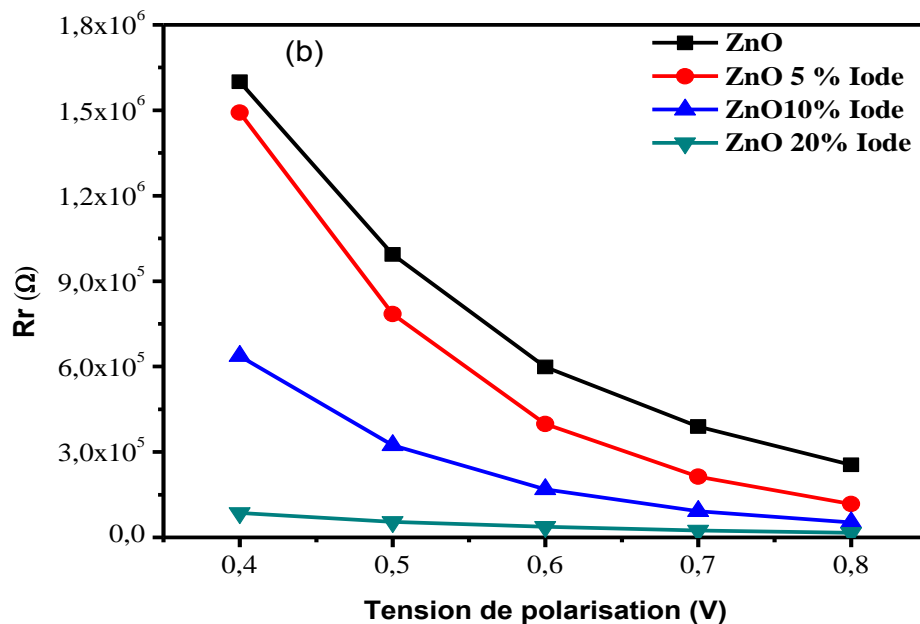


Figure III.15 : La Résistance  $R_r$  en fonction de la tension de polarisation pour des hétérostructures à base de ZnO dopé à l'iode avec différentes concentrations

Les résultats peuvent être aussi représentés par un diagramme de Pode. La figure III.16(a) illustre les diagrammes de Pode des hétérostructures n-ZnO/p-Si pour différentes tensions de polarisation et la figure III.16(b) représente les diagrammes de Pode en fonction de dopage de la couche de ZnO pour la même tension de polarisation. Ces diagrammes montrent un phénomène de relaxation.

Pour mieux comprendre le phénomène de relaxation on a déterminé le temps de relaxation ( $\tau_e$ ) de différentes hétérostructures par la relation :

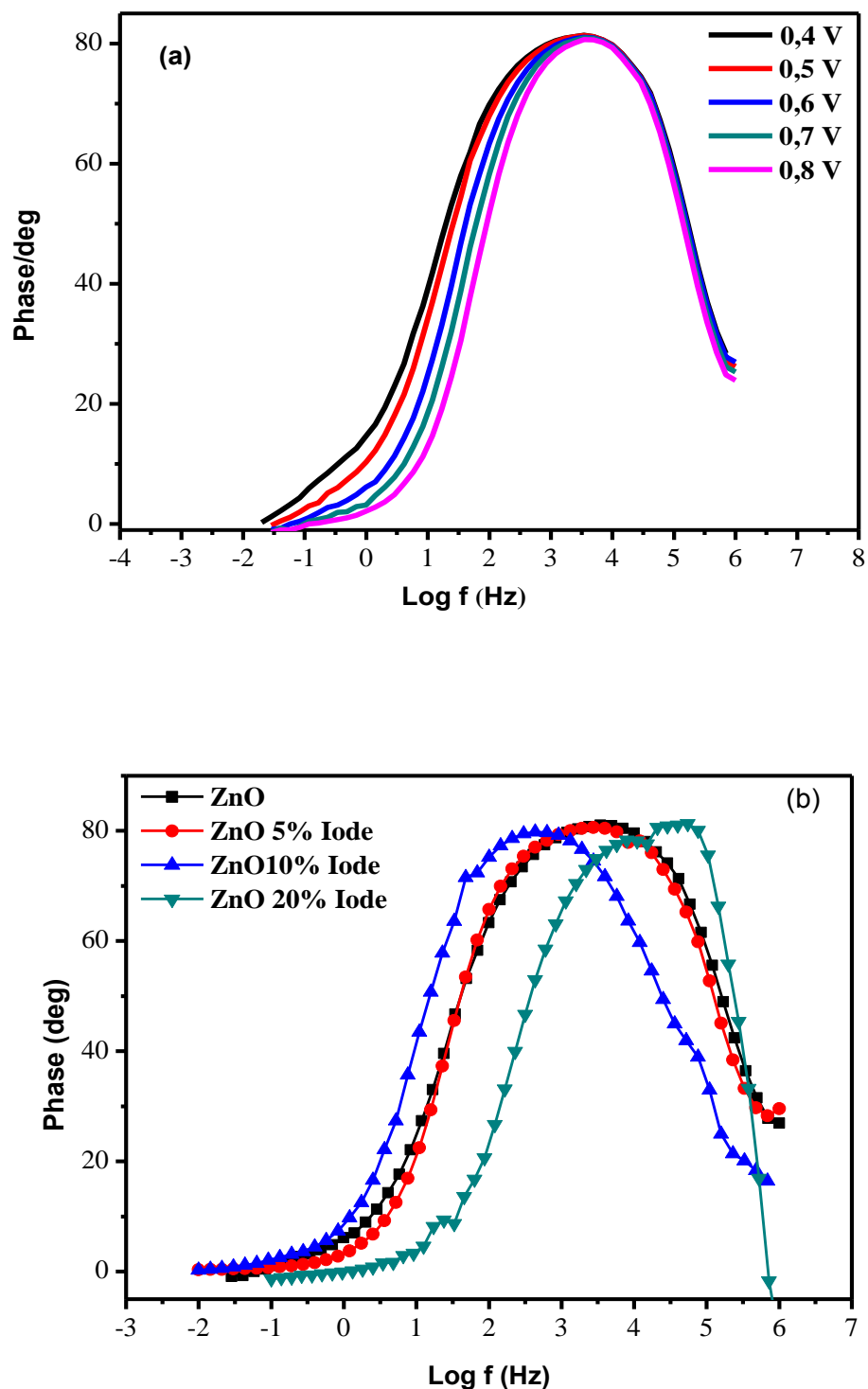
$$\tau_e = \frac{1}{2\pi f_{max}} \quad (\text{III.4})$$

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.3.

**Tableau III.3 :** Le temps de Relaxation ( $\tau_e$ ) des hétérojonctions à base de ZnO non dopé et dopé à l'iode avec différentes concentrations.

Echantillon	ZnO	ZnO: I 5%	ZnO: I 10%	ZnO: I 20%
Temps de Relaxation ( $\mu\text{s}$ )	46,9	48,5	34,8	34,8

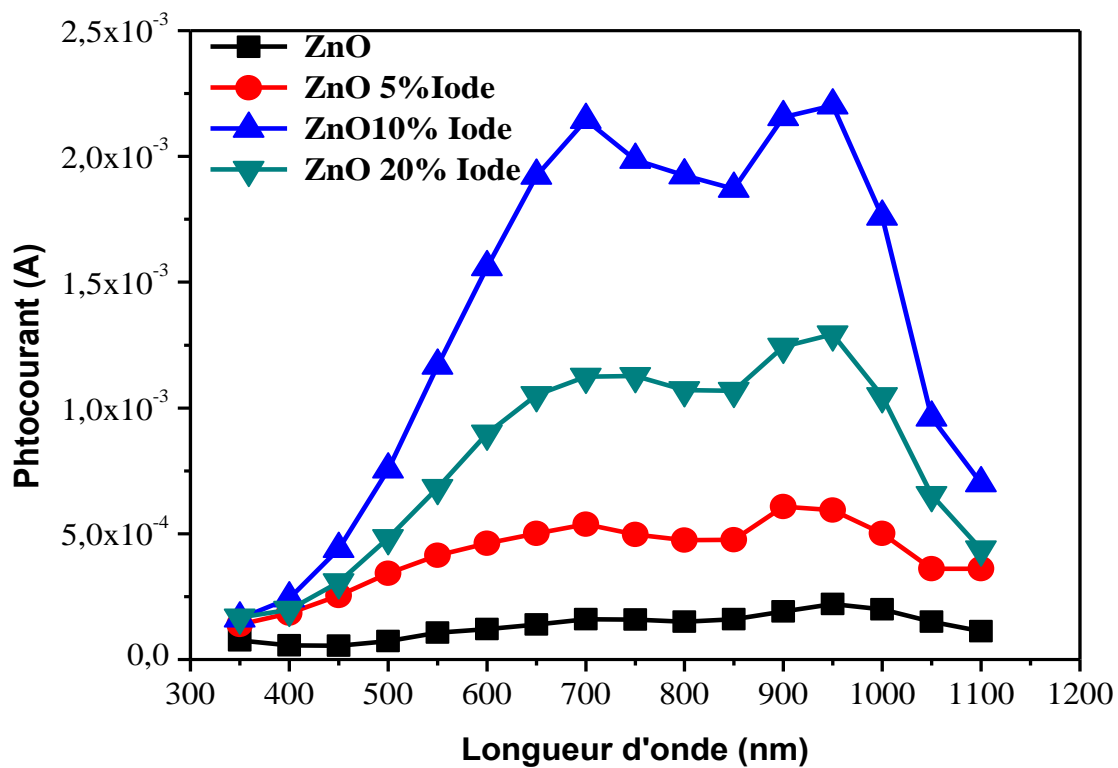
D'après ces résultats on remarque que le temps de relaxation varie en fonction de la concentration de l'iode dans les films de ZnO. Le temps de relaxation augmente avec la concentration de l'iode pour atteindre une valeur maximale de  $3.48 \cdot 10^{-4}$  s pour une concentration de 10%. Ensuite, il décroît rapidement jusqu'à la valeur de  $3.48 \cdot 10^{-6}$  s pour une concentration de 20%. La faible valeur de temps de relaxation de la diode p-Si/ZnO:I 20% indique que la présence de 20% d'iode facilite le transport de charge.



**Figure III.16:** Diagrammes de Bode: (a) d'une hétérostructure n-ZnO/p-Si avec une couche de ZnO non dopée pour différentes tensions de polarisation, (b) des hétérostructures avec une couche de ZnO dopée à l'iode avec différentes concentration ( $V_R=0,6$  V).

### III.3.4 La réponse spectrale

La figure III.17 montre que la variation du photocourant en fonction de la longueur d'onde d'illumination présente une bande entre 500 et 1050 nm. L'intensité de cette bande augmente avec l'augmentation de la concentration en iode pour atteindre une valeur maximal pour une concentration de 10%. Le photocourant est dû aux porteurs de charges photogénérés dans la zone de déplétion de la diode. Les résultats obtenus indiquent que la diode à base de films de ZnO dopés avec 10% d'iode présente un nombre plus élevés de porteurs de charge photogénérés.



*Figure III. 17: Photocourant en fonction de la longueur d'onde des hétérostructures à base de ZnO dopé à l'iode avec différentes concentrations*

La responsivité est la différence entre le photocourant et le courant à l'obscurité par unité de puissance de la lumière incidente à une longueur d'onde spécifique. La figure III.18 représente les spectres de la responsivité de différentes diodes dans une gamme de longueur

d'onde 325-1200 nm. Ces spectres montrent un maximum à une longueur d'onde de 450 nm, quel que soit la concentration de l'iode. Cependant l'intensité de pic augmente avec l'augmentation de la concentration de dopant pour atteindre une valeur maximal à 10% d'iode. L'augmentation de la responsivité lorsque le taux de dopage augmente de 0 à 10% est peut-être dû à la diminution de défauts comme les sites vacants d'oxygène [28]. Les résultats obtenus montrent que ces dispositifs peuvent être utilisés comme photodétecteur dans la gamme du visible et le proche infrarouge.

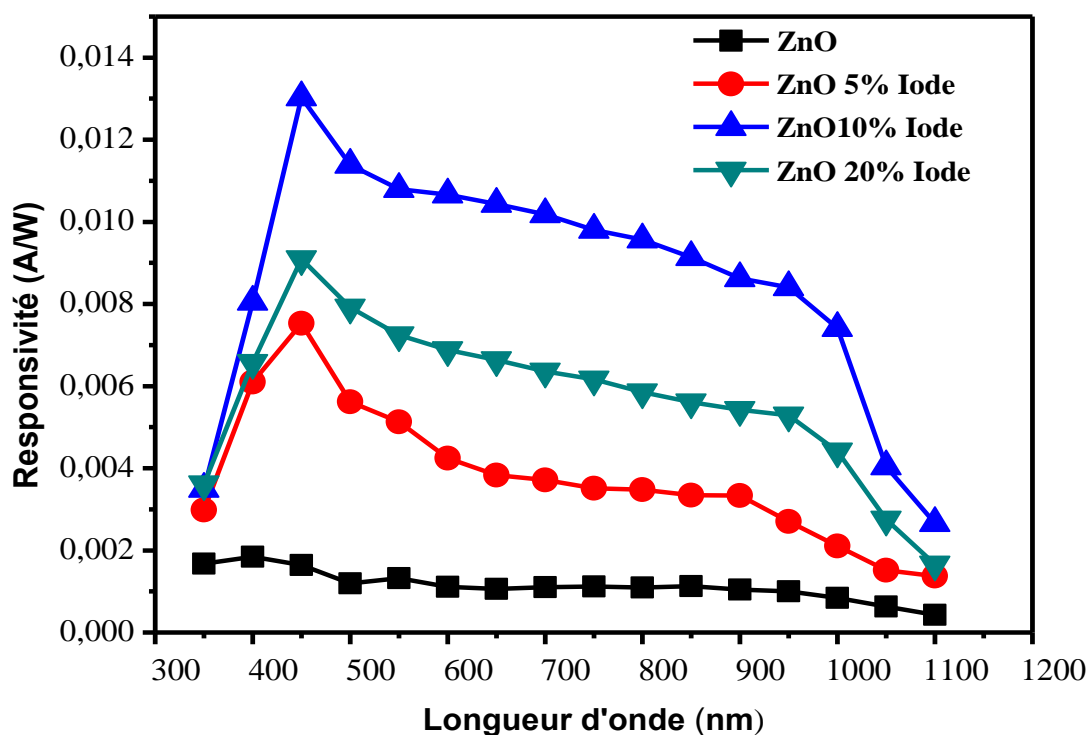


Figure III. 18: La responsivité des hétérostructures à base de ZnO dopé à l'iode avec différentes concentrations.

### III.3.5 Détection de CO<sub>2</sub>

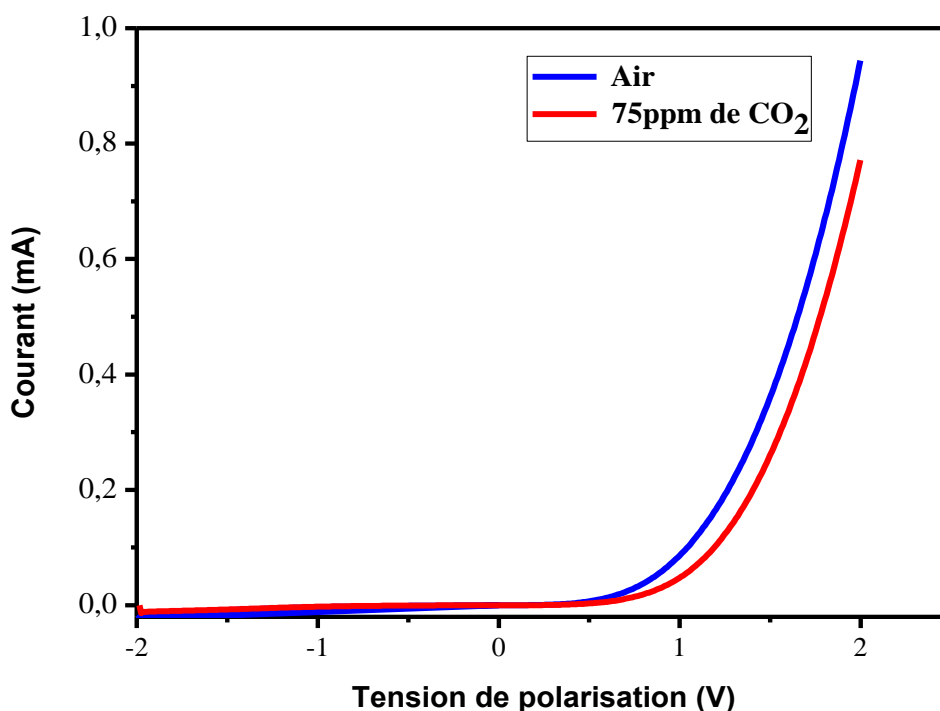
Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) est un gaz présent dans l'atmosphère en faible concentration (entre 400 ppm et 500 ppm). Dans ces proportions il est inoffensif pour l'homme. En revanche, le dioxyde de carbone peut être émis dans de très grandes quantités lors de combustions naturelles comme les éruptions volcaniques ou les incendies. Les activités

humaines dégagent également du gaz carbonique notamment lors de transformations chimiques dans les industries mais aussi lors de la combustion interne dans les moteurs de voitures.

Incolore, inodore, le dioxyde de carbone constitue aujourd'hui le principal gaz à effet de serre et que l'augmentation continue de sa concentration dans l'air se traduit par un réchauffement climatique. Par conséquent, il est très important de détecter et de contrôler sa concentration dans l'environnement pour éviter au maximum les risques. En plus de la surveillance de la qualité de l'environnement, la détection de CO<sub>2</sub> joue un rôle crucial dans de nombreux domaines tels que: les emballages alimentaires, les procédés agricoles et biotechnologiques et les systèmes de climatisations et d'échappements

Afin d'étudier la possibilité de détecter le gaz de CO<sub>2</sub>, la diode n-ZnO/ P-Si préalablement caractérisée a été utilisée. La mesure de courant-tension a été effectuée à l'aire libre et sous atmosphère gazeuse par l'injection du gaz de CO<sub>2</sub>.

La caractéristique courant-tension mesurée à l'aire libre et en présence de CO<sub>2</sub> de la diode Al/p-Si/n-ZnO/Al est représentée sur la figure III.19.



*Figure III.19: Caractéristique I-V d'une hétérostructure à base de ZnO non dopé à l'aire libre et en présence de CO<sub>2</sub>.*

Nous remarquons une diminution du courant direct après injection du gaz. Ce qui indique que la diode n-ZnO/P-Si est sensible à la présence de CO<sub>2</sub>. La caractéristique (I-V) montre aussi un comportement de rectification en présence de CO<sub>2</sub>. La valeur de potentiel de seuil est de 0,9 V.

Les paramètres de la diode n-ZnO/p-Si en présence de CO<sub>2</sub> ont été déterminés par la même méthode citée dans l'annexe (1). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.4.

**Tableau III. 4:** Les paramètres de la diode n-ZnO/p-Si à l'air et en présence de CO<sub>2</sub>

	n	R <sub>s</sub> (Ω)	ϕ <sub>b</sub> (eV)	I <sub>s</sub> (A)
Air	5.62	909	0.70	1.8410 <sup>-7</sup>
CO <sub>2</sub>	5.47	980	0.73	4.73 10 <sup>-8</sup>

Les résultats montrent que les paramètres de la diode sont sensibles à l'environnement extérieur de la diode. En effet, on note que le facteur d'idéalité diminue de 5,62 à 5,47 lorsque l'hétérostructure est exposée au gaz de CO<sub>2</sub>. Une augmentation de la valeur de la barrière de potentiel et une diminution de courant de saturation sont notées en présence de CO<sub>2</sub>.

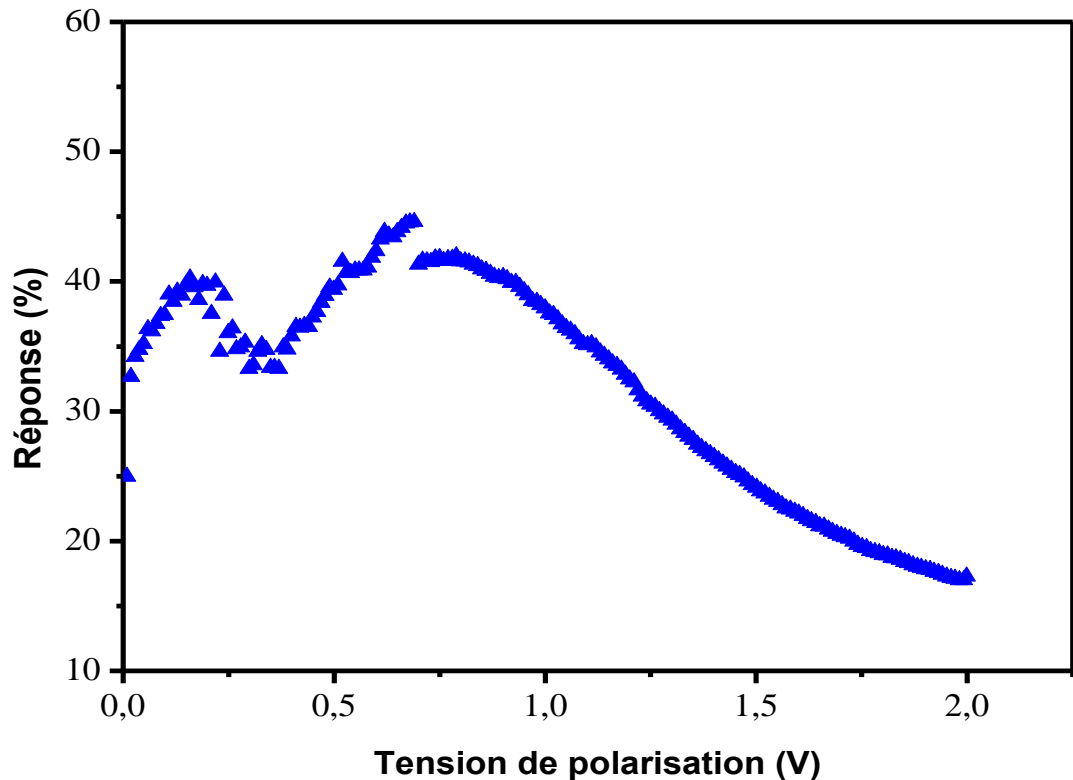
La diminution du courant de saturation peut être due à l'élargissement de la zone de déplétion [35]. Concernant la résistance (R<sub>s</sub>), une variation de 71Ω est estimée. Une variation similaire a été trouvée par Liu et al. [36]. Les valeurs élevées des résistances en série trouvées peuvent être attribuées à la faible mobilité des trous dans la couche interfaciale.

La réponse (S) au gaz de CO<sub>2</sub> est calculée à partir des courbes (I-V) en présence (I<sub>g</sub>) et en absence (I<sub>a</sub>) de gaz de CO<sub>2</sub> mesurées à la température ambiante on utilisant la relation suivante [37]:

$$S = \frac{I_g - I_a}{I_a} \quad (\text{III.5})$$

La figure III.20 représente la réponse de l'hétérostructure exposée à 75 ppm de gaz de CO<sub>2</sub> en fonction de la tension de polarisation. On observe que la sensibilité augmente avec la tension pour atteindre une valeur maximale (45%) à un potentiel de 0,75V. Ce résultat est intéressant

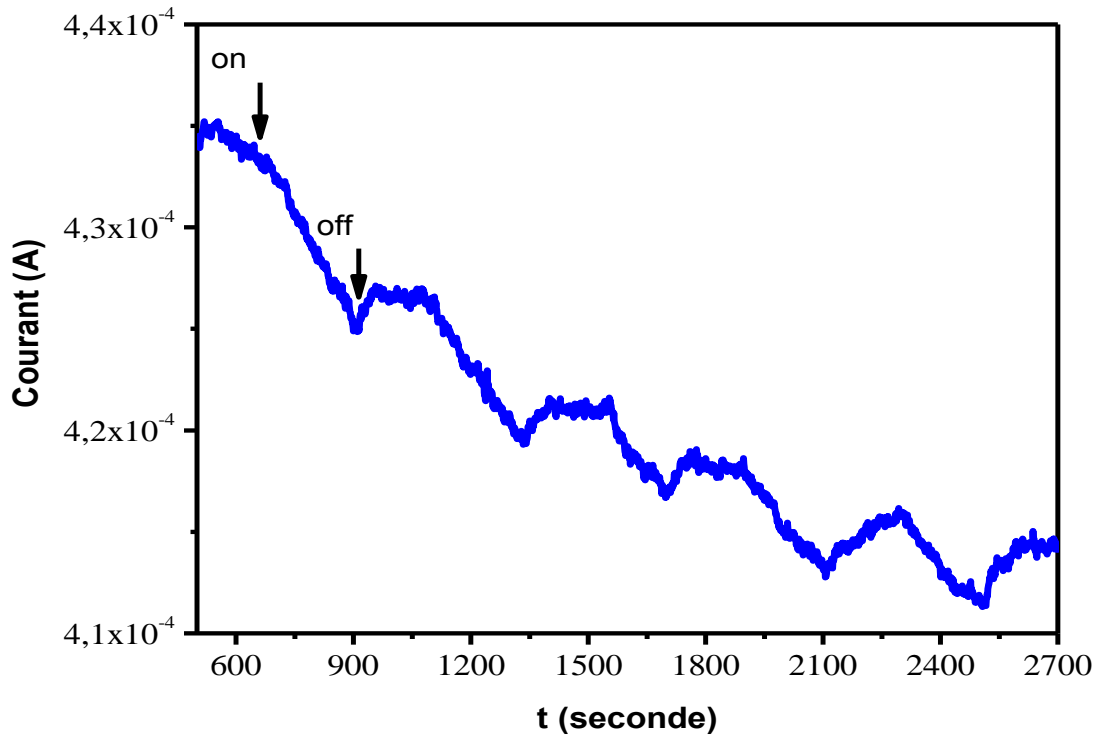
puisque généralement les détecteurs de gaz à base d'oxydes métalliques fonctionnent à des températures élevées [9,39].



*Figure III.20: La réponse (S%) au gaz de CO<sub>2</sub> (75 ppm) en fonction de la tension de polarisation pour la diode Al/n-ZnO/p-Si/Al*

La variation du courant en fonction de temps  $I(t)$  est portée sur la figure III. 21. Les mesures ont été menées à une température ambiante et à une tension de polarisation de 0,75V, qui correspond à la tension où la réponse est maximale. L'introduction de gaz dans la chambre de mesure conduit à la diminution de courant de la diode avec le temps. Cette diminution est due à l'adsorption des molécules de CO<sub>2</sub> sur la surface de ZnO, qui conduit d'une part à l'augmentation de la résistance du capteur qui est attribuée à l'augmentation de la résistance de films de ZnO en présence de CO<sub>2</sub> [40,41], d'autre part à l'augmentation de la barrière de potentiel. Les résultats obtenus confirment que les films de ZnO déposés sont de type n. Lorsque le film de ZnO est exposé au gaz de CO<sub>2</sub>, les ions O<sup>-2</sup> adsorbés réagissent avec le gaz et arrachent les électrons de la bande de conduction de ZnO. En conséquence, la concentration

des électrons sur la surface des films de ZnO diminue et la résistance du film s'est avérée augmenter [42]. Cela provoque également un élargissement de la zone de déplétion.



**Figure III. 21:** Cycle répété de réponse transitoire pour la diode Al/n-ZnO/p-Si/Al à la présence de 0,75 ppm et une tension de polarisation de 0,75V

Le temps de réponse est calculé comme étant le temps mis pour atteindre 67 % de la variation totale de la réponse en présence de CO<sub>2</sub> et le temps de recouvrement est le temps qui correspond à la diminution de la réponse de 67% de sa valeur de saturation après la disparition de CO<sub>2</sub>. A partir de la figure III. 21 un temps de réponse ( $\tau_{rep}$ ) de 22,2 s et un temps de recouvrement ( $\tau_{rec}$ ) de 239.2 s ont été déterminés. Ces valeurs sont similaires aux valeurs trouvées dans la littérature. On remarque aussi que le temps de réponse est inférieur au temps de recouvrement. Cela signifie que le processus d'adsorption de CO<sub>2</sub> a été plus rapide que le processus de désorption [43]. En outre, lorsqu'on arrête l'injection de CO<sub>2</sub> le courant n'atteint pas sa valeur initiale, ce qui indique que les molécules de gaz  $\tau_{res}$  sont toujours piégées par le détecteur [44].

### III.4 Conclusion

Les dépôts réalisés sur des différents substrats montrent que la morphologie dépend de la nature de substrat. Le traitement chimique a un effet considérable sur la morphologie des films déposés.

L'effet de dopage avec l'iode sur les propriétés morphologiques, structurales et optiques des films de ZnO a été étudié. La morphologie des films est affectée par l'incorporation de l'iode.

Les propriétés optiques des films de ZnO non dopés et dopés avec l'iode ont été examinées. Les films obtenus sont optiquement transparents ( $T > 70\%$ ).

La caractéristique (I-V) des différentes hétérojonctions obtenues montrent un comportement de rectification. Le facteur d'idéalité est différent de la valeur unitaire et qui augmente avec la concentration de l'iode.

La mesure de la réponse spectrale indique que la diode est sensible à la lumière. Cette sensibilité est influencée par la présence de l'iode. La couche de ZnO non dopée montre une bonne sensibilité au gaz de CO<sub>2</sub>.

### Bibliographie

- [1] F. B-Bouaïfel, B.Sieber and N. Bezzi, *J. Mater.Chem*, 21(2011)10982.
- [2] S. Yamabi and Hiroaki Imai, *J. Mater. Chem*, 12(2002) 3773-3778.
- [3] C-H. Tsai, W-C .Wang, F-L. Jenq, C-C. Liu, C-I. Hung and M.-P. Houg, *J. Appl. Phys*, 104 (2008) 05352.
- [4] B. Dierre, X.L. Yuan, N. Armani, F. Fabbri, G. Salviati, K. Ueda and T. Sekiguchi, *J. Electron. Mater*, 39 (2010) 761-765.
- [5] M. Xu, Q. Li, Y.Ma and H. Fan, *Sensors and Actuators B*, 199 (2014) 403–409.
- [6] Y. Liu, J. Yu and P.T. Lai, *International journal of hydrogen energy*, 39 (2014)10313.
- [7] K.Yong Koa, H. Kanga, J. Parka, B-W. Min, H.S-Le, S. Im, J. Yeon-Kang, J-M.Myoung, J-H Jung, S-H. Kim, H.Kim, *Sensors and Actuators A*, 210 (2014) 197–204.
- [8] B. Lee, Ch. Kim, Y. Lee, S.Lee and D.Young Kim, *Current Applied Physics*, 15 (2015) 29-33.
- [9] T. Pauporté and C.Magne, *Thin Solid Films*, 560 (2014) 20–26.
- [10] H- S. Al-Salmana and M.J. Abdullah, *Materials Science and Engineering B*, 178 (2013) 1048–1056.

- [11] Y. Caglar, A. Arslan, S. Ilican, E.Hur, S.Aksoy and M.Caglar, *Journal of Alloys and Compounds*, 574 (2013) 104–111.
- [12] S. Iwan, J.L.Zhao, S.T.Tan, S. Bambang, M.Hikam, H.M.Fan and X.W.Sun, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 30(2015)263–266.
- [13] B.Li, LD.Wang, B.Kang, P.Wang, Y.Qiu and al, *J Photochem Photobiol A*, 172(2005) 135.
- [14] Y-Z. Zheng, X.Tao, Q. Hou, D-T.Wang, W-L. Zhou and J-F. Chen, *Chem. Mater*, 23 (2011) 3–5.
- [15] Z. Zhuo , F. Zhang , J. Wang, J.Wang , X.Xu , Z. Xu , Y.Wang and W. Tang, *Solid-State Electronics*, 63 (2011) 83–88.
- [16] S.S. Shinde, A.P. Korade, C.H. Bhosale and K.Y. Rajpure, *Journal of Alloys and Compounds*, 551 (2013) 688–693.
- [17] S. Chand and R. Kumar, *Journal of Alloys and Compounds*, 613 (2014) 395–400.
- [18] Sh. A. Mansour and F. Yakuphanoglu, *Solid State Sciences*, 14 (2012) 121-126.
- [19] Z. Yang, Y-Y.Shi and Xi-L. Sun, *Materials Research Bulletin*, 45(2010) 471-480.
- [20] D. Sivalingam, J. Beri Gopala Krishnan and J. Bosco Balaguru Rayappan, *Sensors and Actuators B*, 166– 167 (2012) 624– 631.
- [21] G-H.Nam, S-H.Baek and Il-K.Park, *Journal of Alloys and Compounds*, 613 (2014) 37–41.
- [22] I. Tascioglu, U. Aydemir, *J Appl Phys* 109 (2011) 054502-2.
- [23] M. Soyly and O. Savas, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 29(2015)76–82.
- [24] J.Rodríguez-Moreno, E. Navarrete-Astorga, R. Romero, F. Martín, R.Schrebler and José R. Ramos-Barrado, E-A. Dalchiele, *Thin Solid Films*, 548 (2013) 235–240.
- [25] I.Tascioglu and U. Aydemir, *J Appl Phys*, 109 (2011) 054502-2.
- [26] T.C. Lee, S. Fung, C.D. Bellin and H.L. Au, *Journal of applied physics*, 72 (1992)4739.
- [27] Y. Caglar, A. Arslan, S. Ilican, E.Hur, S.Aksoy and M.Caglar, , *Journal of Alloys and Compounds*, 574 (2013) 104–111.
- [28] M. Shasti, A. Mortezaali and R. S. Dariani, *Journal of Applied Physics* ,117 (2015) 023101.
- [29] N.H. Al-Hardan, M.J. Abdullah, H. Ahmad and A. Abdul Aziz, L.Y. Low, *Solid-State Electronics*, 55 (2011) 59–63.
- [30] T. Han, Y. Shi, H. Wu and C. Liu, *Current Applied Physics*, 12 (2012)1536–1540.

- [31] I. Tascioglu, W.A. Farooq, R. Turan, S. Altindal and F. Yakuphanoglu, *Journal of Alloys and Compounds*, 590 (2014) 157–161.
- [32] N. Al-Hardan, M.J. Abdullah and A. Abdul Aziz, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 8993–8997.
- [33] R. Mimouni, O. Kamoun, A. Yumak, A. Mhamdi, K. Boubaker, P. Petkova and M. Amlouk, *Journal of Alloys and Compounds*, 645 (2015) 100–111.
- [34] R. Bellouza, S. Kallela, K. Khirouni, O. Pena and M. Oumezzine, *Ceramics International*, 41(2015)1929–1936.
- [35] Sunghoon Park and T. Hong, *Current Applied Physics*, 14 (2014) 1171–1175.
- [36] J. Kanungo, H. Saha and S. Basu, *Sensors and Actuators B*, 147 (2010) 128–136.
- [37] M.A. Ouadfel, C. Yaddaden and S. Merazga, *Journal of Alloys and Compounds*, 579 (2013) 365–371.
- [38] Y. Liu, J. Yu and P.T. Lai, *Journal of hydrogen energy*, 39 (2014) I0313 -I0319.
- [39] N. Van Hieu and N. DucKhoang, *Journal of Hazardous Materials*, 244–245 (2013) 209–216.
- [40] Li. Wang, Y. Kang, X. Liu and S. Zhang, *Sensors and Actuators B*, 162 (2012) 237–243.
- [41] P-K. Kannana and R. Saraswathi, *Ceramics International*, 40 (2014) 13115–13122.
- [42] P. Karthick Kannan and R. Saraswathi, *Ceramics International*, 40 (2014) 13115–13122.
- [43] N. Van Quy, V. Anh Minh and N. Van Luan, *Sensors and Actuators B*, 153 (2011) 188–193.
- [44] N. Zouadi and S. Messaci, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 29 (2015) 367–371.

## ***Chapitre IV***

***Synthèse et caractérisation du  
matériau composite (hybride)***

***ZnO/Carbone quantum dots (CQDs):***

***Application à la photocatalyse***

## IV.1 Introduction

Durant cette dernière décennie un grand intérêt est porté sur la synthèse des (CQDs) et leur application dans différents domaines vue leurs facilité de synthèse, facilité de fonctionnalisation et leurs propriétés remarquables telles que ; la photo-stabilité, la non-toxicité, la biocompatibilité et la conversion de la lumière (Up-conversion) [1-4]. Les CQDs sont obtenues par différentes méthodes de synthèse qui sont classées en deux catégories ; méthodes dites «top-down» et méthodes dites « Bottom-up». Les méthodes bottom-up ont un avantage de répondre au principe de la chimie verte. Parmi ces méthodes, l'oxydation chimique ou thermique des précurseurs moléculaires qui reste la voie la plus importante pour la synthèse des CQDs en grande quantité [1-4].

L'hybridation des nanomatériaux de carbone avec des composants fonctionnels inorganiques représente une stratégie importante pour développer de nouveaux matériaux et améliorer leurs propriétés. Par conséquent, les méthodes de synthèse de ces matériaux hybrides d'une architecture bien définie sont d'une importance capitale et pourraient ouvrir une voie pour le développement de nouveaux matériaux d'une efficacité photocatalytique élevée. Des travaux sur l'hybridation des CQDs avec différents matériaux comme le TiO<sub>2</sub> [5–11], SiO<sub>2</sub> [5], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12,13], Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [14], Cu<sub>2</sub>O [15] et CdS [16] ont été rapportés.

L'oxyde de Zinc (ZnO) est un semi-conducteur important et intéressant en raison de son activité photocatalytique, son faible coût, son abondance dans la croûte terrestre et sa facilité de préparation sous forme massif ou nanostructuré. Il est largement utilisé comme photocatalyseur pour l'élimination des contaminants organiques, de l'eau et de l'air pollué [17,18]. Cependant, sa large bande interdite limite son utilisation comme catalyseur sous la lumière UV qui représente une limitation majeure, puisque uniquement 3 à 5% de la lumière solaire atteignant la terre est capturée par l'oxyde de Zinc.

Pour pallier à ce problème, les chercheurs focalisent leurs travaux sur le développement d'une nouvelle génération de photocatalyseurs actifs sous rayonnement visible ( $\lambda \geq 380$  nm). Le déplacement de la réponse optique de ZnO vers le visible a un effet positif sur l'activité catalytique. Par conséquent, beaucoup de recherches ont mis l'accent sur la réduction de l'énergie de seuil de l'excitation afin d'utiliser une large fraction de la lumière visible pour la conversion d'énergie photochimique. Plusieurs stratégies sont adoptées telles que le dopage avec des éléments métalliques (Pd, Au, Pt, Ag) et non métalliques (C, N) et la formation des hétérostructures avec d'autres oxydes [19,20].

Malgré les efforts et le nombre important de travaux publiés sur la synthèse des CQDs et leurs exploitations dans diverses applications, la synthèse des nanocomposites ZnO/CQDs a été

étudiée que dans quelques articles dans le but d'améliorer l'activité photocatalytique de ZnO sous la lumière visible [21–24].

Dans notre étude on a développé une simple méthode pour la préparation de matériau composite ZnO/CQDs. Cette méthode consiste à la formation des CQDs par une réaction chimique entre le D-Fructose et le NaOH, suivie par l'ajout d'un sel de Zinc. L'activité photocatalytique de ce nanocomposite a été évaluée par la photodégradation de la Rhodamine B sous la lumière visible.

## IV.2 Synthèse et caractérisation des matériaux

### IV.2.1 Synthèse des CQDs

Les carbones quantums dots (CQDs) sont préparés par une simple modification de la méthode dite chimie verte (Green chemistry approach) initialement développée par Li et al. [25]. Une réaction chimique d'une solution équimolaire de D-fructose et de NaOH à 50°C nous donne la formation des CQDs (la méthode de synthèse détaillée est donnée dans le chapitre II). Initialement la solution de D-fructose est incolore, après l'ajout de NaOH une coloration jaune commence à apparaître après 10 min de chauffage ce qui indique la formation d'une quantité appréciable des CQDs (Figure IV.1). La valeur du pH de la solution des carbones dots est d'environ 6-7.



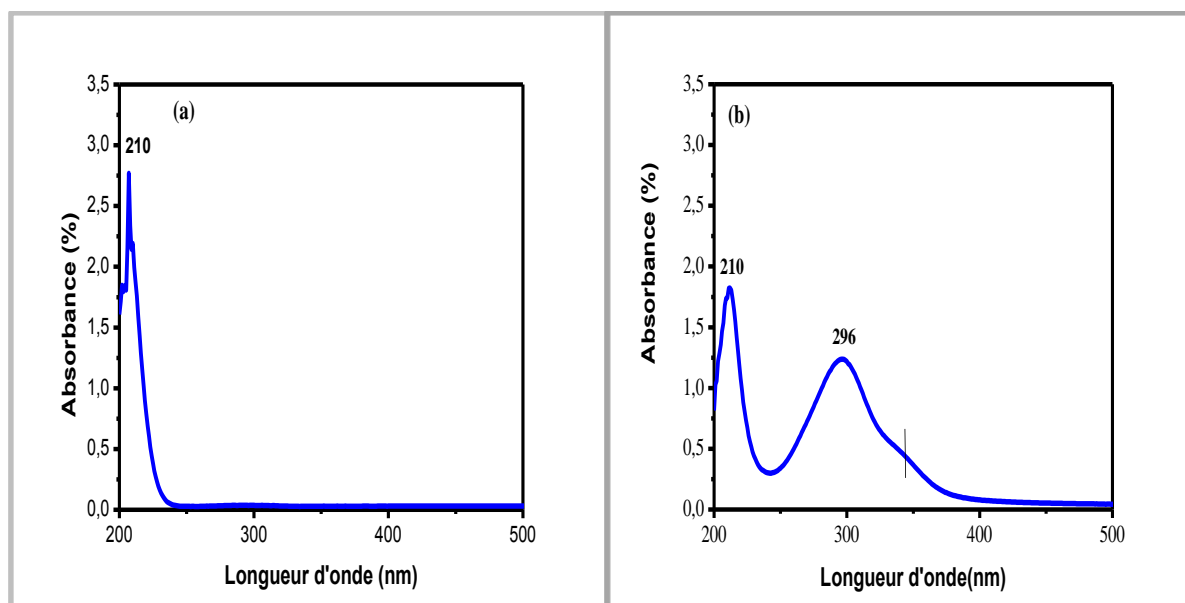
*Figure IV.1: Photographie de la solution des CQDs ( $10^{-5}$  M) préparée par la méthode hydrothermale à 50°C pendant 30 min*

## IV.2.2 Caractérisation des CQDs

### IV.2.2.1 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

La formation des CQDs est confirmée par l'analyse à l'aide de la spectroscopie UV-visible. Le spectre d'absorption de la solution des CQDs est obtenu par un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda UV-Vis 950. L'échantillon est dilué dans l'eau à une concentration de  $10^{-5}$  M. Le spectre UV-Visible des CQDs utilisés pour la préparation de matériau hybride à température ambiante est représenté sur la figure IV.2.

On observe une large absorption dans le domaine de l'UV (entre 250-380 nm) et un épaulement à 340 nm. Le pic à 296 nm correspond à la transition  $\pi-\pi^*$  de la bande conjuguée C=C et l'épaulement est attribué à la transition  $n-\pi^*$  de la bande C=O [26]. Ces bandes d'absorption indiquent la formation des CQDs. Tandis que le pic à 210 nm correspond à la transition de type  $n-\sigma^*$  dans la molécule de D-fructose. On remarque aussi que ce pic persiste après 30min de chauffage avec une diminution de son intensité. Ce résultat indique que le fructose n'a pas été totalement transformé en CQDs. L'évolution de l'intensité de ce pic avec le temps de chauffage est donnée dans l'annexe (2).

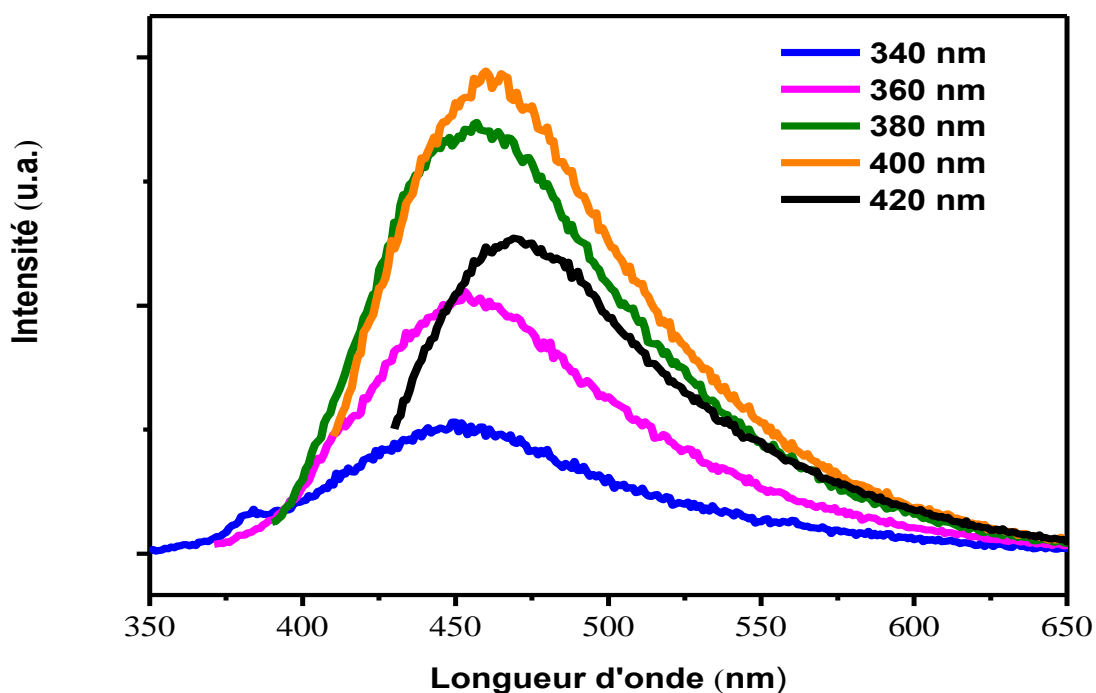


**Figure IV.2:** Spectres d'absorption UV-Visible de la solution (NaOH+Fructose) à  $t=0$  min (a) et de la solution des CQDs préparée par la méthode hydrothermale à  $50^{\circ}\text{C}$  pendant 30 min (b).

### IV.2.2.2 Spectroscopie de fluorescence

Les spectres de fluorescence de la solution des CQDs sont mesurés par un spectrophotomètre Agilent Technologie de type Cary Eclipse.

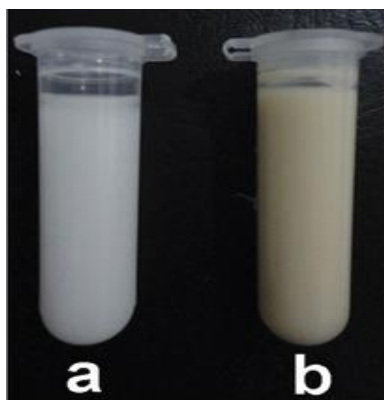
La figure IV.3 représente les spectres de fluorescence des CQDs utilisés pour préparer le matériau hybride. On observe sur ces spectres un pic d'émission à 450 nm qui correspond au pic d'émission des CQDs. Le déplacement de pic de 450 à 470 nm est observé lorsque la longueur d'onde d'excitation varie respectivement de 340 à 420 nm. On observe aussi que l'intensité de pic d'émission augmente quand la longueur d'onde d'excitation varie entre 340 à 400 nm et qui diminue au-delà de 400 nm. La dépendance de la longueur d'onde et l'intensité du pic d'émission avec la longueur d'onde d'excitation est l'une des propriétés commune des CQDs [2]. Cette dépendance est peut être due à la différence de taille des nanoparticules de carbone (CQDs) obtenues [27]. Cette différence de taille induit une émission à différentes longueurs d'ondes. Chaque taille donne une longueur d'onde d'émission, c'est l'effet du confinement quantique. La distribution de taille donne un large pic de luminescence.



*Figure IV.3 : Spectres de fluorescence de la solution des CQDs ( $10^{-5} M$ ) préparée par la méthode hydrothermale à  $50^{\circ}C$  pendant 30 min.*

### IV.2.3 Synthèse des poudres de ZnO pure et de nanocomposite ZnO/CQDs

Le ZnO pur et le matériau hybride (ZnO/CQDs) ont été obtenus par la méthode hydrothermale à faibles températures (la méthode est détaillée dans le chapitre II). La poudre de ZnO pure obtenue est d'une couleur blanche par contre le nanocomposite ZnO/CQDs est d'une couleur jaune claire. La figure IV.4 montre la photographie des poudres en suspension de ZnO pur et de ZnO/CQDs. Afin de caractériser les échantillons obtenus, plusieurs méthodes de caractérisations ont été utilisées.



*Figure IV.4 : Photographie des poudres en suspension de ZnO pur (a) et de ZnO/CQDs (b)*

### IV.2.4 Caractérisation des poudres

#### IV.2.4.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

Des analyses de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées pour identifier et quantifier les phases cristallines présentes dans les poudres obtenues. Les diffractogrammes ont été obtenus dans un domaine angulaire de 10-90°.

Le diffractogramme (DRX) des nanoparticules de ZnO/CQDs séchées à 80°C pendant 12h est porté sur la figure IV.5a. Les pics de diffraction à  $2\theta = 31.68^\circ$ ,  $34.35^\circ$ ,  $36.09^\circ$ ,  $47.36^\circ$ ,  $56.48^\circ$ ,  $62.70^\circ$ ,  $66.23^\circ$ ,  $67.87^\circ$ ,  $68.99^\circ$  et  $76.77^\circ$  sont attribués respectivement aux plans cristallins suivants: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) et (202) de la structure hexagonale Wurtzite de ZnO (JCPD 36 1451). L'orientation cristallographique préférée est suivant le plan cristallin (101).

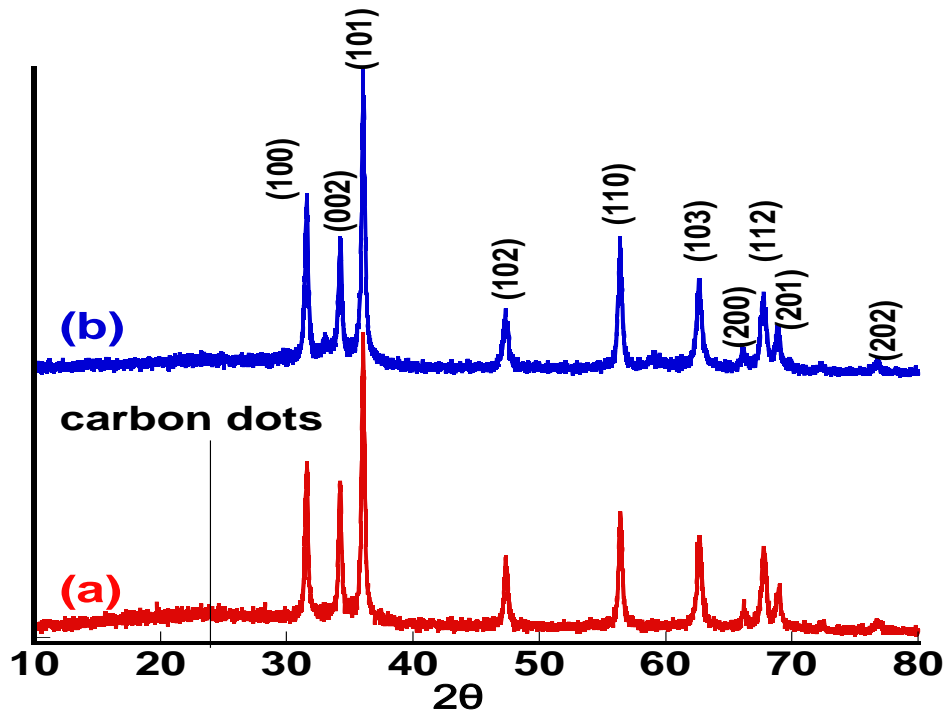


Figure IV.5 : Spectres DRX de nanocomposite ZnO/CQDs séché à 80°C (a) et à 200°C (b)

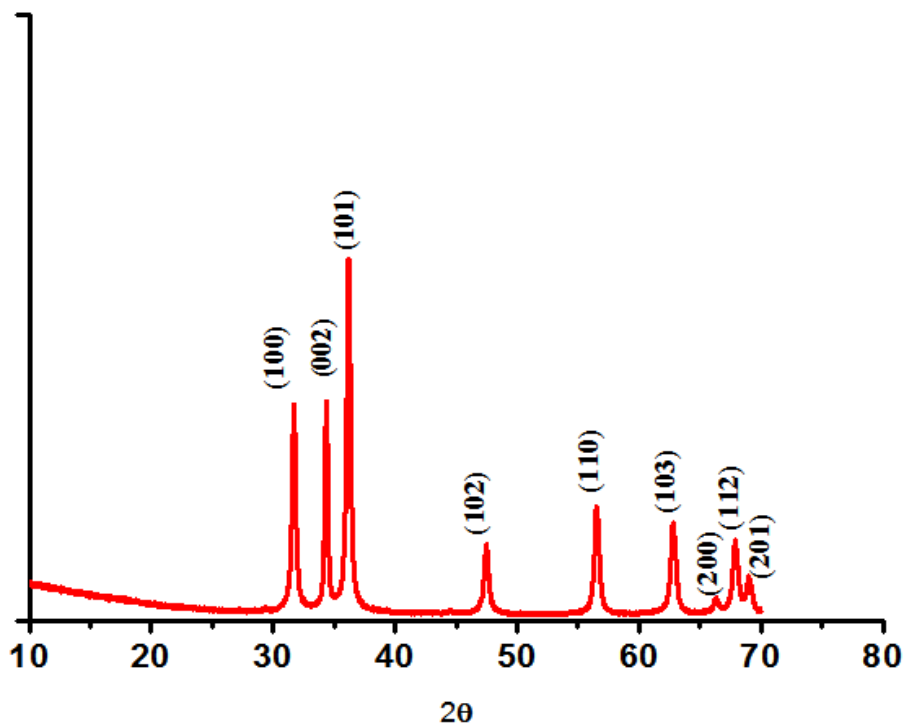


Figure IV.6 : Spectre DRX de ZnO pur

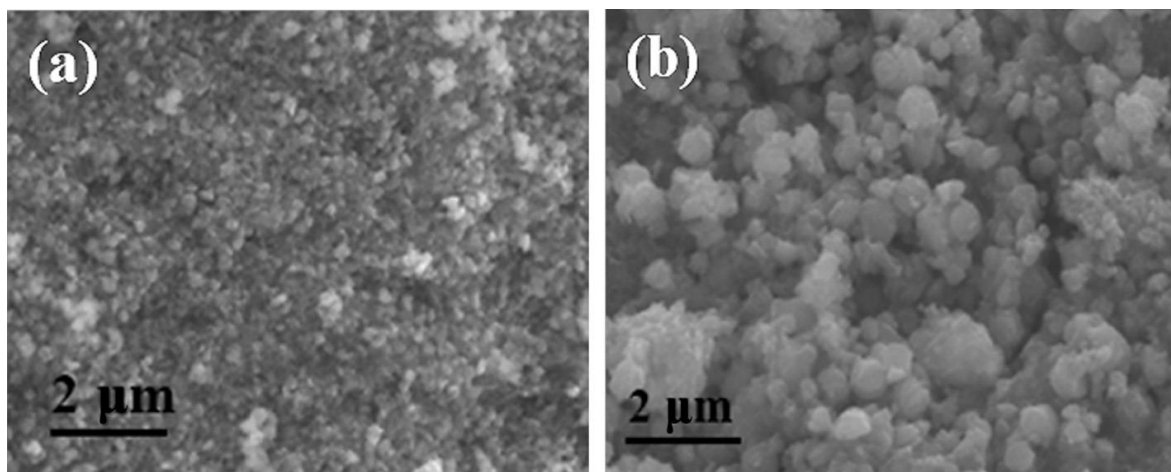
On remarque aussi que le pic des CQDs n'est pas observé sur le spectre DRX de nanocomposite ce qui peut être due à la faible quantité et/ou bien les CQDs ne présentent

aucune structure cristalline. Aucune modification n'est notée dans le spectre DRX de l'échantillon ZnO/CQDs séché à 200°C pendant 12h (Figure IV.5b) ce qui confirme que la cristallisation de ZnO est obtenue à 80°C.

Le spectre DRX de ZnO pur représenté sur la figure VI.6 est identique à celui de ZnO/CQDs. Ceci indique que l'ajout des CQDs n'a aucune influence sur la structure cristalline et la pureté des phases de ZnO. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature sur le ZnO/CQDs obtenu par différentes méthodes de synthèse [22, 23,28].

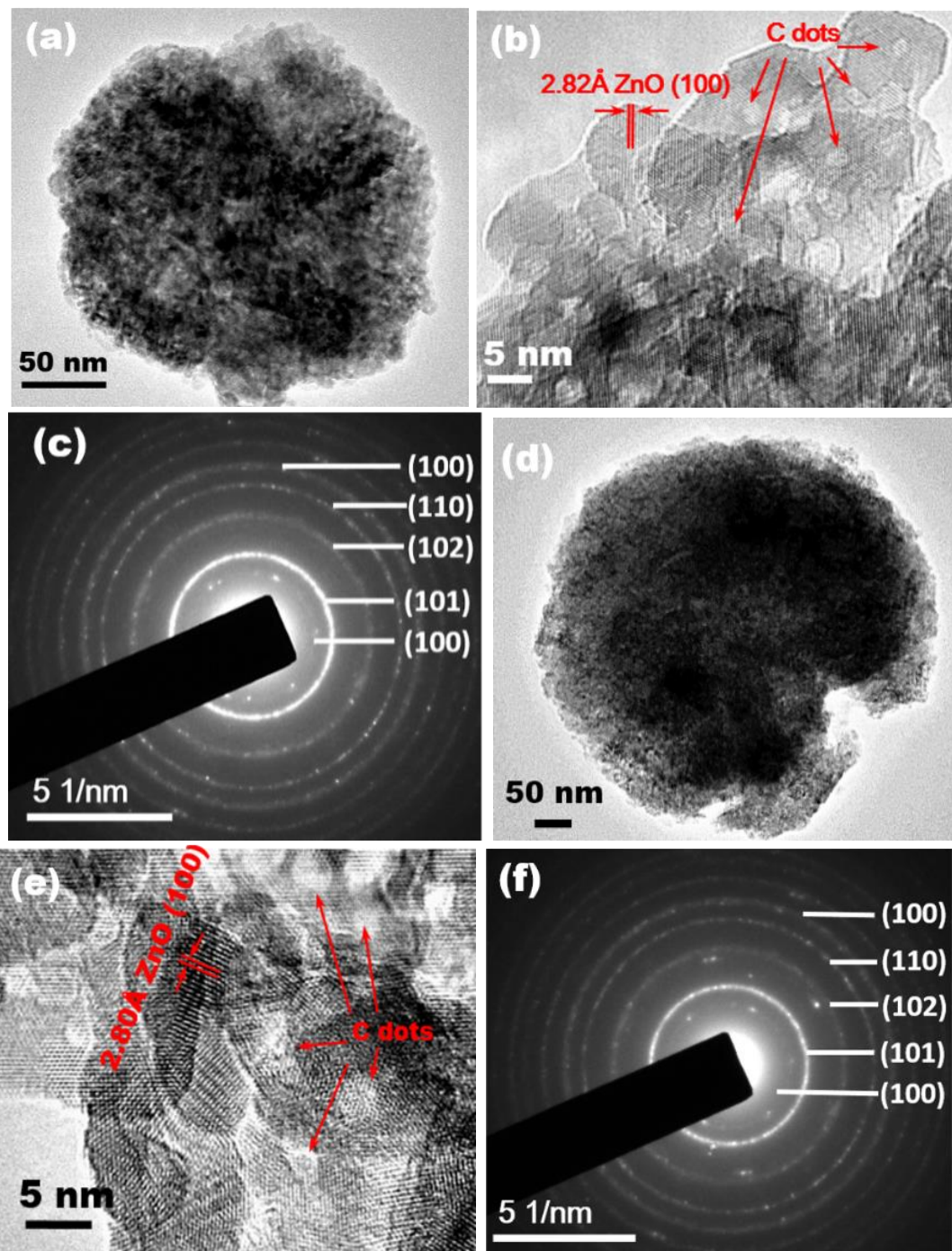
#### IV.2.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET)

La structure et la morphologie des nanocomposites ZnO/CQDs ont été observées par la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET) et la microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR).



*Figure IV.7 : Images MEB de ZnO/CQDs séché à 80°C (a) et à 200°C (b).*

La figure IV.7 montre les micrographies MEB de matériau hybride ZnO/CQDs séché à 80°C et séché à 200°C pendant 12h. Les images montrent que les deux échantillons présentent une structure de forme de cluster. Le diamètre de ces clusters est d'environ  $124 \pm 6$  nm pour le ZnO/CQDs à 80°C (le diamètre est déterminé par une étude statistique porté sur 30 particules) (Figure IV.7a). Il augmente pour atteindre une valeur de  $425 \pm 11$  nm pour l'échantillon séché à 200°C (Figure IV.7b).



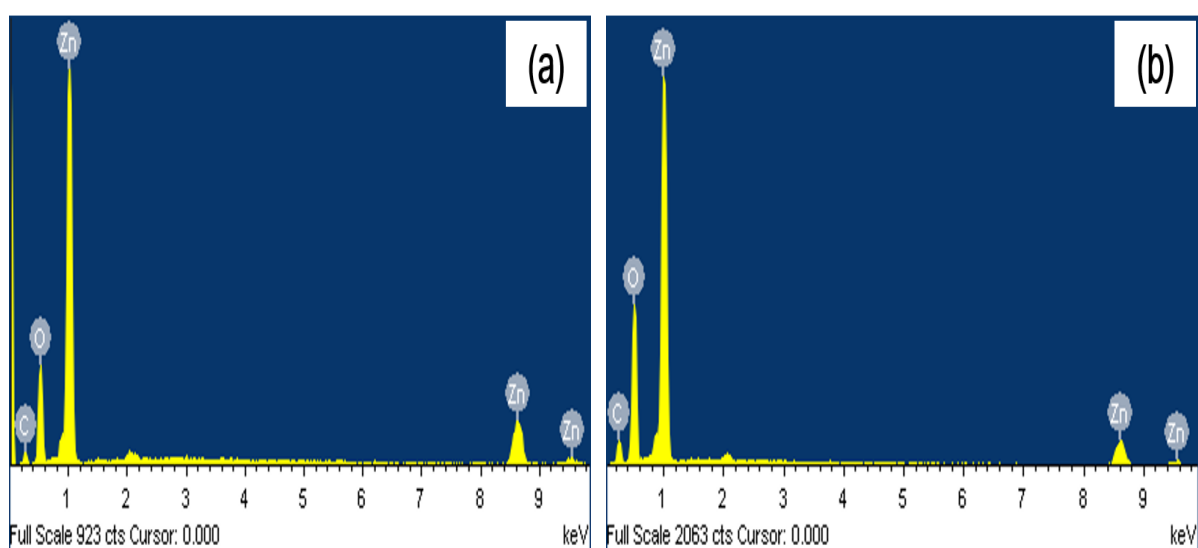
**Figure IV.8 :** Images MET de nanocomposite : ZnO/CQDs séché à 80°C (a,b) et à 200°C (d,e) et anneaux de diffraction électronique de ZnO/CQDs séché à 80°C(c) et à 200°C (f)

La figure IV.8 représente les images MET de matériau ZnO/CQDs. Ces résultats indiquent que chaque cluster est sous forme de sphère (Figure IV.8a et d). À partir des images MET à haute résolution (METHR), nous pouvons identifier les CQDs (taches claires avec un réseau irrégulier) qui sont uniformément dispersés dans les nanoparticules de ZnO (Figure IV.8b et e). Une distance interréticulaire de 2,82Å, correspond au plan cristallin (100) de la

structure hexagonal de ZnO est bien visible dans la figure IV.8e. Le diagramme de diffraction électronique (Figure IV.8c et f) indique que les nanocristaux de ZnO possèdent une structure hexagonale wurtzite polycristalline dans lequel les cinq anneaux de diffraction sont indexés sur les mêmes positions que celles de ZnO massif (JCPD. 36-1451).

#### IV.2.4.3 Microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX)

La composition chimique des nanocomposites ZnO/CQDs est déterminée par la microanalyse en dispersion d'énergie X (Figure. IV.9).



**Figure IV.9 :** Spectres EDX de ZnO/CQDs séché à 80°C (a) et à 200°C (b)

Les résultats de l'analyse EDX montrent que le ZnO/CQDs est constitué uniquement de Zinc (Zn), l'oxygène (O) et le carbone (C) ce qui confirme que le nanocomposite est un mélange de matériau de carbone et de ZnO. Le rapport Zn/O passe de 0,51 à 0,80 et le rapport Zn/C passe de 0,92 à 1,61 quand la température de séchage passe de 80°C à 200°C. Ces résultats indiquent que le séchage à 200°C pendant 12h induit une perte de carbone et d'oxygène, ceci est due probablement à l'élimination de certains groupes fonctionnels (Tableau.1).

**Tableau IV.1:** Analyses EDX de ZnO/CQDs séché à 80°C et à 200 °C.

<b>Elément</b>	<b>C</b> (At.%)	<b>O</b> (At.%)	<b>Zn</b> (At.%)	<b>Zn/O</b>	<b>Zn/C</b>
<b>Echantillon</b>					
<b>ZnO/Cdots 80 °C</b>	26.76	48.55	24.68	0.51	0.92
<b>ZnO/Cdots 200 °C</b>	21.64	43.56	34.79	0.80	1.61

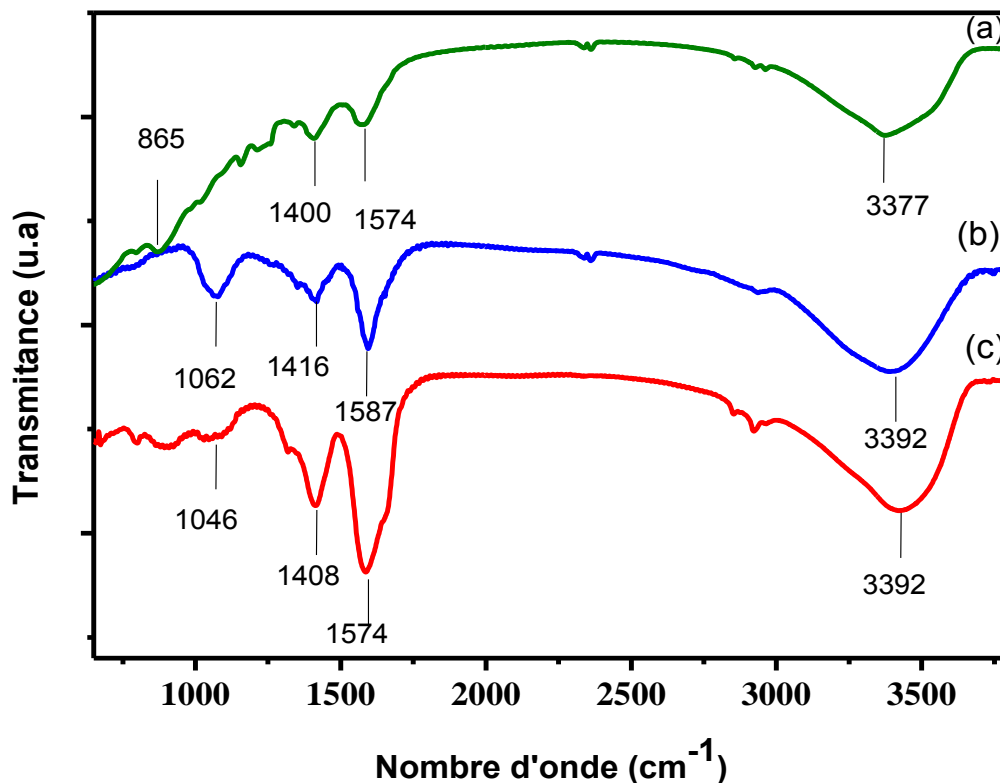
#### IV.2.4.4 Spectroscopie Infrarouge

La présence d'une interaction électronique entre le ZnO et les CQDs peut être confirmée par l'analyse IR à Transformée de Fourier.

Les spectres IR ont été enregistrés en phase solide dans l'intervalle allant de 600 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres obtenus pour tous les échantillons sont représentés dans la figure IV.10.

La figure IV.10a représente le spectre IR en mode de transmission de ZnO pure. On observe un pic à  $865\text{cm}^{-1}$  qui caractérise la bande de vibration de Zn-O et une large bande à  $3377\text{cm}^{-1}$  attribuée à la bande de vibration de groupement -OH des molécules d'eau adsorbées à la surface de ZnO [22,29]. La présence des bandes à 1400 et  $1574\text{cm}^{-1}$  est probablement due à la présence des groupements d'acétates résiduels dans le matériau. Le spectre IR des CQDs (Figure IV.10b) présente également un large pic de la bande de vibration de -OH apparu à  $3392\text{cm}^{-1}$  et une bande à  $1587\text{cm}^{-1}$  attribuée à la bande d'élongation C=C des hydrocarbonés aromatiques polycycliques. Cependant, les pics à  $1416\text{cm}^{-1}$  et  $1062\text{cm}^{-1}$  correspondent à la bande de vibration des groupements oxygénés C-O.

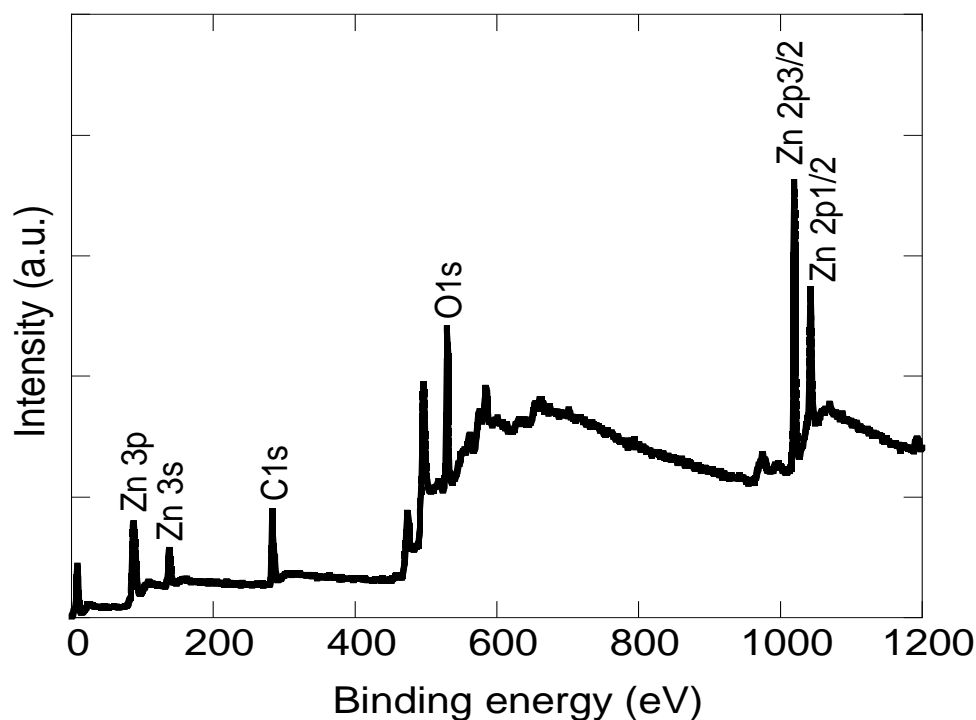
On comparant les spectres IR des CQDs et de nanocomposite ZnO/CQDs séché à 200°C, les mêmes pics sont observés avec un faible déplacement vers le bleu des trois pics ( $1587$ ,  $1416$  et  $1062\text{cm}^{-1}$ ). Le déplacement de ces pics est expliqué par une interaction entre le ZnO et les CQDs [28].



*Figure IV.10 : Spectres infrarouge de ZnO pure (a), CQDs (b) et ZnO/CQDs séchés à 200°C (c).*

#### IV.2.4.5 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie XPS a été utilisée pour évaluer la composition chimique de nos échantillons. La figure IV.11 représente le spectre XPS de l'échantillon ZnO/CQDs séché à 200°C. Le spectre XPS montre la présence de Zinc (Zn), l'oxygène (O<sub>1s</sub>) et le carbone (C<sub>1s</sub>). Ces résultats sont en accord avec ceux trouvée par EDX.



*Figure IV.11 : Spectre XPS total de ZnO/CQDs séché à 200°C*

Le spectre XPS à haute résolution de la bande  $C_{1s}$  de ZnO/CQDs séché à 80°C (Figure IV.12A) peut être décomposé en quatre pics qui ont des valeurs d'énergie de 284.1, 285.0, 286.1 et 288.3 eV attribuées respectivement aux bandes  $sp^2$  (C-C),  $sp^3$  (C-C et C-H), C-O et C=O avec un rapport de Zn/C=0,08. Après un recuit à 200°C pendant 12h le rapport Zn/C augmente pour atteindre une valeur de 0,16. Cette augmentation peut être due à la disparition des groupements fonctionnels carbonés contenant de l'oxygène. Les valeurs du rapport Zn/C sont inférieures à celles trouvées par l'analyse EDX car l'analyse XPS est très sensible à la présence de carbone [9]. Le spectre de la bande  $C_{1s}$  de ZnO/CQDs 200°C illustré sur la figure IV.12B est décomposé en trois pics qui ont des valeurs d'énergie de 284, 285, 288 eV correspondent respectivement aux bandes  $sp^2$ (C-C),  $sp^3$ (C-C et C-H) et (C=O). Le pic assigné à la bande (C-O) dans l'échantillon ZnO/CQDs 80°C a disparu lorsque la température de recuit est de 200°C, ce qui entraîne l'augmentation du rapport Zn/C. En outre aucun pic correspondant à la liaison (Zn-C) n'est apparu dans les spectres de  $C_{1s}$  et de  $Zn_{2p}$  (Figure IV.12 et IV.13) ce qui suggère que les CQDs n'existent pas comme dopant dans la structure de nanocomposite.

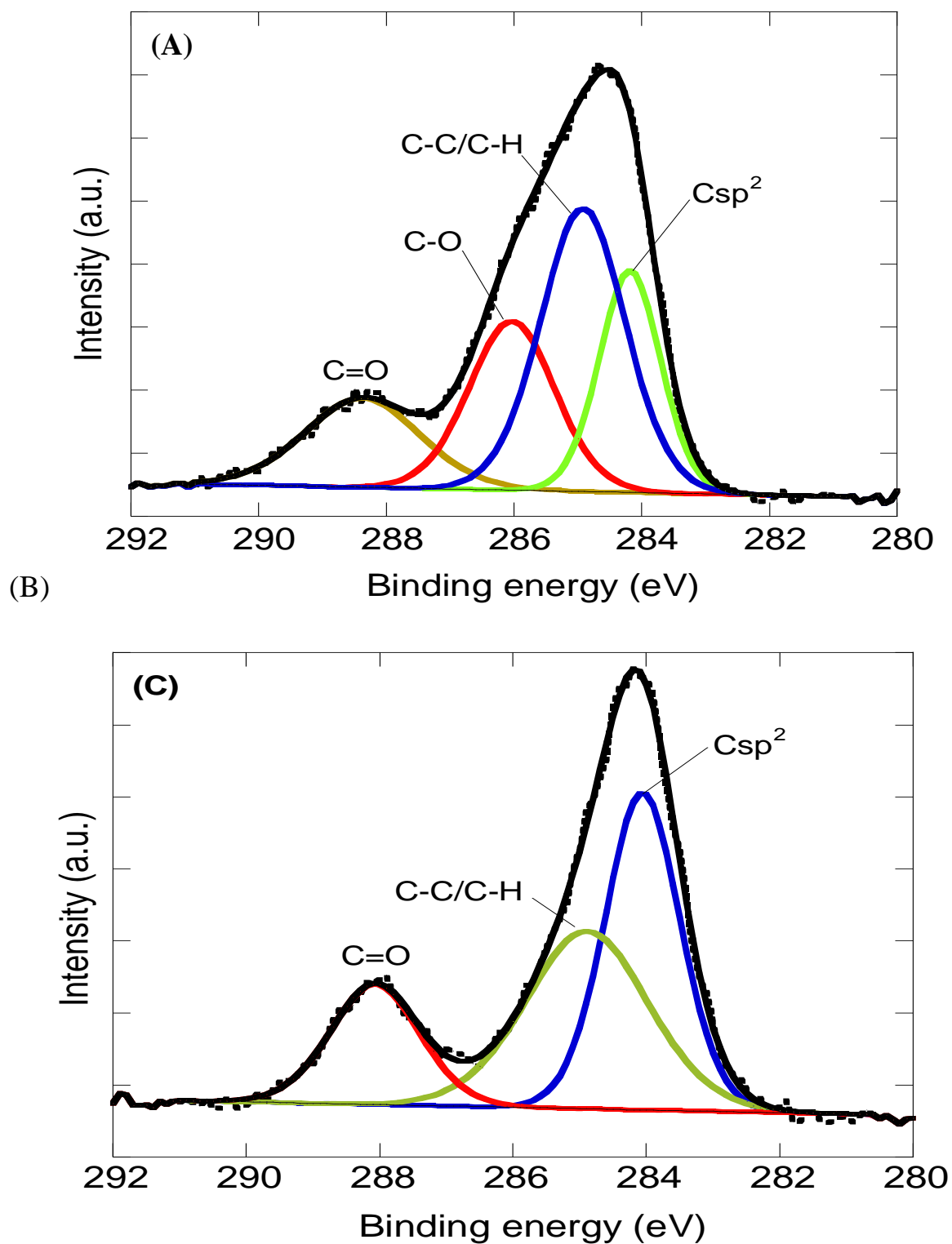
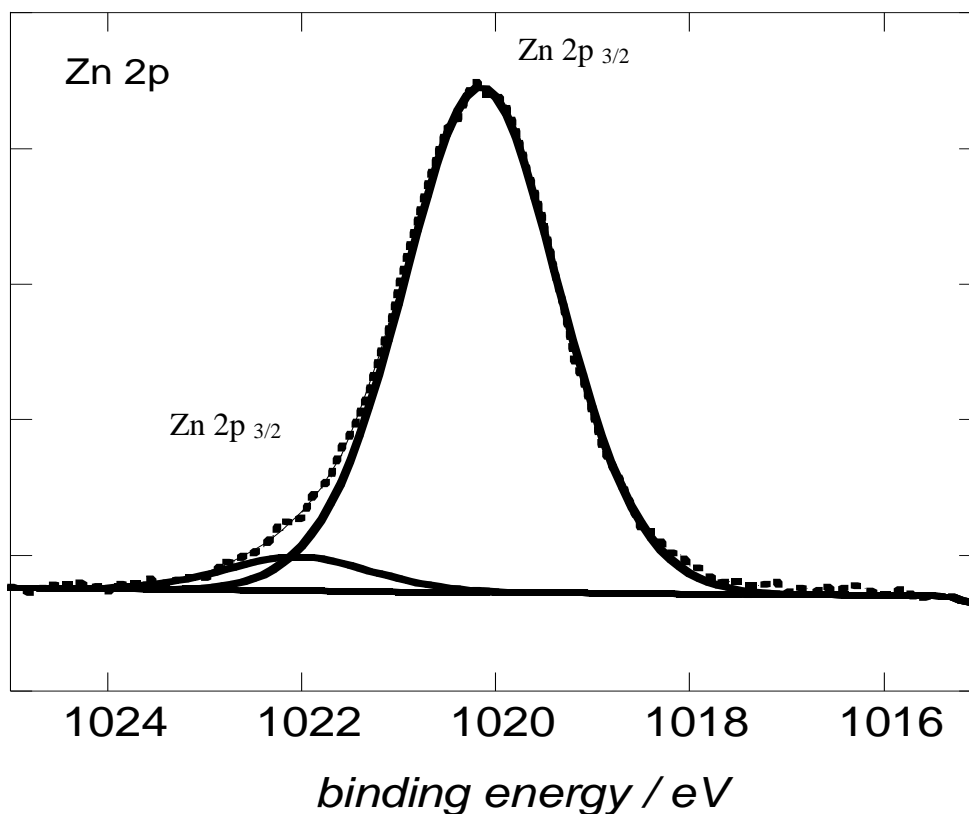


Figure IV.12 : Spectres XPS à haute résolution des bandes C<sub>1s</sub> de ZnO/CQDs séché à 80°C

(A) et à 200°C (B)



**Figure IV.13 :** Spectre XPS à haute résolution de la bande  $Zn_{2p}$  de ZnO/CQDs séché à  $200^{\circ}C$ .

La figure IV.14 montre les spectres XPS à haute résolution de la bande  $O_{1s}$  des échantillons ZnO/CQDs séchés à  $80^{\circ}C$  et à  $200^{\circ}C$ . Le spectre de nanocomposite ZnO/CQDs séchés à  $80^{\circ}C$  est décomposé en trois pics de valeur d'énergie de 528.3 et 530.2 et 532 eV correspondent respectivement aux bandes Zn-O, C=O et (C-OH/C-O-C) (Figure IV.14A). Le spectre XPS de  $O_{1s}$  de l'échantillon séché à  $200^{\circ}C$  pendant 12h présente des bandes similaires avec un léger déplacement (Figure IV.14B). Ces observations confirment que le nanocomposite ZnO/CQDs contient les groupements hydroxyle, carboxyle/et carbonyle provenant des CQDs

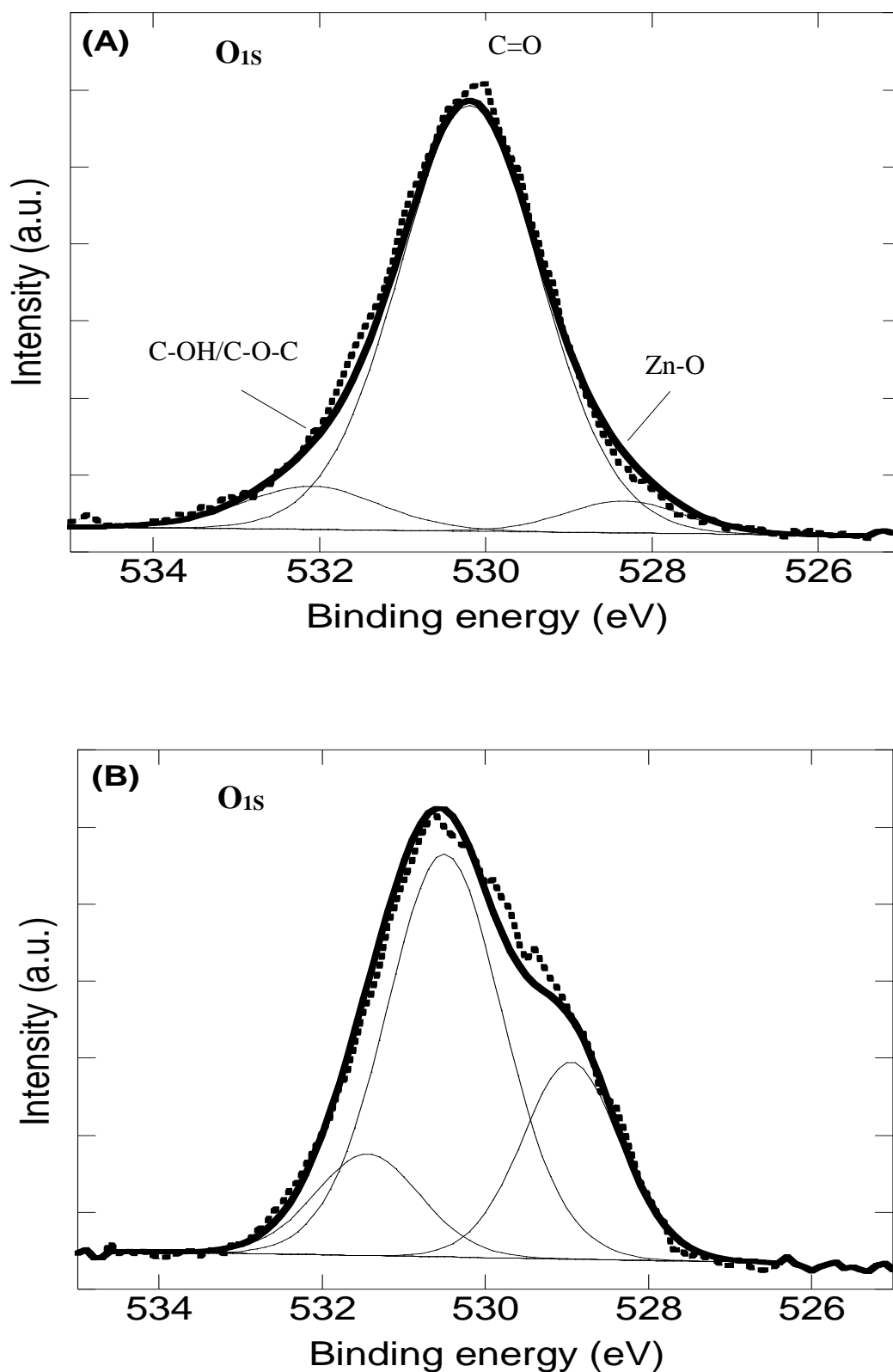
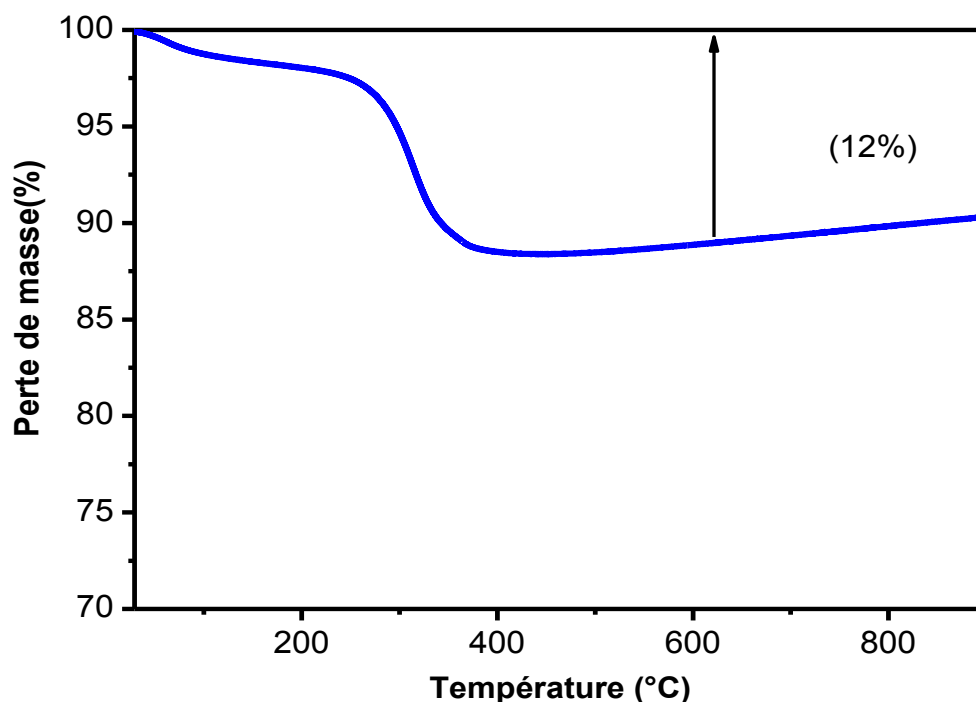


Figure IV.14 : Spectres XPS à haute résolution des bandes  $O_{1s}$  de ZnO/CQDs séché à 80°C et à 200°C (B)

#### IV.2.4.6 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La figure IV.15 montre le thermogramme de nanocomposite ZnO/CQDs séché à 200°C. Ce dernier montre tout d'abord une légère perte de masse de 1,4% à 100°C qui correspond à la perte des groupements oxygénés accompagnée d'une perte de molécules d'eau adsorbées. Une autre perte de masse de 10 % est observée entre 250 et 400°C qui correspond à la perte des groupements carbonés. Ce résultat confirme la présence de carbone dans le nanocomposite



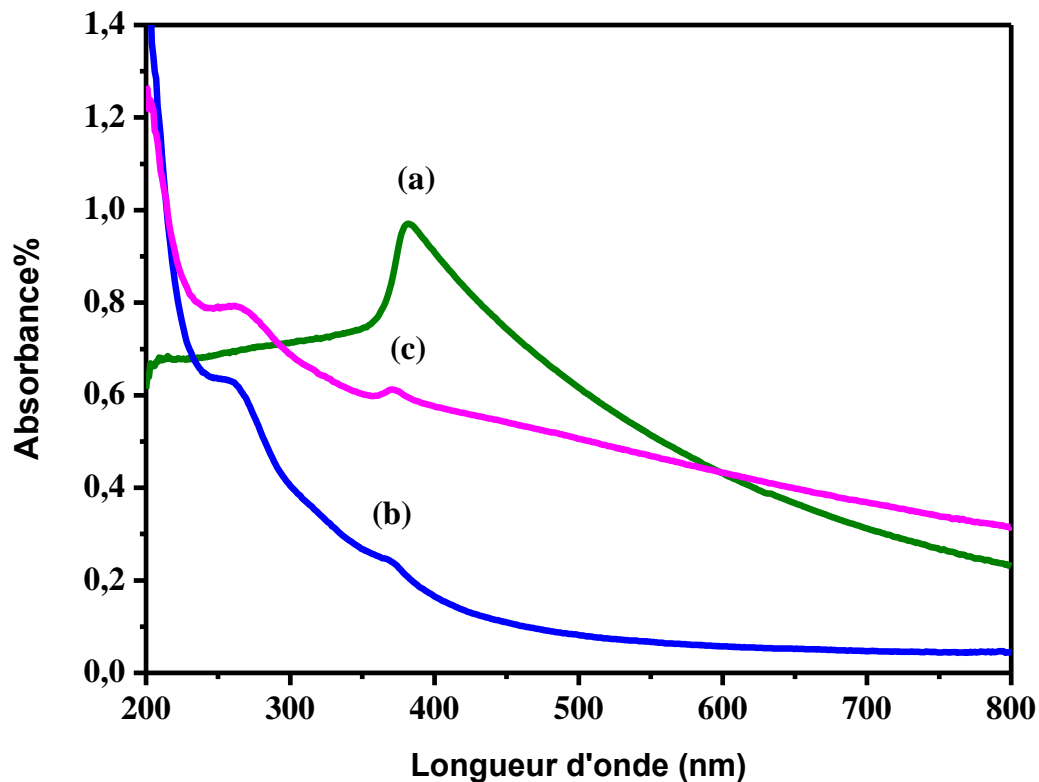
*Figure IV.15 : Diagramme ATG de nanocomposite ZnO/CQDs séché à 200°C*

#### IV.2.4.7 Spectroscopie UV-Visible

On représente sur la figure IV.16 les différents spectres UV-Visible obtenus dans une gamme de longueur d'onde allant de 400 à 800 nm.

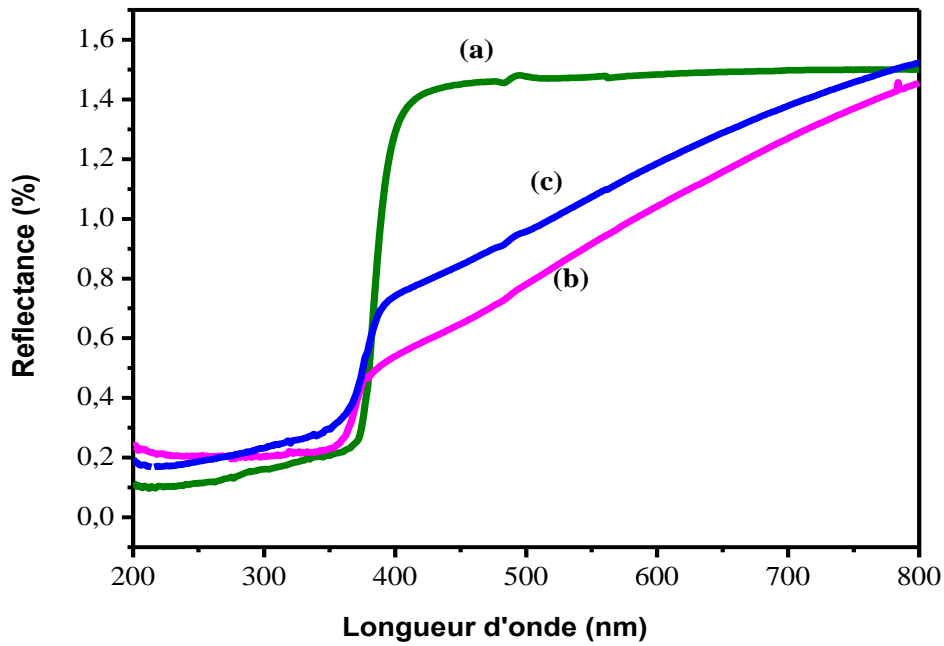
Dans le spectre UV-Vis des nanoparticules de ZnO pur (Figure IV.16a), une absorption est observée à 380 nm. Cette absorption est une caractéristique fondamentale de cet oxyde qui correspond à l'énergie du gap de ZnO dans le cas des transitions électroniques de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). L'échantillon ZnO/CQDs séché à 80°C est caractérisé par une bande d'absorption à 259 nm qui est due à la transition

électronique  $\pi$ - $\pi^*$  des CQDs et une autre bande d'absorption de ZnO à 368 nm qui correspond à la transition électronique de (BV) vers la (BC) (Figure IV.15b). Après le recuit à 200°C, un spectre similaire est observé avec une absorption élevée dans le domaine du visible (Figure IV.16c). L'absorption dans le domaine du visible est due à la présence de défauts dans la bande de conduction [30].

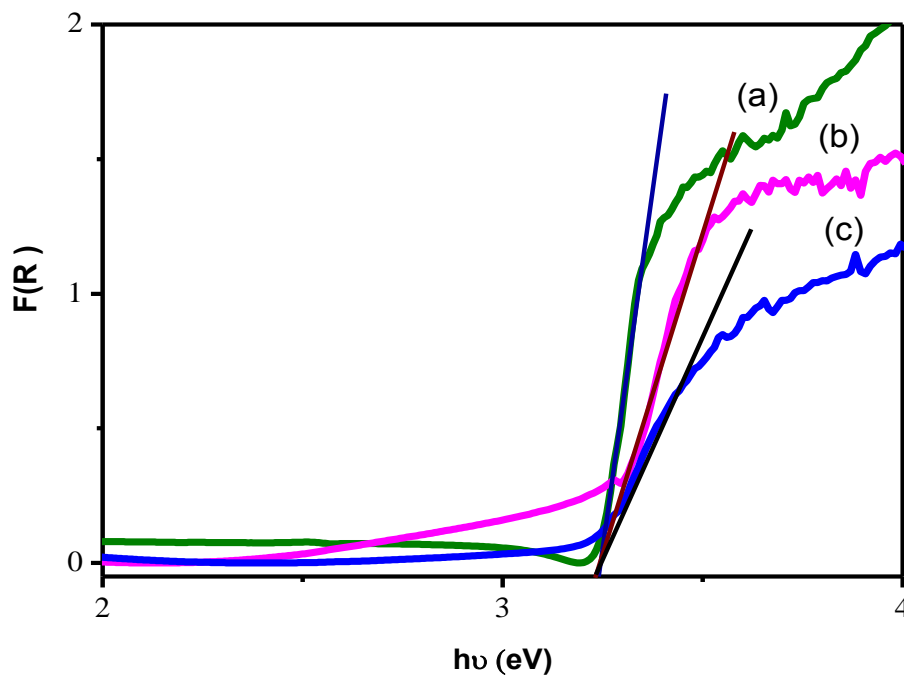


**Figure IV.16 :** Spectres d'absorption UV- Visible de ZnO pur (a), ZnO/CQDs séché à 80°C (b) et à 200°C (c)

L'énergie du gap des différentes nanoparticules est déterminée à partir des spectres de réflectance. La figure IV.17 montre les spectres de réflectance de ZnO pur, ZnO/CQDs séchés à 80°C et ZnO/CQD séché à 200°C. La conversion des données de réflectance en absorbance est donnée par l'équation II. 15 [31].



*Figure IV.17 : Spectres de réflectance de ZnO pur (a), ZnO/CQDs séché à 80°C (b) et ZnO/CQDs à 200°C (c).*



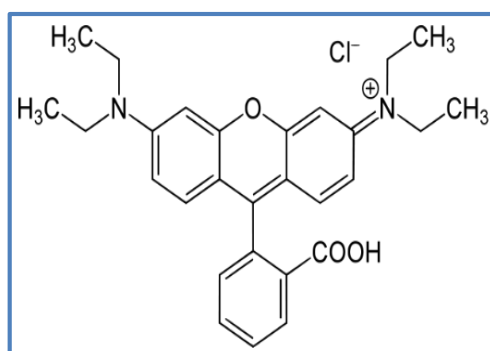
*Figure IV.18 : Le tracé de  $F(R)$  en fonction de  $h\nu$  de : ZnO pur (a), ZnO/CQDs séché à 80°C (b) et ZnO/CQDs à 200°C (c)*

Le tracé de  $F(R)$  en fonction de  $(h\nu)$  est représenté par la figure IV.18. Les valeurs de l'énergie de gap obtenus pour le ZnO pur, ZnO/CQDs 80°C et ZnO/CQDs 200°C sont respectivement 3.23, 3.23 et 3.22 eV. On remarque que l'énergie de gap reste invariable après l'hybridation avec les CQDs, ce qui suggère la non formation de dyade entre CQDs et le ZnO.

### IV.3 Application en photocatalyse

#### IV.3.1 Dégradation photocatalytique de la Rhodamine B

L'activité photocatalytique de nanocomposite ZnO/CQDs et de ZnO pur vis-à-vis des molécules organiques a été évaluée en utilisant la Rhodamine B (RhB) comme modèle polluant sous la lumière visible. La rhodamine constitue une famille de composés organiques hétérocycliques fluorescents. Elle est soluble dans l'eau, le méthanol et l'éthanol. La longueur d'onde maximale d'absorption de cette molécule est 554 nm [32-34]. Sa structure est donnée dans la figure ci-dessous

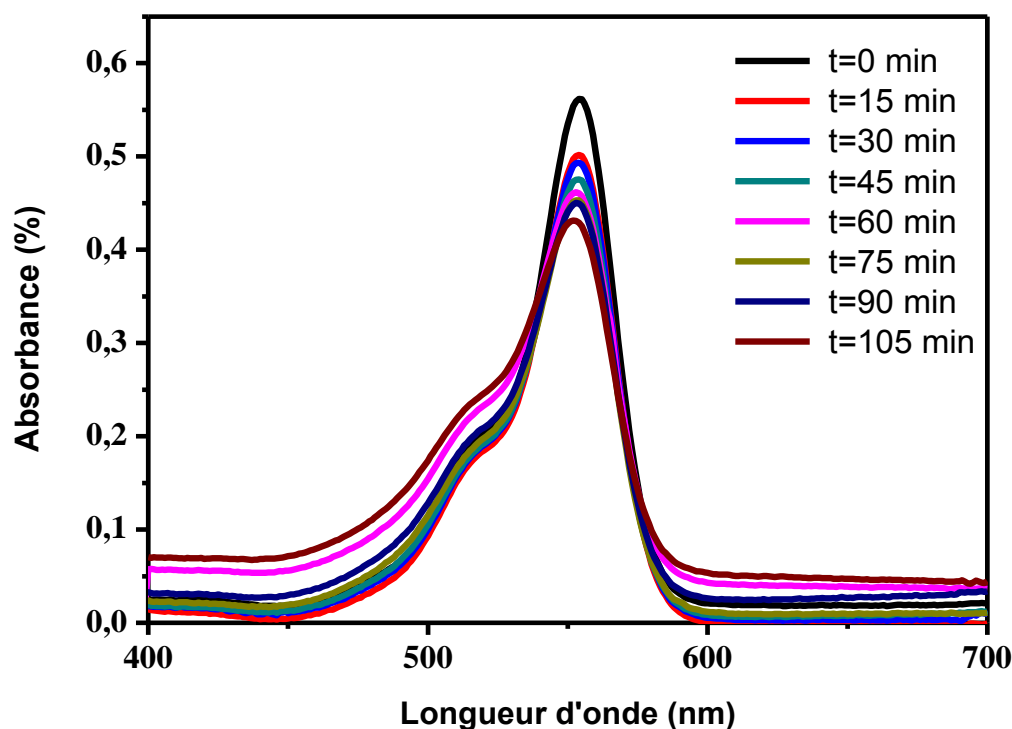


*Figure VI.19 : Formule chimique de la rhodamine B (RhB)*

La réaction de la photodégradation a été effectuée dans des cuves en quartz de longueur optique de 1cm sous la lumière visible. La source de la lumière est une lampe en Xénon ( $\lambda > 420$  nm). Expérimentalement, une masse de 1,5 mg de catalyseur est dispersée dans 2 ml d'une solution de la RhB d'une concentration initiale de  $(5 \cdot 10^{-6} \text{ M})$ .

Avant l'irradiation, la suspension est agitée pendant 30 min pour atteindre l'équilibre adsorption-désorptions entre la RhB et le catalyseur. La cinétique de dégradation photocatalytique de la RhB sous irradiation visible a été étudiée en utilisant la spectrophotométrie UV-visible. Cette analyse nous permet de suivre la diminution de

l'intensité du pic d'absorption de la rhodamine B ( $\lambda = 554\text{nm}$ ) en fonction du temps d'irradiation. L'évolution des spectres d'absorption UV-Vis de la rhodamine B en fonction du temps d'irradiation avec la lumière visible ( $\lambda > 420\text{ nm}$ ) en absence de catalyseur est représentée sur la figure IV.20. On remarque que l'intensité de pic d'absorption caractéristique de la Rhodamine B (554 nm) diminue légèrement avec le temps d'irradiation, ce qui indique que la lumière visible seule ne dégrade pas cette molécule. Il s'agit de la photolyse qui a une cinétique très lente.

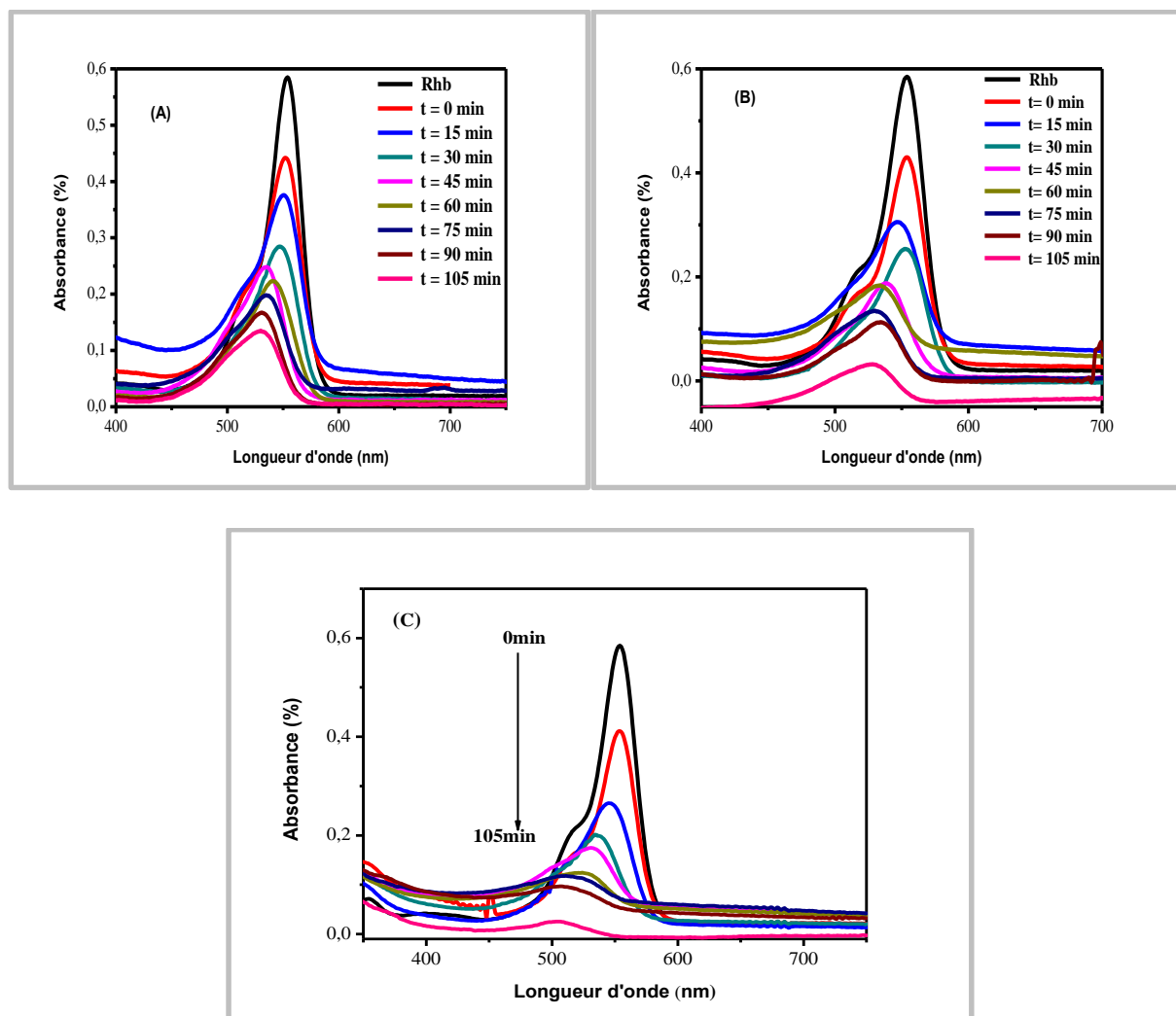


*Figure IV.20 : Evolution des spectres d'absorption UV-Vis de la rhodamine B en fonction du temps d'irradiation avec la lumière visible ( $\lambda > 420\text{ nm}$ ) en absence d'un catalyseur*

La même expérience a été refaite en présence d'un catalyseur. La diminution de l'absorbance de la RhB en fonction du temps d'exposition à la lumière visible en présence de différents catalyseurs ZnO, ZnO/CQDs séché à  $80^\circ\text{C}$  et ZnO/CQDs Séché à  $200^\circ\text{C}$  est donnée sur la figure IV.21.

L'intensité du pic d'absorption caractéristique de la Rhodamine B (554 nm) diminue graduellement avec l'augmentation de temps d'irradiation. On remarque aussi que la

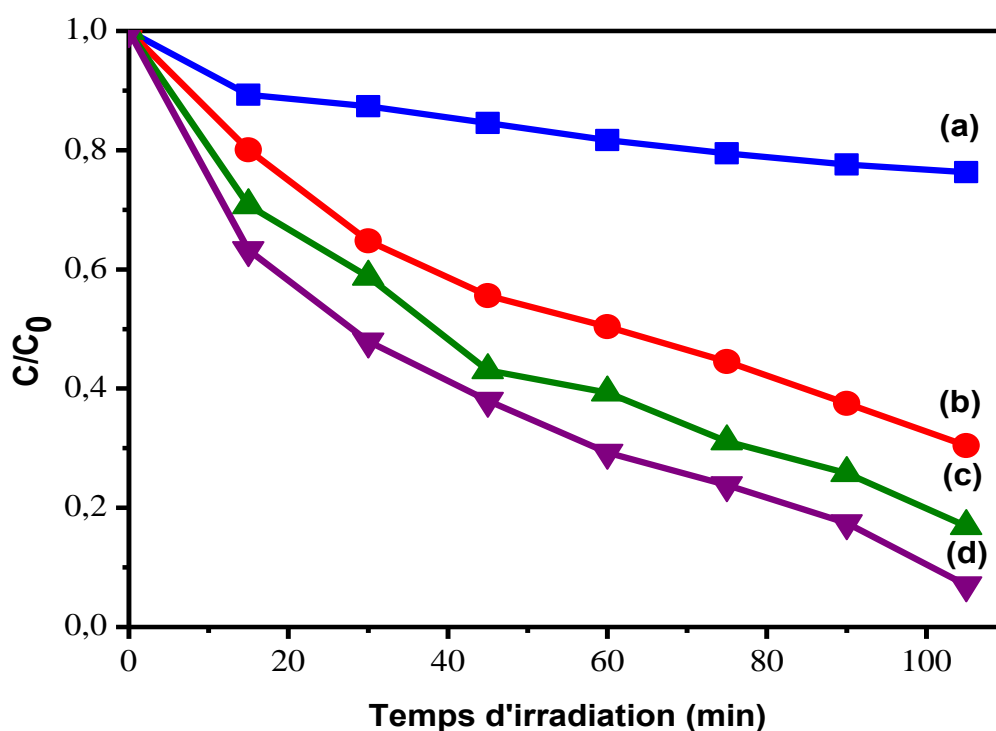
diminution de l'intensité du pic est accompagnée par un bleu shift due à la dééthylation progressive de la Rhodamine ; les groupes éthyles de la Rhodamine B sont dééthylés un par un. La dééthylation est plus claire dans le cas de ZnO/CQDs 200°C (Figure IV.21C) : les pics à 539 nm, 522 nm, 510 nm correspondent respectivement à N, N, N<sup>-</sup> tri éthyle Rhodamine, N-N<sup>-</sup> diéthyle Rhodamine, et N- éthyle Rhodamine. Le produit de la dééthylation complète de la Rhodamine présente une bande d'absorption caractéristique à 498 nm [33].



**Figure IV.21 :** Evolution des spectres d'absorption UV-Vis de la rhodamine B en fonction du temps d'irradiation avec la lumière visible ( $\lambda > 420$  nm) en présence de 1,5 mg de ZnO pur (A), 1,5 mg ZnO/CQDs séché à 80°C (B) et 1,5 mg ZnO/CQDs séché à 200°C (C).

La figure IV.22 montre la variation du rapport  $C/C_0$  qui représente le taux de la RhB non dégradée à un temps  $t$  sous irradiation visible ( $C_0$  représente la concentration initial et  $C$  la concentration après irradiation). La dégradation de la RhB est faible en absence de catalyseur,

uniquement 23% de la rhodamine est dégradée après 105 min d'irradiation. On peut déduire que la dégradation des colorants résulte principalement de la réaction photocatalytique en présence d'un catalyseur. En utilisant les nanoparticules de ZnO pur, le pourcentage de dégradation atteint 70%. Le pourcentage de dégradation de la RhB est de 83% pour le ZnO/CQDs séché à 80°C. Le ZnO/CQDs séché à 200°C présente une meilleure activité photocatalytique que les autres catalyseurs avec un taux de dégradation de 94 % après 105 min d'irradiation.



**Figure IV.22 :** Dégradation de la rhodamine B en fonction du temps d'irradiation de la lumière visible ( $\lambda > 425 \text{ nm}$ ), en absence d'un photocatalyseur (a), en présence de ZnO pur (b), ZnO/CQDs séché à 80°C (c) et ZnO/CQDs séché à 200°C (d).

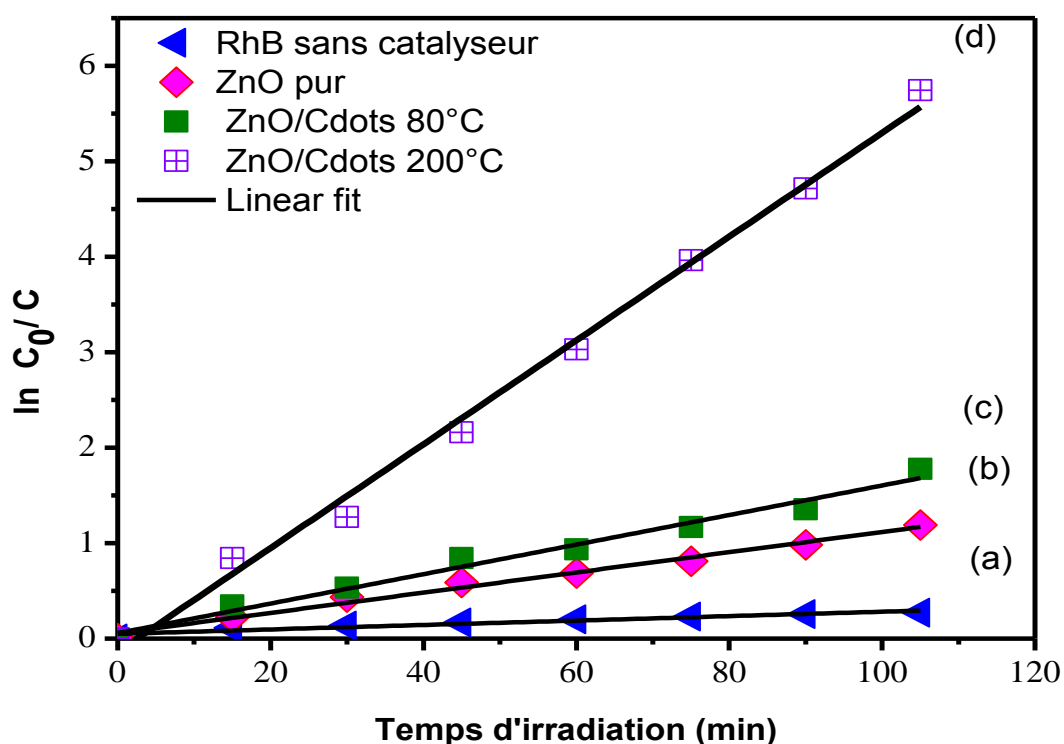
L'oxyde de zinc est connu pour son activité catalytique sous la lumière UV. Cependant la courbe UV- Visible montre que le ZnO et le ZnO/CQDs absorbent dans le domaine du visible (Figure IV.22). Ce résultat explique l'activité catalytique de ZnO et de nanocomposite ZnO/CQDs sous la lumière visible ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ).

On remarque aussi que l'introduction des CQDs améliore significativement l'activité photocatalytique de ZnO. Ceci peut être expliqué par une meilleure séparation des paires

électrons-trous (réduction de la recombinaison) et la diminution de temps de transfert interfacial en présence des CQDs. Il est noté aussi qu'une forte capacité d'adsorption des CQDs améliore la dégradation de la RhB.

### IV.3.2 Cinétique de dégradation

Dans le cas des solutions diluées en polluant ( $C_0 < 10^{-3}$  mol/L), comme le cas de notre étude ( $C_0 = 5.10^{-6}$  mol/L), la réaction est du premier ordre [33,34]. La concentration de la RhB est liée au temps (t) d'irradiation selon la relation :  $\ln(C_0/C) = k_{app}t$



**Figure IV.23 :** Cinétique de dégradation de la rhodamine en fonction du temps d'irradiation visible ( $\lambda > 420$  nm): irradiation de la RhB en absence d'un photocatalyseur (a) et en présence de: ZnO pur (b), ZnO/CQDs séché à 80°C (c) et ZnO/CQDs séché à 200°C.

La constante de vitesse  $K_{app}$  est calculée par le tracé de  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps (Figure. IV.23). Le tableau IV.2 reporte les constantes de vitesse obtenues et les valeurs des coefficients de corrélation correspondants. Ces résultats montrent que le nanocomposite ZnO/CQDs séché à 200°C donne la meilleure vitesse de dégradation avec une constante de vitesse  $K_{app} = (0,02 \text{ min}^{-1})$ .

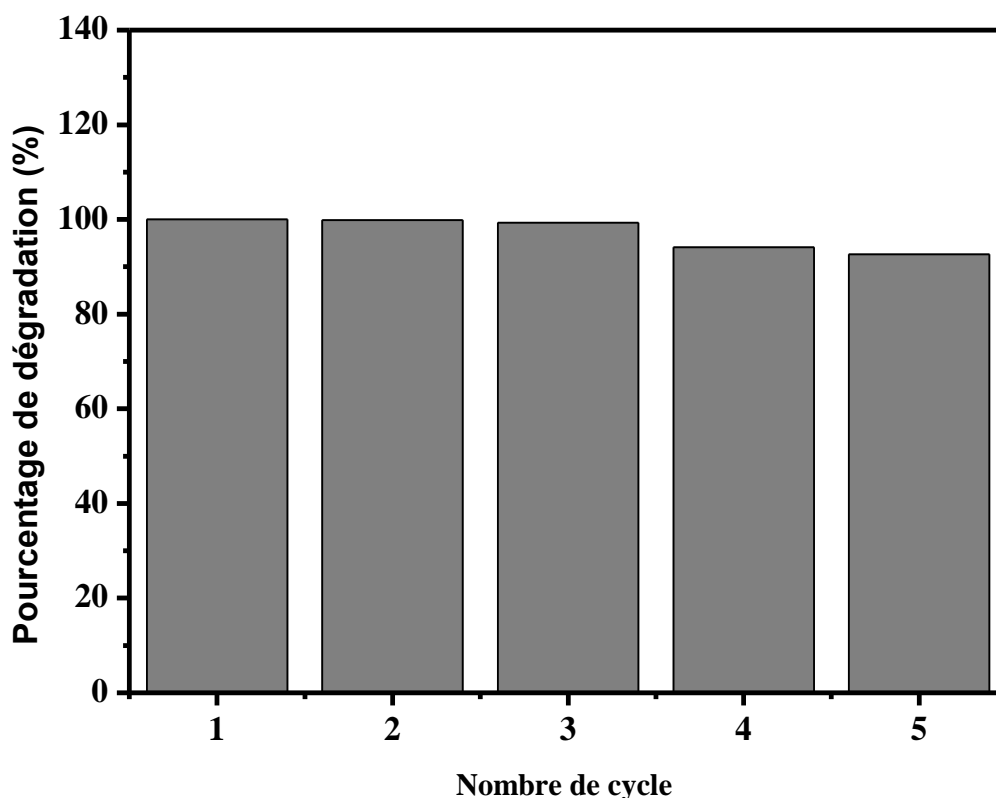
**Tableau IV.2 :** Constantes de vitesse pour la dégradation de la RhB en absence du catalyseur et en présence de catalyseur

<b>Photocatalyseur</b>	<b>k (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
RhB sans catalyseur	0.003	0.995
ZnO pur	0.011	0.986
ZnO/CQDs 80°C	0.016	0.981
ZnO/CQDs 200°C	0.020	0.993

### IV.3.3 Régénération de catalyseur

La régénération de catalyseur est un point important dans la catalyse hétérogène. Pour réduire significativement le coût des traitements des effluents, la réutilisation du catalyseur dans les processus photocatalytiques est indispensable.

Pour évaluer la stabilité du catalyseur, le nanocomposite ZnO/CQDs 200°C a été utilisé pour plusieurs cycles de dégradations. Une masse de 1,5 mg de ZnO/CQDs est dispersée dans 2ml d'une solution de la RhB. Le mélange est irradié avec la lumière visible pendant 105 min. le catalyseur est récupéré par centrifugation (premier cycle de dégradation). La même procédure a été effectuée pour les autres cycles. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.24. Ces résultats montrent que l'activité de catalyseur est légèrement diminuée et le pourcentage de dégradation atteint 88% après le cinquième cycle.



*Figure IV.24 : Recyclage de catalyseur ZnO/CQDs séché à 200°C*

#### IV.3.4 Effet des CQDs et les mécanismes possibles de la photodégradation

La dégradation photocatalytique des molécules organiques par des catalyseurs de type semi-conducteur sous la lumière visible comporte deux mécanismes :

Le premier est basé sur l'excitation d'un semiconducteur par une énergie ( $h\nu$ ) supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) avec la production des paires électrons/trous selon la réaction suivante :



Le deuxième est basé sur l'excitation de colorant (Rhodamine B), qui joue le rôle d'un sensibilisant de la lumière visible. Les électrons se déplacent du colorant vers la bande de conduction de semi-conducteur et le colorant se transforme ainsi à un colorant cationique radicalaire suivi par sa dégradation.

La présence des CQDs dans les matériaux composites à base de semi-conducteur a un effet positif sur l'activité photo-catalytique de ZnO sous la lumière visible [21,22]. Dans les structures hybrides semi-conducteur/CQDs, les matériaux de carbone peuvent soit :

- a) Jouer le rôle d'un réservoir d'électron : les CQDs piègent les électrons photo-générés par le semi-conducteur excité avec une lumière visible et réduit ainsi la recombinaison électrons/trous dans le nano-composite [11,12, 21]. Les radicaux ( $O_2^{\cdot-}$ ) sont formés à partir de la combinaison des électrons et l'oxygène adsorbé à la surface des CQDs.
- b) Jouer le rôle d'un colorant organique : Les CQDs absorbent une lumière visible et émis une lumière (UV) via la propriété up conversion. Les faibles longueurs d'onde (< 380 nm) excitent le ZnO et produit des paires électrons/trous. Ces paires réagissent avec les couples Ox/Red (Généralement  $O_2/H_2O$ ) pour produire les radicaux actifs ( $\cdot O_2^-$ ,  $OH^\cdot$ ), qui provoque la dégradation des molécules organiques [11,12,21].

Durant le processus de dégradation des molécules organiques, les interactions entre le système conjugué des CQDs et ces molécules améliorent l'adsorption de ces dernières sur la surface des nanocomposites, ce qui favorise leurs dégradations [24].

Dans notre étude, la bonne activité catalytique de nanocomposite ZnO/CQDs sous la lumière visible peut être expliquée comme suit :

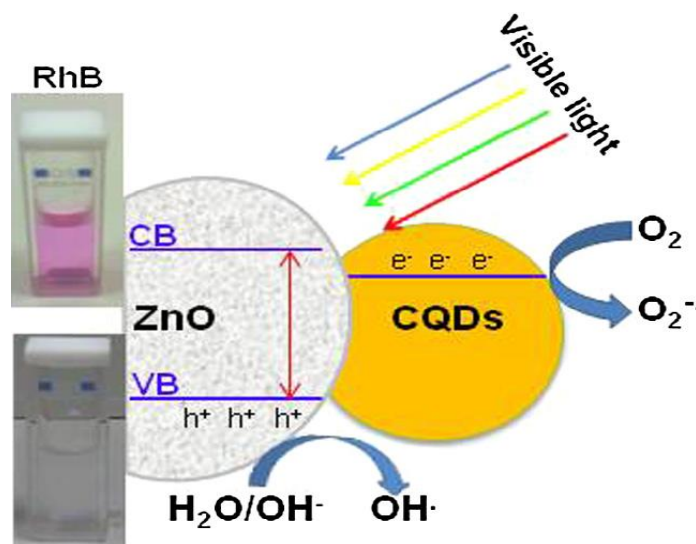
Le nanocomposite ZnO/CQDs présente une absorption élevée dans le visible. Lorsque le nanocomposite ZnO/CQDs est irradié avec la lumière visible, les nanoparticules de ZnO absorbent le rayonnement avec la formation des paires électrons/trous. Les trous photogénérés dans la bande de valence réagissent avec les groupes hydroxyles de surface ou avec les molécules d'eau adsorbées pour produire des radicaux hydroxyles ( $OH^\cdot$ ) selon la réaction suivante :



Les électrons photogénérés sont piégés par les CQDs qui réagissent avec l'oxygène pour produire les radicaux ( $O_2^{\cdot-}$ ) selon la réaction suivante :



Le schéma du processus de dégradation de la RhB par le nanocomposite ZnO/CQDs est représenté sur la figure IV.25.



*Figure IV.25 : Schéma du processus de dégradation de la RhB par le nanocomposite ZnO/CQDs.*

### IV.3.5 Détection des radicaux hydroxyles

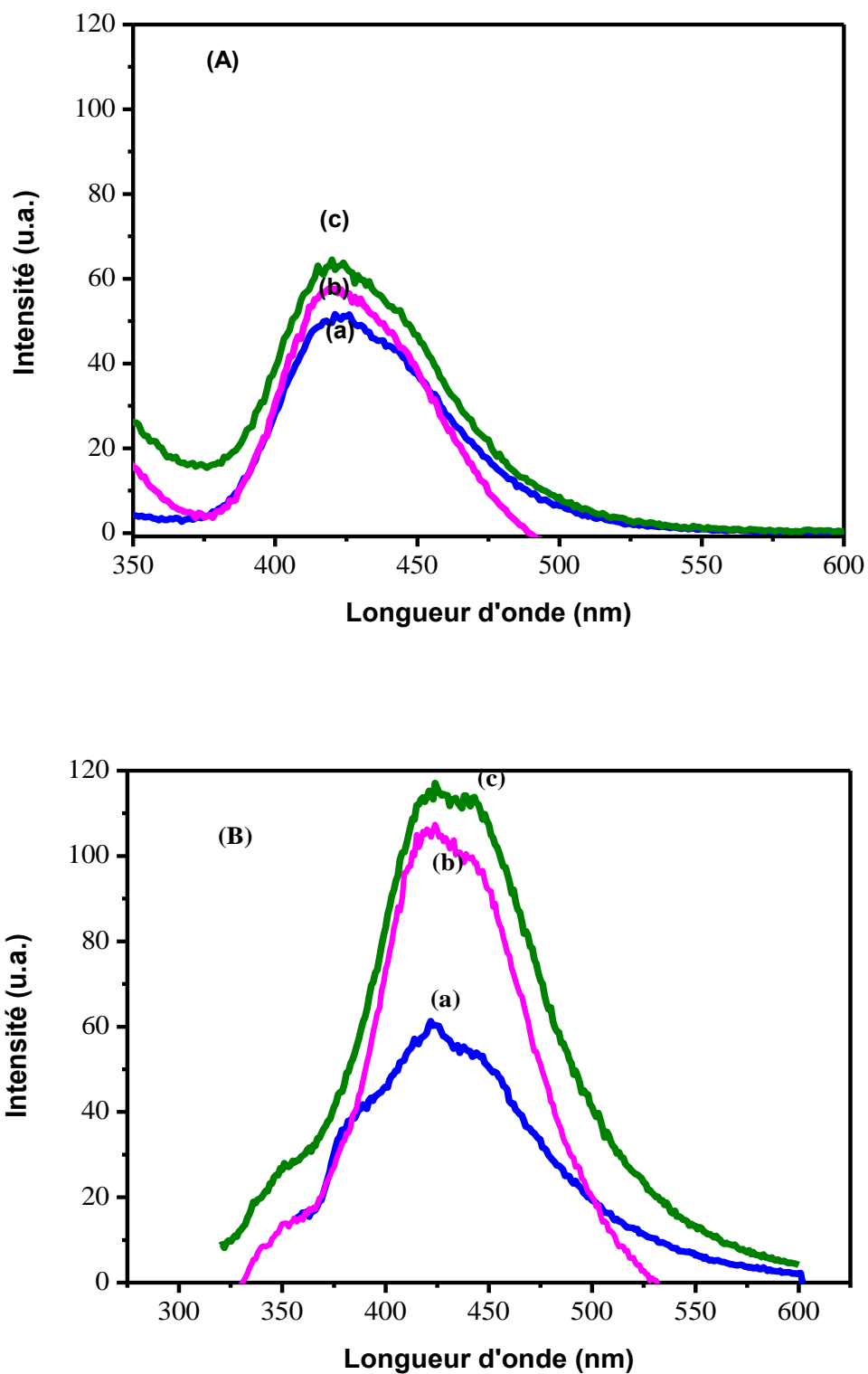
Les radicaux hydroxyles ( $OH^{\cdot}$ ) sont très réactifs, ils présentent les précurseurs de la dégradation de toutes les molécules organiques.

Pour détecter ces espèces actives dans le processus photocatalytique, nous avons effectué des mesures de fluorescence en utilisant la molécule d'acide téréphtalique [35,36]. L'acide téréphtalique réagit avec le groupement hydroxyle ( $OH^{\cdot}$ ) formé à l'interface catalyseur/eau irradié par la lumière visible pour produire une molécule très fluorescente, l'acide 2-hydroxytéréphtalique. L'intensité de la fluorescence est maximale à une longueur d'onde ( $\lambda_{max} = 425 \text{ nm}$ ). Généralement l'intensité de la fluorescence de la molécule (Acide 2-hydroxytéréphtalique) est proportionnelle à la quantité des radicaux hydroxyles ( $\cdot OH$ ) produite durant le processus photocatalytique.

Expérimentalement, dans 2 ml d'une solution contenant l'acide téréphtalique et NaOH de concentration respectivement  $5 \cdot 10^{-4}$  et  $2 \cdot 10^{-3}$  M, on ajoute 1,5 mg de ZnO ou ZnO/CQDs à  $200^{\circ}\text{C}$ . Le mélange est irradié avec la lumière visible ( $\lambda > 420$ ) pendant différents temps (0,

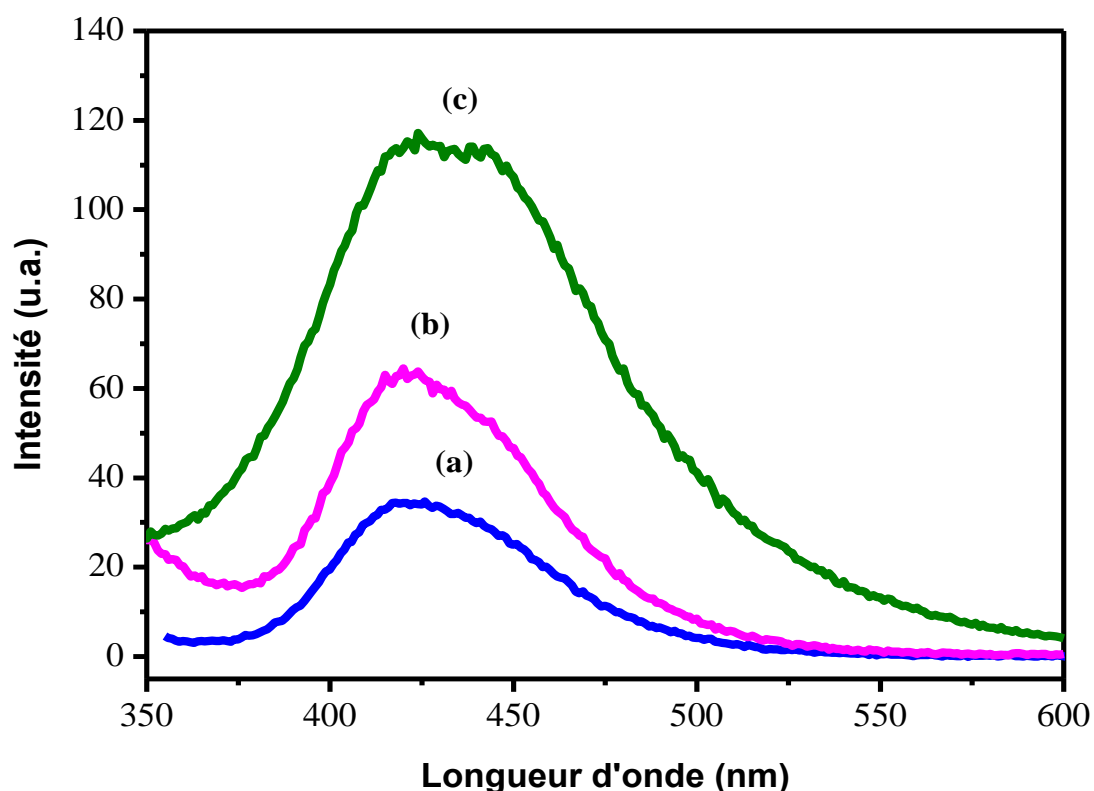
15, 30 min). Le spectre de fluorescence de l'acide 2-hydroxytéréphtalique produit est mesuré par le spectrophotomètre de type Cary Eclipse à une longueur d'onde d'excitation ( $\lambda_{exc} = 315$  nm). Les résultats obtenus sont regroupés dans les figures IV.26 et IV.27.

La figure IV.26 représente le spectre de fluorescence de 2 ml d'une solution d'acide téréphtalique et NaOH en présence de ZnO pur (Figure IV.26A) et en présence de nanocomposite ZnO/CQDs 200°C (Figure IV.26B) pour différents temps d'irradiation. On remarque que l'intensité du pic correspondant à la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{max} = 425$  nm) augmente avec le temps d'irradiation. Ce résultat indique que la quantité des radicaux hydroxyles générés lors du processus photocatalytique augmente avec le temps.



**Figure IV.26:** Spectres de fluorescence de 2 ml d'une solution d'acide téréphtalique et NaOH en présence de ZnO pur (A) et ZnO/CQDs à 200°C (B) obtenus pour différents temps d'irradiation:  $t = 0$  min (a),  $t = 15$  min (b),  $t = 30$  min (c).  $\lambda_{exc} = 315$  nm

La figure IV.27 représente le spectre de fluorescence de 2ml d'une solution d'acide téréphtalique et NaOH en absence et en présence du catalyseur ZnO pur et ZnO/CQDs 200°C pour le même temps d'irradiation ( $t=30$  min). On remarque qu'en absence du catalyseur, l'intensité du pic à 425 nm est faible, ce qui indique que la lumière visible n'est pas suffisante pour la formation des radicaux hydroxyles. Après l'ajout de 1,5mg de ZnO une augmentation significative de l'intensité du pic à 425nm est observée indiquant la génération des radicaux ( $\text{OH}^\bullet$ ) à l'interface  $\text{H}_2\text{O}/\text{ZnO}$ .



**Figure IV.27:** Spectres de fluorescence de 2 ml du mélange d'acide téréphtalique et NaOH en absence d'un photocatalyseur (a), en présence de ZnO pur (b) et ZnO/CQDs séché à 200°C (c) pour un temps d'irradiation de 30 min. la longueur d'excitation  $\lambda_{exc} = 315\text{nm}$ .

On remarque aussi que la quantité des radicaux ( $\text{OH}^\bullet$ ) photogénérés en présence de ZnO/CQDs séché à 200°C est beaucoup plus élevée que celle générée en présence de ZnO pur pendant la même durée d'irradiation. Cette augmentation est due à la faible recombinaison électrons/trous dans le cas de ZnO/CQDs. Plus la recombinaison des paires électrons/trous est

réduite plus la concentration des radicaux qui activent la réaction photocatalytique est importante [11].

Ces résultats sont en accord avec les résultats de la dégradation de la rhodamine sous irradiation visible, puisque le nanocomposite ZnO/CQDs 200°C présente une activité photocatalytique la plus importante.

#### IV.4 Conclusion

Dans cette partie nous avons développé une simple méthode de synthèse pour la préparation de matériau composite ZnO/CQDs. Cette méthode est basée sur le principe de la méthode dite «chimie verte».

La formation de matériau hybride ZnO/CQDs a été confirmée par les différentes techniques de caractérisations : IR, DRX, XPS, EDX, MEB, MET et ATG. Les propriétés optiques des poudres sont étudiées par la spectroscopie UV-Visible.

L'activité photocatalytique de matériau hybride a été testée par la dégradation de la Rhodamine B. les résultats obtenus montre que l'activité photocatalytique de ZnO est amélioré par l'ajout des CQDs.

#### Bibliographie

- [1] S.N. Baker and G.A. Baker, *Angew. Chem. Int. Ed*, 49 (2010) 6726–6744.
- [2] H. Li, Z. Kang, Y. Liu and S.-T. Lee, *J. Mater. Chem*, 22 (2012) 24230–24253.
- [3] Y. Wang and A. Hu, *J. Mater. Chem, C* 2 (2014) 6921–6939.
- [4] J. Shen, Y. Zhu, X. Yang and C. Li, *Chem. Commun*, 48 (2012) 3686–3699.
- [5] H. Li, X. He, Z. Kang, H. Huang, Y. Liu, J. Liu, S. Lian, C.H.A. Tsang, X. Yang and S.-T. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed*, 49 (2010) 4430–4434.
- [6] Y.-Q. Zhang, D.-K. Ma, Y.-G. Zhang, W. Chen and S.-M. Huang, *Nano Energy*, 2 (2013) 545–552.
- [7] X. Zhang, F. Wang, H. Huang, H. Li, X. Han, Y. Liu and Z. Kang, *Nanoscale*, 5 (2013) 2274–2278.
- [8] Q. Wu, W. Li, Y. Wu, Z. Huang and S. Liu, *Appl. Surf. Sci*, 315 (2014) 66–72.
- [9] X. Yu, J. Liu, Y. Yu, S. Zuo and B. Li, *Carbon*, 68 (2014) 718–724.
- [10] J. Wang, M. Gao and G-W. Ho, *J. Mater. Chem, A*, 2 (2014) 5703–5709.
- [11] W. Wang, Y. Ni and Z. Xu, *J. Alloys .Compd*, 622 (2015) 303–308.
- [12] H. Zhang, H. Ming, S. Lian, H. Huang, H. Li, L. Zhang, Y. Liu, Z. Kang and S.-T. Lee, *Dalton Trans*, 40 (2011) 10822–10825.

- [13] B.Y. Yu and S-Y. Kwak, *J. Mater. Chem*, 22 (2012) 8345–8353.
- [14] H. Zhang, H. Huang, H. Ming, H. Li, L. Zhang, Y. Liu and Z. Kang, *J. Mater. Chem*, 22 (2012) 10501–10506.
- [15] H. Li, R. Liu, Y. Liu, H. Huang, H. Yu, H. Ming, S. Lian, S.-T. Lee and Z. Kang, *J. Mater. Chem*, 22 (2012) 17470–17475.
- [16] Y. Liu, Y-X Yu and W-D. Zhang, *J. Alloys Compd*, 569 (2013) 102– 110.
- [17] A. Kołodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, *A Review Materials*, 7 (2014) 2833–2881.
- [18] A.B. Djurisic, X. Chen, Y.H. Leung and A.M.C. Ng, *J. Mater. Chem*, 22 (2012) 6526–6535.
- [19] S. Girish Kumar and K.S.R. Koteswara Rao, *RSC Adv*, 5 (2015) 3306–3351.
- [20] J. Wang, Z.Chen, Y.Liu, C-H Shek, C.M. Lawrence, Wu. Joseph and K.L. Lai, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 128(2014)254 – 259.
- [21] H. Yu, H. Zhang, H. Huang, Y. Liu, H. Li, H. Ming and Z. Kang, *New J. Chem*, 36 (2012) 1031–1035.
- [22] X. Zhang, J. Pan, C. Zhu, Y. Sheng, Z. Yan, Y. Wang and B. Feng, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*, 26 (2015) 2861–2866.
- [23] X-Y. Zhang, J-K.Liu, J-D. Wang and X-H. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res*, 54 (2015) 1766–1772.
- [24] C. Han, M-Q.Yang, B. Weng and Y.-J. Xu, *Phys. Chem*,16 (2014) 16891–16903.
- [25] Y. Li, X. Zhong, A.E. Rider, S.A. Furmand and K. Ostrikov, *Green Chem*, 16 (2014) 2566–2570.
- [26] L.Wu, X.Cai, K. Nelson, W. Xing, J. Xia, R. Zhang, A-J. Stacy, M. Luderer, G.M. Lanza, L.V. Wang, B. Shen and D. Pan, *Nano Res*, 6 (2013) 312–325.
- [27] X. Qin, W. Lu, A-M. Asiri, A.O. Al-Youbi and X. Sun, *Catal. Sci. Technol*, 3 (2013) 1027–1035.
- [28] Y. Li, B-P. Zhang, J-X. Zhao, Z-H. Ge, X-K. Zhao and L. Zou, *Applied Surface Science*, 279 (2013) 367– 373.
- [29] L. Zhang, H. Cheng, R. Zong and Y. Zhu, *J. Phys. Chem, C* 113 (2009) 2368–2374.
- [30] A. Barras and S. Cordier and R. Boukherroub, *Appl. Catal. B: Environ*, 123–124 (2012) 1–8.
- [31] G. Kortum, Springer, New York, 1969.
- [32] A. Barras, M.R. Das, R.R. Devarapalli, M.V. Shelke, S. Cordier and R. Boukherroub, *Appl. Catal. B: Environ*,130–131 (2013) 270–276.

- [33] F. Barka-Bouaifel, B. Sieber, N. Bezzi, J. Benner, P. Roussel, L. Boussekey, S. Szunerits and R. Boukherroub, *J. Mater. Chem*, 21 (2011) 10982–10989.
- [34] M. Ben Ali, F. Barka-Bouaifel, H. Elhouichet, B. Sieber, A. Addad, L. Boussekey, M. Férid and R. Boukherroub, *J. Colloid Interface Sci*, 457(2015) 360–369
- [35] Q. Xiang, J. Yu and P.K. Wong, *J. Colloid Interface Sci*, 357 (2011) 163–167.
- [36] K. Ishibashi, A. Fujishima T. Watanabe and K. Hashimoto, *Electrochem. Commun*, 2 (2000) 207–210.

## ***Conclusion Générale***

## Conclusion générale

L'objectif de ce travail était la modification des propriétés des nanostructures de ZnO obtenues par la méthode hydrothermale sous forme de couche mince et de poudre.

Dans la première partie, nous avons étudié la modification des propriétés des films de ZnO par un dopage anionique avec l'iode.

Des films de ZnO non dopés et dopés avec l'iode ont été obtenus pour étudier l'effet de dopage sur les propriétés morphologiques, structurales et optiques de ces films.

La morphologie des films est significativement affectée par l'incorporation de l'iode. Les résultats DRX ont montré que les films non dopés et dopés ont une structure hexagonal wurtzite avec une orientation préférentielle selon l'axe c. Les propriétés optiques des films de ZnO non dopés et dopés avec l'iode ont été examinées. Les films obtenus étaient optiquement transparents ( $T > 70\%$ ) et leur énergie de gap varie en fonction de la concentration de l'iode.

Pour étudier les propriétés électriques de nos films nous avons réalisé des hétérojonctions de types p-Si/n-ZnO et p-Si/n-ZnO:I.

La caractéristique (I-V) des différentes hétérojonctions ont montré un comportement de rectification. La valeur de potentiel de seuil est égale à 0,8V pour l'hétérojonction n-ZnO/p-Si, cette valeur varie en fonction de la quantité d'iode dans les films pour atteindre une valeur maximale pour 5% d'iode. Nous avons constaté que le facteur d'idéalité était différent de la valeur unitaire et qui augmentait avec la concentration de l'iode. Cependant on a remarqué que la résistance série diminue lorsque la concentration de l'iode augmente pour atteindre une valeur de 170  $\Omega$  pour une concentration de 20%.

Les résultats de la réponse spectrale obtenus indiquent que les diodes p-Si/n-ZnO et p-Si/n-ZnO:I peuvent être utilisées comme un photodétecteur dans la gamme du visible et du proche infrarouge. On a constaté aussi que la diode p-Si/n-ZnO peut être utilisée comme un détecteur de gaz de CO<sub>2</sub>.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié la modification des propriétés des poudres de ZnO par l'hybridation avec les CQDs. Des poudres de ZnO pur et ZnO/CQDs ont été synthétisées et caractérisées dans le but d'étudier leurs propriétés photocatalytiques. Des tests de la photodégradation de la Rhodamine B sous la lumière visible ont été effectués.

La caractérisation structurale par DRX a montré que les nanoparticules de ZnO et ZnO/CQDs se cristallisent dans la structure hexagonale de type wurtzite, sans aucune autre phase secondaire et la direction préférentielle de croissance cristalline est orientée suivant le plan (101). L'analyse EDX de matériau hybride ZnO/CQDs a indiqué que ce matériau contient le carbone, l'oxygène et le zinc.

L'analyse XPS a confirmé cette composition et elle a indiqué que les CQDs n'existent pas comme dopant dans le nanocomposite. Cependant ces dernières sont dispersées dans les nanoparticules de ZnO, un résultat montré par la caractérisation (METHR). La caractérisation par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a confirmé l'interaction entre les Cdots et le ZnO pur.

Les résultats des tests photocatalytiques ont indiqué que le nanocomposite ZnO/CQDs séché à 200°C présente une meilleure activité photocatalytique que le ZnO pur. La présence des nanoparticules de carbone (CQDs) a amélioré la performance photocatalytique par l'augmentation de la capacité d'adsorption des molécules organiques et/ou une meilleure séparation des paires électrons/trous. Cependant la détection des radicaux hydroxyles par les mesures de fluorescence a suggéré que ces espèces jouent un rôle important dans le processus photocatalytique.

Au terme de cette thèse quelques perspectives sont envisageables en ce qui concerne les applications des nanostructures de ZnO obtenues :

L'effet de l'iode sur la sensibilité de la diode vis-à-vis du gaz de CO<sub>2</sub>.

L'effet de la quantité des CQDs sur les propriétés catalytiques de ZnO.

L'application du matériau hybride ZnO/CQDs pour la détection de gaz.

## ***Annexes***



## Annexe 1 : Extraction des paramètres des jonctions

### 1) Caractérisation courant tension de la jonction p-n

Le courant total à travers la jonction sous une polarisation  $V$  est donné dans le cadre de la théorie de la diffusion et de l'émission thermoïonique par l'expression (1), dans le cas où celui-ci est d'origine thermoïonique et tunnel :

$$I = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right] \quad (1)$$

Où

$n$  est le facteur d'idéalité de la diode,  $V$  est le potentiel de polarisation,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température en Kelvin,  $q$  est la charge élémentaire et  $I_s$  est le courant de saturation qui est donné par la relation :

$$I_s = A^* S T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_b}{k_B T}\right) \quad (2)$$

Où  $A^*$  est la constante de Richardson,  $S$  est la surface de contact,  $\phi_b$  est la barrière de potentiel

### 2) Extraction des paramètres de la jonction p-n

L'extraction des paramètres qui caractérisent la jonction (le courant de saturation ( $I_s$ ) et le facteur d'idéalité ( $n$ )) se fait à partir des courbes expérimentales I-V (courants-tensions) dans le domaine des tensions de polarisations positives supérieures à  $3 \frac{k_B}{q} T$  ( $V > 3 \frac{k_B}{q} T$ ), soit 0,075 volt à température ambiante

Dans cet intervalle la relation (1) se met sous la forme :

$$I = I_s \exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) \quad (3)$$

L'ajustement linéaire du tracé logarithmique des courbes expérimentales (courant-tension) dans cette région permet ainsi l'obtention des paramètres  $I_s$  et  $n$ .

L'établissement des contacts électriques sur le semi-conducteur engendre une résistance dite de contact dont la valeur dépend de la nature du contact, du type de métal et de sa méthode de conception. Cette résistance électrique vient s'ajouter à celle du semi-conducteur. La résistance série de la diode  $R_s$  est la somme de toutes ces résistances ; elle est introduite en

série avec la diode idéale dans le circuit électrique, et l'expression courant-tension (1) devient dans ce cas.

$$I = I_s \left[ \exp\left(\frac{q(v-RsI)}{nk_B T}\right) - 1 \right] \quad (4)$$

Pour les faibles valeurs de  $R_s$ , le produit  $R_s I$  peut être négligé dans la relation (4), et l'extraction des paramètres  $I_s$  et  $n$  se fait en ignorant cette résistance série. Mais lorsque sa valeur est importante l'ajustement linéaire du tracé logarithmique des courbes I-V n'est plus adapté pour l'extraction de ces paramètres.

Pour les diodes à grande résistance série  $R_s$ , une méthode systématique a été proposée par Norde en 1979, mais cette dernière n'est valable que dans le cas où le facteur d'idéalité est unitaire ( $n=1$ ). D'autres méthodes inspirées de la méthode de Norde ont été développées par la suite, et nous avons choisi une méthode systématique basée sur une fonction auxiliaire du courant  $F(I)$  pour extraire les trois paramètres  $R_s$ ,  $n$ , et  $I_s$  des diodes que nous avons obtenues [1].

### 3) Méthode systématique de détermination de $R_s$ , $I_s$ et $n$

La méthode utilisée pour nos calculs est une variante améliorée de la méthode proposée par Cibilis et Buitrago en 1985 [2]. La méthode a été proposée en 1992 par T.C. Lee, S. Fung, C.D. Belling et H.L. Au [3]. Elle consiste à définir à partir des mesures I-V une fonction auxiliaire  $F(I)$  telle que :

$$F(I) = V(I) - V_a \ln(I) \quad (5)$$

Où  $V_a$  est une tension arbitraire indépendante des tensions de polarisation  $V$ .

Pour  $(V > 3 \frac{k_B T}{q})$  la relation (4) peut se mettre sous cette forme

$$I = I_s \exp\left(\frac{q(v-RsI)}{nk_B T}\right) \quad (6)$$

En remplaçant la valeur de  $V$  tirée de l'équation (6) dans l'expression de  $F(I)$  (5) nous obtenons :

$$F(I) = IR_s + \left[ \left( \frac{nk_B T}{q} \right) - V_a \right] \ln(I) - \left( \frac{nk_B}{q} \right) \ln(I_s) \quad (7)$$

Qui est de la forme :

$$F(I) = aI + b \ln(I) + c \quad (8)$$

Avec :

$$a = R_s \quad (9)$$

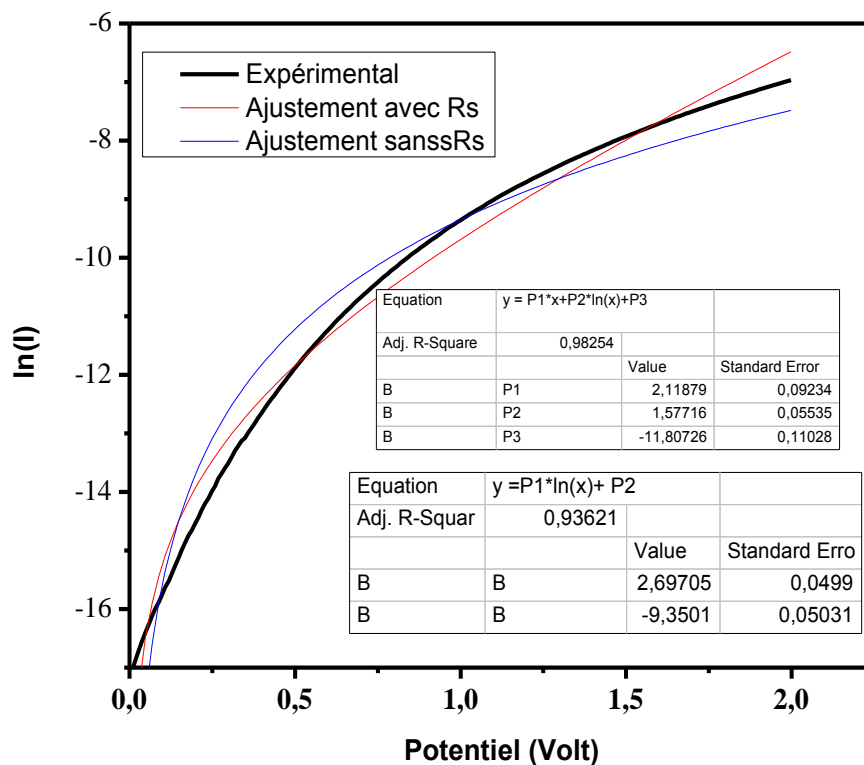
$$b = \left( \frac{nk_B T}{q} \right) - V_a \quad (10)$$

$$c = \frac{nk_B}{q} \ln(I_s) \quad (11)$$

#### 4) Ajustement des courbes I-V

L'ajustement des parties positives des courbes I-V par les deux relations (1) et (4) nous permet de comparer entre les deux modèles :

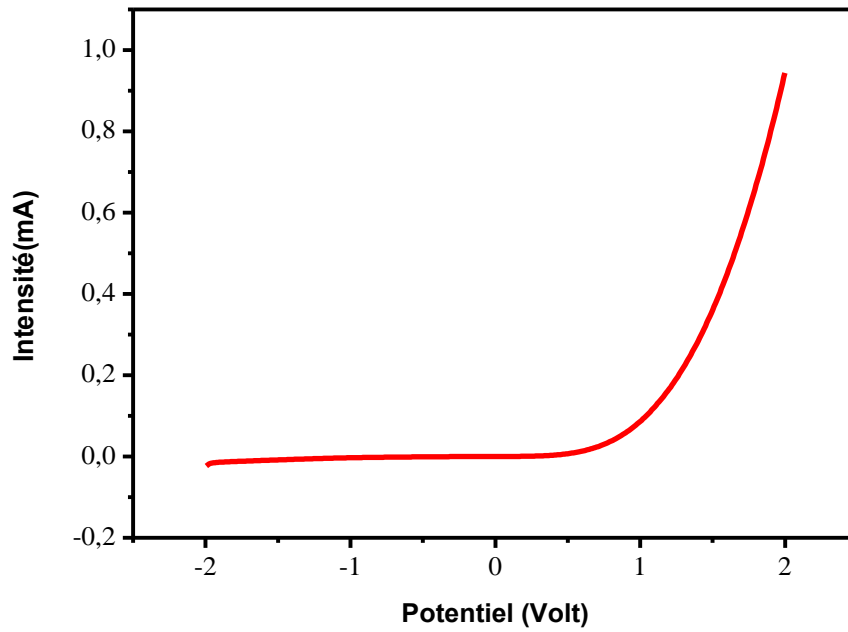
L'ajustement par la relation (1) se fait directement à l'aide d'un logiciel (Origin prolab); la méthode systématique décrite précédemment est utilisée pour faire l'ajustement des courbes expérimentales I-V par la relation (4), en se servant du même logiciel (Originprolab).



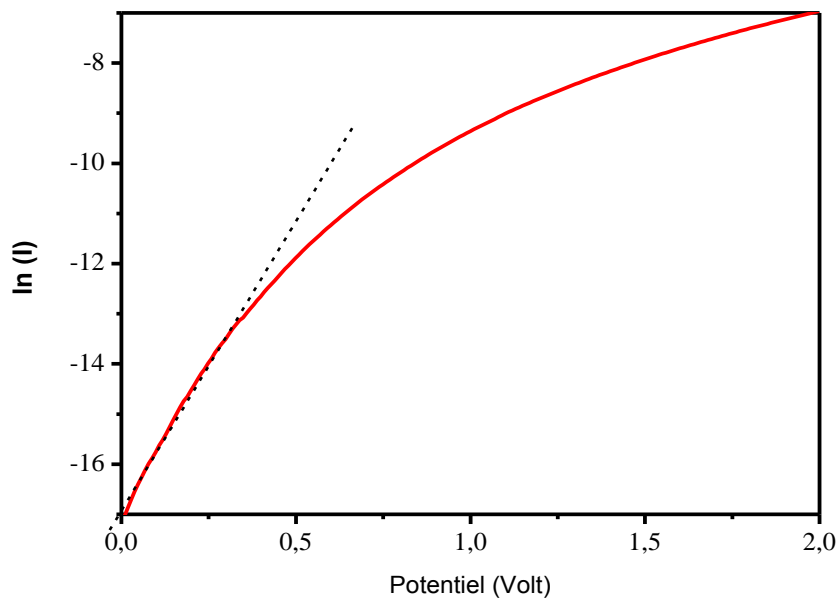
*Figure 1: Courbes I-V expérimentale de ZnO pur, et ses deux courbes d'ajustement.*

### 5) Extraction des paramètres de la diode n-ZnO/p-Si

La courbe du courant en fonction du potentiel (I-V) de la diode n-ZnO/p-Si obtenue lors d'un balayage de la tension électrique entre -2V et +2V est représentée sur la figure (2). La mesure a été effectuée à température ambiante et à l'obscurité.



*Figure2: Mesure I-V de la diode n-ZnO/p-Si*

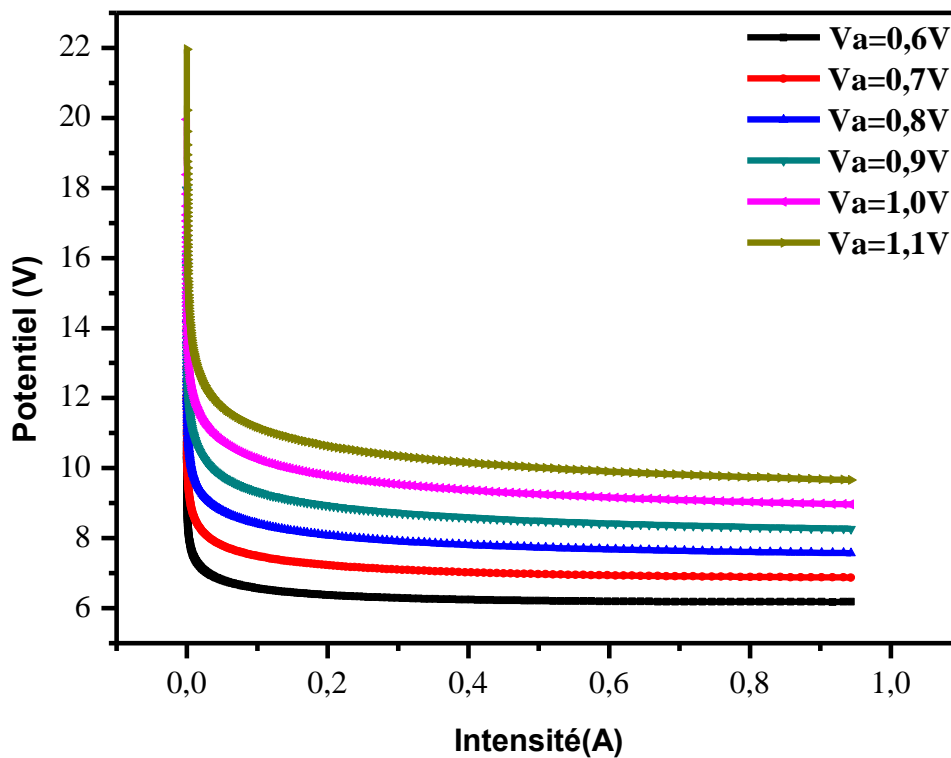


*Figure 3: Tracé  $\text{Ln}(I) = f(V)$  d'un balayage de la diode n-ZnO/p-Si.*

La figure 3 présente la variation de  $V$  en fonction de  $I$  à l'échelle logarithmique des films de ZnO. Cette figure montre la non linéarité de  $\ln I = f(V)$  dont l'origine viendrait de la résistance série de la jonction. L'effet de la résistance série dans notre diode commence à avoir de l'importance sur la caractéristique courant-tension à partir de la valeur de 0,6 V. On construit ensuite les différentes fonctions  $F(I)$  pour  $V_a = 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 0,9 ; 1$  et  $1,1$  Volt tel que :

$$F(I) = V(I) - V_a \ln(I) \quad (12)$$

La figure 4 montre le tracé de  $F(I)$  pour les différentes valeurs de la tension arbitraire  $V_a$ .



**Figure 4:** Tracé de la fonction  $F(I)$  pour différentes valeurs de  $V_a$

Pour extraire les valeurs les plus proches des paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  nous effectuons l'ajustement des différentes fonctions  $F(I)$  par la fonction  $F(I) = aI + b \ln(I) + c$  pour des tensions de polarisation allant de 0,6 à 1,1 Volt, ceci se fait à l'aide du logiciel informatique Origin ProLab, (Figure.5).

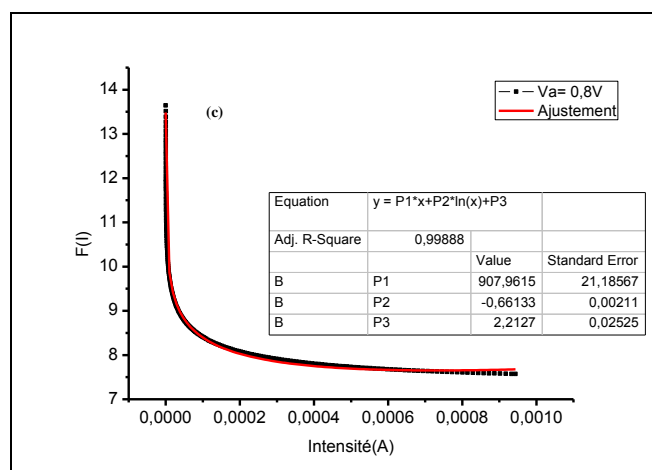
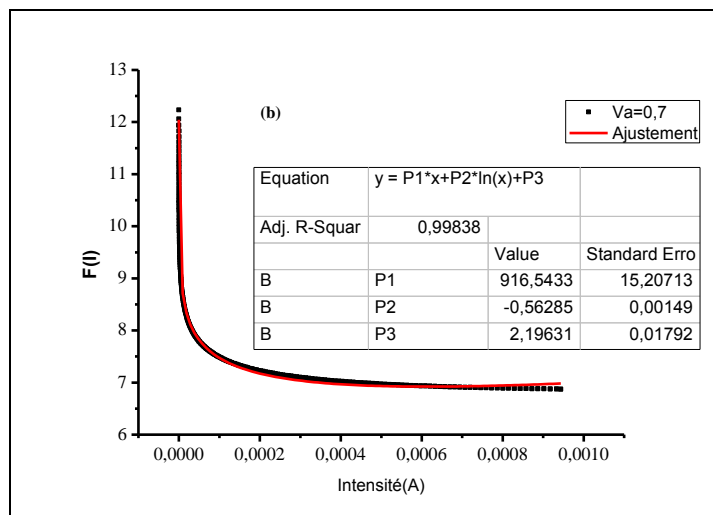
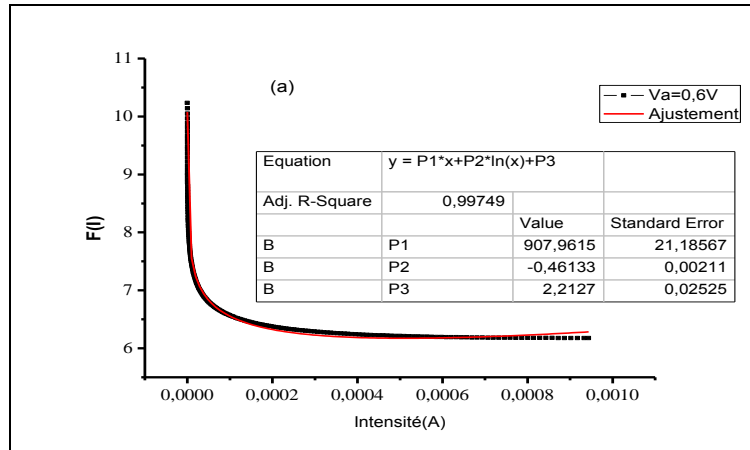


Figure 5. Ajustement de  $F(I)$  pour  $V_a = 0,6$  Volt (a);  $0,7$  Volt (b) et  $0,8$  Volt (c).

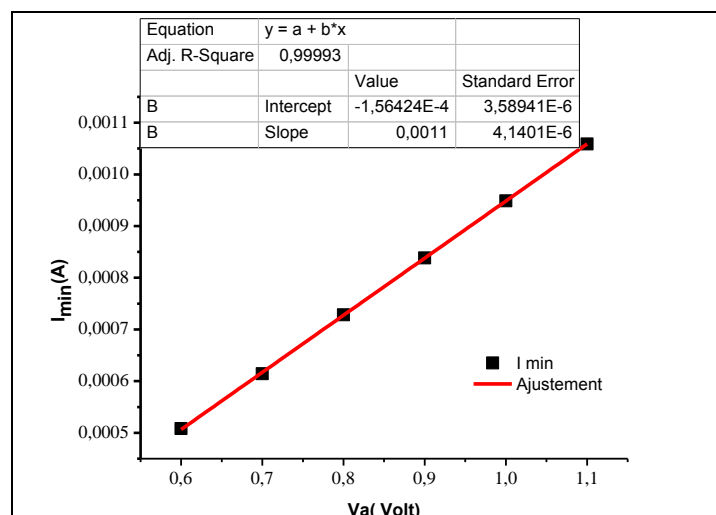
L'équation (8) possède un minimum pour une valeur donnée du courant  $I_{min}$ .

$$\frac{dF(I)}{dI} = 0 \Rightarrow a + \frac{b}{I_{min}} = 0 \quad (13)$$

On construit ensuite le tableau suivant où :  $I_{min} = -b/a$ . L'ajustement linéaire de  $I_{min} = f(V_a)$  nous permet de déterminer la valeur de la résistance série de la jonction  $R_s$  et le facteur d'idéalité  $n$ .

**Tableau1** : Les valeurs des constantes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  déterminées à partir de l'ajustement linéaire de la courbe  $I_{min}$  en fonction de  $V_a$

$V_a$ (Volt)	$a$	$b$	$c$	$I_{min}$ (Ampert)
0,6	907,9615	-0,46133	2,2127	$5,0809 \cdot 10^{-4}$
0,7	916,5433	-0,56285	2,1931	$6,1410 \cdot 10^{-4}$
0,8	907,9615	-0,6613	2,2127	$7,2836 \cdot 10^{-4}$
0,9	907,9615	-0,76133	2,2127	$8,3850 \cdot 10^{-4}$
1,0	907,9615	-0,86133	2,2127	$9,48640 \cdot 10^{-4}$
1,1	907,9615	-0,96133	2,2127	$10,5877 \cdot 10^{-4}$



**Figure 10**: Ajustement de  $I_{min} = f(V_a)$

Le courant de saturation est calculé à partir de la valeur de  $c$ , en utilisant la relation (11)

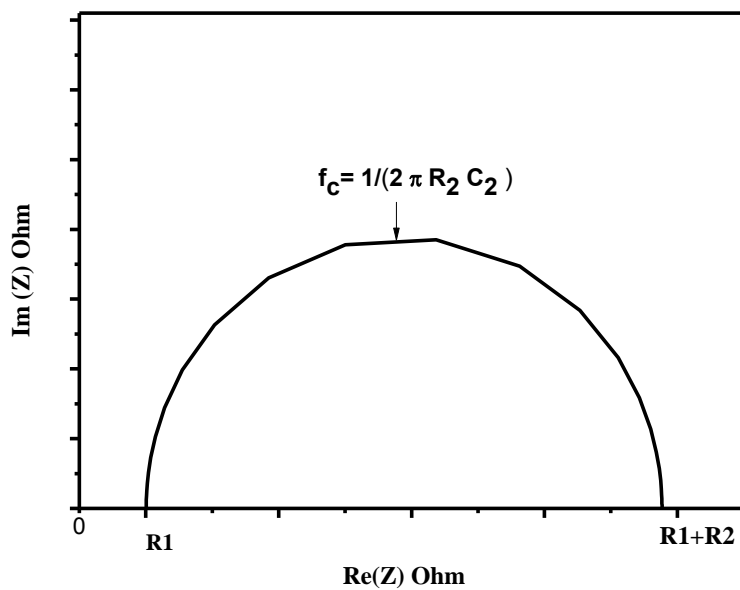
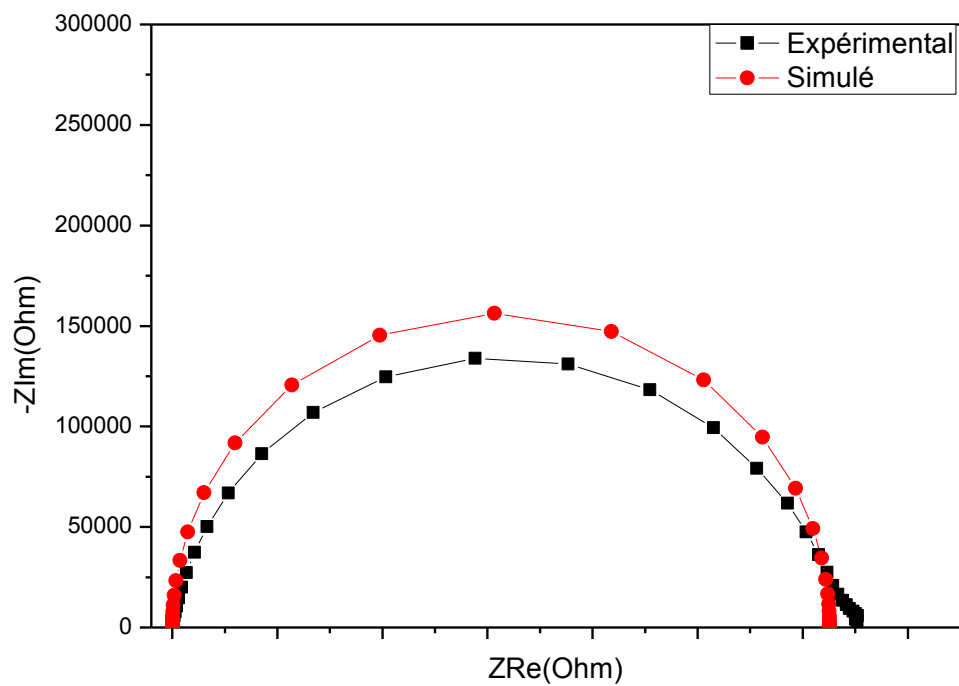
$$c = \frac{nk_B}{q} \text{Ln}(I_s)$$

La barrière de potentiel  $\phi_b$  est déduite à partir de la relation (2):

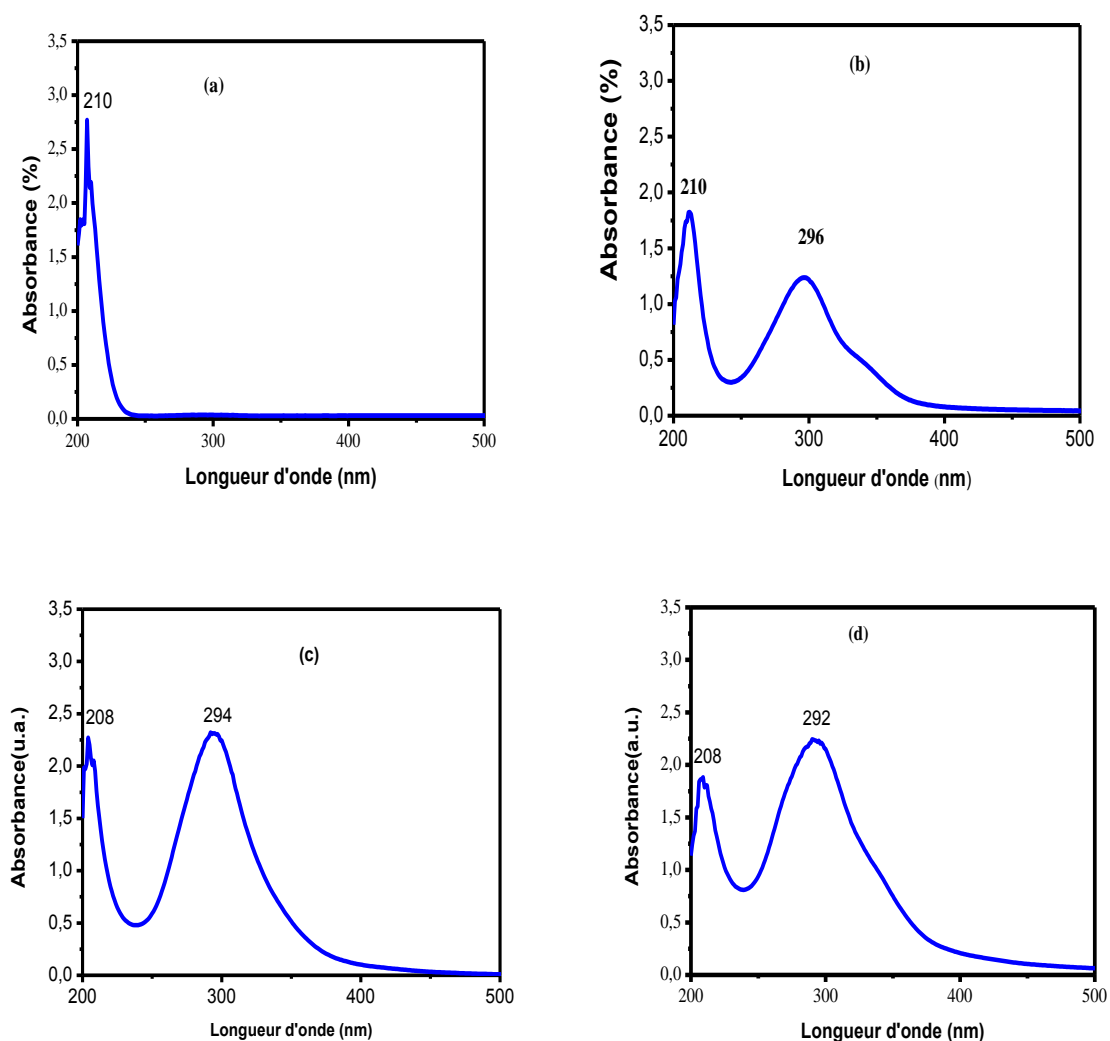
$$I_s = A^* S T^2 e^{-\frac{q\phi_b}{k_B T}}$$

La même méthode et les mêmes étapes ont été suivies pour l'extraction des paramètres de diodes n-ZnO: I/p-Si.

## Annexe 2 : Modélisations des spectres d'impédance

*Figure 11 : Model  $R_1 + C_2 / R_2$* *Figure 12: Modélisation de diagramme de Nyquist par le model  $R_1 + C_2 / R_2$*

## Annexe 3 : Spectres UV-Visible carbones dots



**Figure 13 :** Spectre d'absorption UV-Visible de la solution (NaOH+Fructose) à  $t=0$  min (a) et de la solution des CQDs préparée par la méthode hydrothermal à  $50^{\circ}\text{C}$  pendant : 30 min (b), 60 min (c) et 120 min (d)

## Annexe 4 : Système de la photodégradation



## Annexe 5 : Constantes

Nom	Symbole	Valeur	Unité
Vitesse de la lumière	$c$	$310^8$	$m.s^{-1}$
Permittivité du vide	$\epsilon_0$	$8.854 \times 10^{-12}$	$F.m^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_b$	$1.381 \times 10^{-23}$	$J.K^{-1}$
Constante de Planck	$h$	$6.626 \times 10^{-34}$	$J.s$
Masse de l'électron	$m_0$	$9.110 \times 10^{-31}$	$Kg$
Nombre d'Avogadro	$N$	$6.022 \times 10^{23}$	$mole^{-1}$
Constante de Richardson	$A^*$	32	$A \cdot K^{-2} \cdot cm^{-2}$

## Bibliographie

- [1] H. Norde, Journal of applied physics, 50 (1979) 5052.
- [2] T.C. Lee, S. Fung, C.D. Bellin and H.L. Au. Journal of applied physics, 72 (1992) 4739.
- [3] R. M. Cibilis, R. H. Buitrago, Journal of applied physics, 58 (1985) 1075.

# Synthèse des nanostructures de ZnO par la méthode hydrothermale et leurs applications

## Résumé

Dans cette présente étude, des nanostructures de ZnO sous forme de couche mince et de poudre ont été obtenu par la méthode hydrothermale.

Dans la première partie, l'étude est portée sur l'obtention des couches minces de ZnO. En premier lieu, des films de ZnO ont été déposés sur différents substrats (verre, n-Si, p-Si, Ge, InP et GaAs) et sur les substrats de silicium activés avec le  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{HNO}_3$ . L'activation du substrat nous permet d'avoir des films dense de bonne qualité et des résultats reproductible. Différentes morphologies ont été obtenues sur les différents substrats et avec différents traitements de surface, ce qui indique que la morphologie des films dépende de la nature et du prétraitement de substrat. Les résultats DRX montrent que la structure cristalline des films obtenus est hexagonal de type Wurtzite.

En deuxième lieu, des films de ZnO non dopés et dopés avec l'iode ont été déposés sur un substrat de silicium de type p afin de réaliser des hétérojonctions p-n pour leurs application comme capteur de gaz  $\text{CO}_2$  et photodétecteur. La caractérisation MEB montre que les films obtenus sont composés de deux couches, une couche de nanorode couverte d'une couche de nanofleur. Le dopage avec l'iode a un effet significatif sur la morphologie des films. La structure hexagonal wurtzite des films dopés et non dopés est déterminée par la technique de diffraction des rayons X. Ces résultats montrent que la structure cristalline des films n'est pas altérée par l'incorporation de L'iode. Les propriétés optiques des films sont étudiées par la spectroscopie UV-Visible, des spectres de transmittance des films de ZnO non dopés et dopés déposée sur des substrats de verre ont été mesurés. Les résultats obtenus indiquent que tous les films sont transparents dans le visible. L'énergie de gap a été déterminée à partir de ces spectres.

Des diodes Al/n-ZnO/p-Si/Al et Al/n-ZnO:I/p-Si/Al ont été réalisées afin d'étudier les propriétés électriques de nos films. La caractéristique I(V) est mesurée. La tension de seuil ainsi que les différents paramètres des diodes à savoir; le facteur d'idéalité (n), la résistance série, le courant de saturation et la barrière de potentiel sont déterminés à partir des courbe I(V). Les propriétés électriques sont aussi étudiées par la spectroscopie d'impédance.

La deuxième partie est consacrée aux nanopoudre de ZnO et leurs applications en photocatalyse. Des poudres de ZnO et ZnO/CQDs ont été synthétisés par la méthode hydrothermale. Les différentes caractérisations structurales et morphologiques confirment une interaction entre les nanoparticules de carbone (CQD) et les nanoparticules de ZnO. Les propriétés photocatalytiques de ces matériaux sont étudiées par des tests de la dégradation de la Rhodamine B sous la lumière visible. Les performances photocatalytiques de ZnO sont meilleures en présence des CQDs.

## Synthesis of ZnO nanostructures by hydrothermal method and their applications

### Abstract

In this present study, thin films and powder of ZnO nanostructures were synthesized by hydrothermal method. In the first part, the study focused on obtaining thin films of ZnO. In the first place, ZnO films were deposited onto different substrates (verre, n-Si, p-Si Ge, InP et GaAs) and onto silicon substrates activated with  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{HNO}_3$ . The substrate activation allows us to have dense films of good quality and reproducible results. Different morphologies were obtained on different substrates and with different surface treatments, indicating that the morphology of films depends on the nature and the pretreatment of substrate. The XRD results show that the crystalline structure of the obtained films is hexagonal Wurtzite.

Second, ZnO films non-doped and doped with iodine were deposited on p-Si in order to achieve a heterojunction P-N for their application as  $\text{CO}_2$  gaz sensor and photodetector. SEM characterization indicates that the ZnO films consist of two layers: a layer of nanorods covered with a layer of nanoflowers. Doping with iodine has a significant effect on the morphology of films. The structure hexagonal wurtzite of undoped and doped films is determined by the x-ray diffraction technique. These results indicate that the crystalline phase was not altered by the iodine doping.

The optical properties of the films were studied by UV-Visible spectroscopy; spectra of transmittance spectra of undoped and doped ZnO films deposited on glass substrates were measured. These spectra indicate that all samples are transparent in the visible. Band gap energy was determined from these spectra.

Diodes of types Al/n-ZnO/p-Si/Al and Al/n-ZnO:I/p-Si/Al were fabricated to study the electrical properties of our films. The characteristic I (V) was measured. The voltage turn and the different parameters of the diodes namely the ideality factor (n), the series resistance, the saturation current and the potential barrier were determined from the curves I(V). The electrical properties were also studied by impedance spectroscopy.

The second part is devoted to ZnO nanopowder and their applications in photocatalysis, ZnO and ZnO/CQDs powders were synthesized by hydrothermal method. Different structural and morphological characterizations confirm the interaction between (CQD) carbon nanoparticles and ZnO nanoparticles. The photocatalytic properties of these materials were studied by degradation tests of Rhodamine B under visible light. The photocatalytic performance of ZnO are best in the presence of the CQDs.